

Курский государственный университет

На правах рукописи



Беленьков Роман Николаевич

Исследование параметров нелинейности жидких сред на основе акустических данных

1.3.7 – Акустика

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

д. ф.-м. н., доц.

Е.Б. Постников

Курск – 2025

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Моделирование и исследования термодинамических свойств жидкой среды на основе дифференциальных соотношений и волнового зондирования	12
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
Глава 2. Адиабатический параметр нелинейности	53
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
Глава 3. Параметр нелинейности жидкости при высоких давлениях и построение интегральной кривой “давление–плотность”	76
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
Глава 4. Автоматизированная система измерения скорости звука в жидкостях	113
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

Введение

Актуальность и степень разработанности темы исследования. Активный современный интерес к исследованию свойств существующих и созданию новых материалов при высоких давлениях, включая экстремальные^{1,2}, 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 вещества³. 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 сигналов⁴ 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 импульса⁵, а также нелинейных волн слабой интенсивности, особая перспективность которых обсуждается в контексте современной медицинской диагностики⁶. 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

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

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

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

⁴ 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.

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

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

распространение нелинейных волн, и в значительной степени зависит от термодинамического состояния среды. Для его определения разработан ряд подходов⁷, 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 актуальное направление современных исследований в области физики жидкого состояния⁸, 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)⁹ (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 ос-

⁷ M.F. Hamilton M.F. *Nonlinear Acoustics*. Springer, 2024

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

⁹ 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.

нове 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 жидкостей¹⁰, 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.
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 пара-

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

метрами 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 ани-

оном 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[®], обработка экспериментальных данных проводилась при помощи MATLAB[®].

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.

Глава 1

Моделирование и исследования термодинамических свойств жидкой среды на основе дифференциальных соотношений и волнового зондирования

1.1. Введение

Термодинамика как таковая может рассматриваться в отвлечении от ее молекулярного и статистико-физического обоснования как дисциплина, базирующаяся на макроскопическом эксперименте, т.е. измерениях таких термодинамических величин как плотность, давление, температура, а также изучении тепловых и акустических процессов, приводящих к их изменению, и самосогласованной математической структуре, описывающей взаимосвязи между этими физическими величинами и их производными. Важно отметить, что эти взаимосвязи для ситуации общего положения (т.е. за исключением, например, таких предельных случаев как идеальный газ) являются существенно нелинейными.

Таким образом, данный подход к физической термодинамике может рассматриваться в рамках методов теории динамических систем. Несмотря на то, что первые фундаментальные подходы к построению соответствующего математического аппарата были заложены достаточно давно, в частности в работе Каратеодори “Исследования оснований термодинамики” [1], результаты, содержащие продуктивное использование данной аналогии в отношении систем с нетривиальными уравнениями состояния реальных сред, относятся к работам последних десятилетий и даже лет.

В частности, можно отметить использование методов механики Гамильтона-Якоби для консервативных динамических систем для наглядной интер-

претации уравнений состояния и термодинамических равенств, связывающих производные термодинамических величин [2], на основе которых были построены аналогии между поведением механической динамической системы в гамильтоновом и лагранжевом представлениях и уравнением Ван дер Ваальса [3, 4], а также идеи аналитической термодинамики [5], обобщающие ситуацию на случай сильной нелинейности, сосуществующей с дисперсией и диссипацией.

Вместе с тем, определение количественных зависимостей для реальных жидкостей не может быть дано в рамках полностью аксиоматического математического подхода так как определение конкретных количественных функций отклика термодинамических функций на изменения термодинамических параметров, таких как давление и температура, требует проведения физических экспериментов. Среди подобных экспериментов одним из наиболее результативных подходов является акустическое зондирование ультразвуковыми импульсами, так как распространение звуковых волн связано как с деформацией среды, так и с функциями, задающими ее отклик на тепловые процессы. Таким образом, термодинамические исследования тесно связаны с теорией колебаний и волн. При этом помимо классических методов задач, связанных с приближением линейной акустики, современные задачи исследования термодинамики веществ в экстремальных состояниях обращаются к теории нелинейных, вплоть до ударных, волн [6, 7, 8]. Одновременно с данными теоретическими вопросами, ставятся задачи практической радиофизики, посвященные разработке электронных устройств, обеспечивающих проведение соответствующих экспериментов.

Содержание данной главы представляет обзор, вводящий основные объекты исследования и математически выраженные соотношения между ними, которые будут использованы в основной части работы (они не являются исчерпывающими, часть известных полезных математико-термодинамических соотношений будет приводиться в последующих главах, где они используются, чтобы обеспечить связность текста без необходимости возвращаться к первой главе), а также экспериментальные методы и принципы построения аппарат-

ной радиофизической части устройств, используемых для получения данных о свойствах жидкостей, подлежащих исследованию в рамках поставленной совокупности задач.

1.2. Изопроизводные плотности и уравнения состояния

1.2.1. Производные термодинамические величины и нахождение плотности как решение задачи Коши

В качестве термодинамической переменной (переменной состояния), которая определяет конкретно взятое локальное равновесное состояние среды, выберем плотность среды (или же обратную к ней величину – удельный объем $V = 1/\rho$), которая будет определяться как функция независимых переменных – температуры и давления $\rho = \rho(P, T)$. В рамках описанного выше подхода необходимо ввести величины, определяющие локальные по отношению к этой паре аргументов изменения.

С точки зрения практической физической реализации, производить изменение плотности при изменении давления квазистатически, то есть при достаточно медленном переходе термодинамической системы между начальным и конечными состояниями, при котором в каждый момент времени система находится в состоянии термодинамического равновесия, удобно двумя способами. При первом из них температура поддерживается термостатом и производится сжатие объема, наполненного жидкостью, внешним давлением, что приводит к простейшей экспериментальной процедуре изменения отклика по измерению изменения объема экспериментальной ячейки. Второй способ учитывает то, что при распространении звуковой волны происходят одновременные изменения плотности и давления в среде, сопровождаемые распространением волны. Данный процесс является адиабатическим (кроме того, повышение интенсивности воздействия на среду может вести к возникновению уже неравновесной ударной волны, что переставляет собой специальный случай, который будет

обсужден ниже отдельно).

Соответствующие производные величины, характеризующие одну из локальных касательных к геометрической поверхности многообразия, задающего термодинамическое состояние – изотермическая κ_T и адиабатическая κ_S сжимаемости:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T \quad (1.1)$$

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_S, \quad (1.2)$$

где для полноты изложения учтен переход от удельного объема V к удельной плотности ρ с использованием соотношения $\rho V = 1$; адиабатическая сжимаемость непосредственно связана с плотностью и термодинамической скоростью звука (для волны малой амплитуды в бездисперсной среде) как

$$\kappa_S = \frac{1}{\rho c^2}. \quad (1.3)$$

При этом следует отметить, что величины (1.1) и (1.2) не являются независимыми, их взаимосвязь обеспечивается дифференциальными соотношениями термодинамики [9] и имеет вид

$$\kappa_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{1}{c^2} + \frac{T \alpha_P^2}{C_P} \right) = \kappa_S + \frac{T \alpha_P^2}{\rho C_P}, \quad (1.4)$$

где C_p – изобарная теплоемкость, а

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \quad (1.5)$$

является изобарным коэффициентом теплового расширения, характеризующим относительное изменение объема жидкости при увеличении её температуры на 1 K при постоянном давлении.

Более того, можно сформулировать соотношения между использованными выше термодинамическими величинами в форме

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = -\frac{T}{\rho} \left[\alpha_p^2 + \left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T} \right)_P \right], \quad (1.6)$$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = \frac{T \alpha_p^2}{C_p} + \frac{1}{c^2}. \quad (1.7)$$

Уравнения (1.6)–(1.7) можно рассматривать как систему связанных дифференциальных уравнений в частных производных (одно из которых, а именно уравнение (1.7), является неоднородным, когда в него включается экспериментально измеренная скорость звука при наборе высоких давлений), для которой можно поставить задачу Коши о нахождении функции $\rho(P, T)$ путем их интегрирования при заданных начальных условиях при нормальном атмосферном давлении: $\rho_0 = \rho(T, P_0)$, $C_{p0} = C_p(T, P_0)$. Впервые такой метод был предложен в работе [10] с использованием прямого конечно-разностного численного интегрирования и усовершенствован Дэвисом и Гордоном [11] с использованием дифференциальных соотношений Максвелла

$$\left(\frac{\partial \alpha_P}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \kappa_T}{\partial T}\right)_P.$$

Дальнейшее развитие он получил с использованием неявной схемы, представляющей давление как функцию скорости звука [12] и с использованием прямой аппроксимации куба скорости звука как слабонелинейной функции давления с использованием метода интегрирования Хойна [13].

1.2.2. Изотермические уравнения состояния как следствие регулярности изотермической производной

Рассмотрим первый – изотермический – подход, являющийся и исторически первым с точки зрения построения уравнений состояния.

Одним из первых уравнений состояния жидкости является уравнение Тейта, впервые представленное в работе [14] и использовавшееся для предсказания результатов по сжимаемости пресной и морской воды при различных давлениях. Первоначальная версия уравнения записывалась для конечной сжимаемости, непосредственно определяемой в эксперименте по изменению объема сосуда, содержащего жидкость, в следующем виде:

$$\frac{V - V_0}{PV_0} = \frac{A}{\Pi + P}, \quad (1.8)$$

где A , B – параметры, которые требовалось определить эмпирическим путем, V , V_0 – объемы жидкости при давлениях P и P_0 соответственно.

Впоследствии Тамманн модифицировал [15] исходное уравнение Тейта (1.8), приведя его к виду, оперирующему бесконечно малыми изменениями давления и объема. Уравнение Тейта-Таммана было получено путем замены средней сжимаемости соответствующим дифференциальным коэффициентом:

$$-\frac{\partial V}{\partial P} = \frac{A}{B + P}, \quad (1.9)$$

где A , B – некоторые параметры, требующие экспериментального определения. Проинтегрировав уравнение (1.9) можно получить:

$$V = V_0 - A \ln \left(1 + \frac{1}{B + P_0} (P - P_0) \right) \quad (1.10)$$

В такой форме, также называемой в литературе уравнением Тейта (1.10), данное изотермическое уравнение состояния стало общепринятым для представления экспериментальных данных о плотности жидкостей и жидких смесей при высоком давлении [16].

Можно отметить, что формально уравнение (1.10) является однопараметрическим, так как один из коэффициентов можно выразить через изотермическую сжимаемость и плотность при начальном давлении P_0 [17, 18], которые могут быть определены при нормальных условиях независимо, используя равенство (1.4) без привлечения данных при высоких давлениях.

В самом деле, записав выражение (1.9) для $P = P_0$

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T, P=P_0} = \frac{A}{B + P_0}, \quad (1.11)$$

и используя определение изотермической сжимаемости (1.1) можно получить выражение для связи параметров A и B :

$$V_0 \kappa_T^0 / A = 1 / (B + P_0). \quad (1.12)$$

Выполнив подстановку в (1.10) получаем однопараметрическое уравнение Тейта

относительно параметра A :

$$V = V_0 - A \ln \left(1 + \frac{V_0 \kappa_T^0}{A} (P - P_0) \right). \quad (1.13)$$

Если переопределить параметр A путем введения параметра $k = V_0/A$, то выражение (1.13) можно привести к следующему виду:

$$V = V_0 \left(1 - \frac{1}{k} \ln [1 + k \kappa_T^0 (P - P_0)] \right). \quad (1.14)$$

Другим часто используемым изотермическим уравнением состояния жидкости [17, 18] является уравнение Мурнагана [19]. Соответствующий подход базируется на обобщении закона Гука на случай конечных деформаций, при которых упругие константы (для сжатия изотропной среды, в качестве которой можно рассматривать жидкость, что и было сделано Мурнаганом, мотивированным анализом данных Бриджмена по сжатию органических жидкостей до 10^5 атм.) уже не могут рассматриваться как постоянные. Соответственно, в отличие от “стандартного для термодинамики” подхода, оперирующего уравнением состояния, связывающего давление и плотность (или удельный объем), подход Мурнагана базируется на дифференциальной теории, в которой рассматривается изменение энергии при переходе из любого положения среды в бесконечно малое близкое положение, и работает с производными свойствами (упругими коэффициентами, характеризующими вещество, а не деформацию), обобщая теорию упругости, развитую для изотропных твердых тел. Такой подход позволил учесть ситуации, когда среда до деформации уже находилась в деформированном состоянии и учесть зависимость константы упругости от приращения напряжения (в том числе и от начального напряжения). Рассмотрев принцип сохранения массы в сочетании с законом Гука для бесконечно малых изменений напряжения, Мурнаган получил соотношение для объемного модуля упругости в виде линейной зависимости от величины приложенного давления

$$K(P) = K_0 + K'_0(P - P_0), \quad (1.15)$$

где K_0 представляет собой объемный модуль упругости при давлении $P = P_0$, которое не обязано (хотя и может) совпадать с нормальным атмосферным давлением (или быть принято нулевым).

В явной дифференциальной форме

$$K_0 = -V_0 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T, P=P_0},$$

а поправочный множитель K'_0 соответствует изотермической производной модуля упругости по давлению при $P = P_0$:

$$K'_0 = \left(\frac{\partial K}{\partial P} \right)_{T, P=P_0}.$$

Интегрируя с использованием этих обозначений выражение (1.15), легко получить изотермическое уравнение состояния (уравнение Мурнагана) в виде:

$$\left(\frac{V}{V_0} \right) = \left(1 + \frac{K'_0}{K_0} (P - P_0) \right)^{-\frac{1}{K'_0}} \quad (1.16)$$

Как и уравнение Тейта, уравнение Мурнагана является однопараметрическим и также используется для представления волюметрических данных для сжатых жидкостей [17, 18], особенно при сильных сжатиях, когда их свойства близки к свойствам изотропных твердых тел, см. обсуждение в работе [20].

При этом следует отметить, что оба рассмотренных уравнения объединяет одна проблема, существенная как с теоретической, так и с практической точек зрения – наличие феноменологического параметра, для которого к настоящему времени не предложено надежных методов предсказательного расчета, базирующихся на обоснованных физических предпосылках. Кроме того, следует заметить, что параметр уравнения Мурнагана, приводящий к аккуратной регрессии данных по плотности жидкостей при давлении в несколько сотен мегапаскаль, не дает адекватной аппроксимации при низких давлениях; при этом расхождение не только количественное, но и качественное, с точки зрения функциональной зависимости [20].

Однако в настоящее время развит альтернативный подход, приводящий к изотермическому уравнению состояния для плотности, сходному по форме с уравнением Тейта (логарифмическая зависимость от давления), но выведенному исходя из связи теории флуктуаций и дифференциальных соотношений термодинамики [21, 22] – FT-EoS (Fluctuation Theory-based Equation of State).

Прежде всего следует отметить, что стохастические флуктуации термодинамических величин вокруг их положения равновесия тесно связаны с дифференциальными соотношениями термодинамики [23]. В частности, для объема и давления выполняются равенства

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = -k_B T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \equiv V \kappa_T k_B T \quad (1.17)$$

и

$$\langle (\Delta P)^2 \rangle = -k_B T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \equiv k_B T \frac{\rho}{\kappa_S}, \quad (1.18)$$

соответственно (k_B – постоянная Больцмана).

Таким образом видно, что удельный объем (или плотность) при изменении давления можно получить также путем интегрирования флуктуаций термодинамических величин по изотермическому или адиабатическому пути при условии знания соответствующей стохастической величины как функции самого объема (плотности) или давления.

В частности, естественным физическим допущением является то, что в достаточно широком интервале параметров состояния величина локальных флуктуаций объема (плотности) жидкости в основном определяется самой величиной объема (плотности) (фактически, возможность для пространственных флуктуаций молекулы определяются доступным ей свободным объемом, который, в свою очередь, определяется соотношением между количеством вещества в выделенном объеме и фактической плотностью среды).

При этом многочисленные эмпирические данные свидетельствуют о том, что такая зависимость является весьма простой для обратного отношения величин флуктуаций объема $\langle (\Delta V)^2 \rangle$ в жидкости и модельном идеальном газе

с той же молярной массой и одинаковыми термодинамическими условиями с жидкостью: она имеет экспоненциальный характер

$$\nu(\rho) = \exp(k\rho - b), \quad (1.19)$$

где k и b – почти постоянные параметры, а сам параметр приведенных флуктуаций плотности

$$\nu = \frac{M}{RT} \frac{1}{\rho\kappa_T} \equiv \frac{Mc^2}{\gamma RT}, \quad (1.20)$$

где M – молярная масса, R – универсальная газовая постоянная. Уравнение (1.20) связывает также флуктуационные, волюметрические, акустические (скорость звука c) и тепловые (отношение теплоемкостей $\gamma = C_p/C_V$) величины.

Интегрирование (1.17) с учетом экспоненциальной зависимости приведенной обратной флуктуации удельного объема (плотности) от самой плотности непосредственно приводит к изотермическому уравнению состояния FT-EoS

$$\rho = \rho_0 + \frac{1}{k} \log [k\rho_0\kappa_T^0(P - P_0) + 1], \quad (1.21)$$

где ρ_0 и κ_T^0 – плотность и изотермическая сжимаемость при $P = P_0$. В силу того, что приведенные флуктуации вдали от критической точки, будучи функциями только от плотности, независимы от термодинамического пути (изотермического или изобарного), коэффициент k определяется при нормальном атмосферном давлении P_0 либо по результатам аппроксимации $\nu(\rho_0(T)) = \exp(k\rho(T) - b)$ методом наименьших квадратов, либо с помощью параметрического дифференцирования для заданных термодинамических величин как функций от температуры:

$$k = -\frac{d}{d\rho_0} \log(T\rho_0\kappa_T^0). \quad (1.22)$$

Уравнение (1.21) обладает высокой предсказательной способностью для давлений порядка 100 – 150 МПа, позволяя рассчитывать плотности как молекулярных жидкостей (как неполярных, так и полярных) и их смесей, так и ионных жидкостей со средним абсолютным отклонением от экспериментальных данных, сравнимым с неопределенностью экспериментального измерения

плотности при таких условиях. Однако, при более высоких давлениях начинает накапливаться существенное расхождение предсказанных величин с физически измеримыми, что, как показано в работе [24], обусловлено пренебрежением нелинейными членами изменения плотности в функции отклика по давлению, ведущего к соотношению (1.19) как результату линеаризации дифференциальной системы. В работе [20] был предложен вариант “сшивки” значений, определяемых FT-EoS при низких давлениях и уравнением Мурнагана – при высоких. Однако метод базировался на довольно оценочном выборе граничного значения плотности. Таким образом, задача построения полностью последовательной процедуры построения изотермического уравнения состояния и нахождения его коэффициентов на основе математического подхода, переносящего в область термодинамики подходы теории динамических систем и стохастической радиофизики в известной научной литературе решена не была.

Что касается локальных флуктуаций давления в жидкости (1.18), то, как показано в работе [24] для широкого набора жидких углеводородов и их смесей, они также могут рассматриваться как функция плотности, будучи записанными в приведенном виде как отношение действительной величины флуктуаций давления $\langle(\Delta P)^2\rangle$ к величине квадрата давления в гипотетической среде, обладающей свойствами идеального газа при той же плотности, которую имеет рассматриваемая жидкость ($P_{ig} = \rho RT/M$)

$$\nu_s \equiv \frac{\langle(\Delta P)^2\rangle}{P_{ig}^2} = \frac{M}{R} \frac{1}{T \rho \kappa_s} \equiv \frac{M c^2}{R T}. \quad (1.23)$$

Однако, в отличие от флуктуаций плотности, соответствующая зависимость имеет степенной вид

$$\nu_s \equiv \frac{M c^2}{R T} = \Lambda \rho^\lambda, \quad (1.24)$$

где M/R , Λ , λ – константы. Из выражения (1.24) параметр λ определяется посредством линейной регрессии $\ln \nu_s = \ln \Lambda + \lambda \ln \rho$ вдоль изобары нормального атмосферного давления, на основании чего можно вывести предсказательное

выражение для скорости звука

$$c(P) = c(P_0) \left[1 + \frac{3}{2} \lambda \kappa_T^0 (P - P_0) \right]^{1/3}, \quad (1.25)$$

которое показало достаточную точность (расхождение с экспериментальными данными не выше 2% в интервале давлений до 200 МПа) как для молекулярных, так и для ионных жидкостей.

Наконец, в данном контексте модель зависимости сжимаемости (изотермической или адиабатической) исключительно от плотности открывает перспективы для установления взаимосвязи между микроскопической картиной движения отдельных частиц (молекул) жидкости, движение которых комбинирует высокочастотные осцилляции (СВЧ-диапазона) с трансляционными скачками в новое положение равновесия, и дифференциальными соотношениями макроскопической термодинамики. Такое рассмотрение соответствует модели жидкости Френкеля [25]. При этом колебательный вклад наиболее четко проявляется в поведении теплоемкости жидкостей, более близкой к теплоемкости изотропного твердого тела, чем к теплоемкости газа.

Работы в данной области ограничивались возможностями экспериментального оборудования и вычислительного эксперимента и приобрели новую актуальность в связи с современной возможностью верификации теоретических положений только в последние годы, начиная со статьи “Фононная теория термодинамики жидкости” [26]. Суть этой теории заключается в наличии коллективных возбуждений в плотной жидкой среде, которые могут быть описаны фононным спектром с распределением относительно частот

$$g(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \left[\frac{1}{c_1^3 + \frac{2}{c_t^3}} \right] \equiv \frac{9N\omega^2}{\omega_D^3} \quad (\omega \leq \omega_D) \quad (1.26)$$

$$g(\omega) = 0 \quad (\omega \geq \omega_D), \quad (1.27)$$

где c – обычная для жидкости продольная скорость звука, c_t – скорость поперечных волн, которые в жидкости затухают на характерных межмолекулярных расстояниях (сопоставимых с характерной длиной, заданной флуктуаци-

ями давления и плотности), N – число частиц, ω_D – дебаевская частота. В изотропном приближении ($ck = \omega_k$), при уменьшении плотности по сравнению с кристаллическим состоянием количество мод в спектре выпадает (дебаевская длина волны $k_D \sim V^{-1/3}$) и для простых жидкостей молярная изохорная теплоемкость уменьшается от закона Дюлонга-Пти $c_v = 3R$ до $2R$. Данная картина получила количественное подтверждение на основе как экспериментов с теплоемкостью простых жидкостей, так и по результатам моделирования методами молекулярной динамики [27]. Однако основной фокус соответствующих работ был на теплофизических исследованиях.

В отношении же уравнений состояния как отклика плотности на изменение давления, вопрос о детальной взаимосвязи термодинамики, макроскопических волновых процессов и микроскопических частотных характеристик требует дальнейшей разработки, хотя можно отметить, что первые идеи подобного подхода относятся к работе Слэтера [28], который связал частотную характеристику теплоемкости, выраженную через изотермическую сжимаемость как функцию плотности с изотермическим уравнением состояния, полученным интегрированием сжимаемости в приближении квадратичного полинома по изменению объема и работу Ландау и Станюковича [29], в которой было аргументировано рассмотрение сильных деформаций жидкой среды при взрывном сжатии как следствие поведения частотного спектра, аналогичного поведению твердых тел (соответствующая теория известна в настоящее время и как теория Слэтера-Ландау). Для жидкостей как таковых подобная картина впервые обсуждалась Рао в отношении адиабатической сжимаемости [30], однако не получила дальнейшего количественного развития в связи ограниченностью экспериментальных возможностей для прямой регистрации межмолекулярных колебаний и флуктуаций. Таковую возможность предоставляет фемтосекундная оптическая гетеродинная спектроскопия эффекта Рамана-Керра [31], работающая в низкочастотном диапазоне, соответствующем волновым числам в интервале $(0 - 200) \text{ см}^{-1}$. Вследствие этого в современных условиях данная задача

становится доступной для количественного анализа и актуальной.

1.3. Нелинейно-волновые эффекты в контексте задач зондирования сплошных сред

1.3.1. Уравнения линейных и нелинейных акустических волн, связь их решений с изменением плотности жидкости

Акустическими (звуковыми) волнами в сжимаемой жидкости называются колебательные движения, которые представляют собой попеременные сжатия и разрежения в пространстве среды. Уравнения распространения звуковых волн базируются на четырех основных уравнениях: непрерывности, движения, сохранения энергии и термодинамического состояния.

Уравнение непрерывности представляет собой закон сохранения массы жидкости в элементарном объеме: скорость потока массы из контрольной поверхности равна скорости уменьшения массы внутри контрольного объема, ограниченного этой поверхностью, по времени. Запись в индексной форме представляется следующим образом:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i) = 0, \quad (1.28)$$

где ρ – плотность жидкости, u_i – компоненты вектора скорости частиц жидкости, такие что $u_1 = u_x, u_2 = u_y, u_3 = u_z$. Координаты $x_1 = x, x_2 = y, x_3 = z$. При этом здесь и далее используется соглашение о суммировании по повторяющимся индексам.

Уравнение движения формулируется применительно к так называемым частицам жидкости. Под частицей жидкости понимается достаточно малый объем в сравнении с объемом тела, но большой в сравнении с межмолекулярными расстояниями. Уравнение движения вязкой ньютоновской жидкости записывается

в виде:

$$\rho \left(\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) = -\frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\eta \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\left(\zeta - \frac{2}{3}\eta \right) \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right), \quad (1.29)$$

где η – коэффициент динамической вязкости (сдвиговая вязкость), ζ – коэффициент объемной вязкости (“вторая” вязкость). Динамическая вязкость представляет собой отношение напряжения сдвига, возникающего при движении слоев жидкости относительно друг друга, к скорости деформации (скорость, с которой слои движутся друг относительно друга). Динамическая вязкость является мерой сопротивления течению или деформируемости жидкости. Объемная вязкость имеет тот же порядок величин что и динамическая, но проявляется только в процессах, которые сопровождаются изменением плотности жидкости.

Закон сохранения энергии, применительно к жидкости, гласит, что чистая скорость увеличения полной энергии в контрольном объеме равна скорости, с которой тепло поступает в контрольный объем, плюс скорость производства внутреннего тепла, минус скорость, с которой жидкость в контрольном объеме работает над своим окружением. В общем виде уравнение записывается следующим образом:

$$\rho C_V \left(\frac{\partial T}{\partial t} + u_i \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) = \rho \frac{C_V(\gamma - 1)}{\alpha_P} \frac{\partial u_i}{\partial x_i} + \frac{\partial q_i}{\partial x_i} - \Phi - q' = 0, \quad (1.30)$$

где $\gamma = C_P/C_V$ – показатель адиабаты, q_i – вектор, представляющий скорость теплового потока за счет проводимости и излучения, Φ – функция вязкой диссипации, q' – скорость внутреннего производства тепла на единицу объема.

Уравнение состояния представляет собой термодинамическое соотношение, связывающее переменные состояния жидкости. Чаще всего используется связь давления и плотности при постоянной энтропии

$$P = P(\rho, s) \quad (1.31)$$

Приближенную форму этого уравнения можно получить путем разложения (1.31) в ряд Тейлора:

$$P = P_0 + \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{S, \rho=\rho_0} (\rho - \rho_0) + \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2} \right)_{S, \rho=\rho_0} \frac{(\rho - \rho_0)^2}{2!} + \left(\frac{\partial^3 P}{\partial \rho^3} \right)_{S, \rho=\rho_0} \frac{(\rho - \rho_0)^3}{3!} + \dots, \quad (1.32)$$

где вводятся обозначения

$$A = \rho_0 \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{S, \rho=\rho_0} = \rho_0 c_0^2, \quad B = \rho_0^2 \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2} \right)_{S, \rho=\rho_0}, \quad C = \rho_0^3 \left(\frac{\partial^3 P}{\partial \rho^3} \right)_{S, \rho=\rho_0},$$

что позволяет записать уравнение состояния в виде:

$$P - P_0 = A \left[\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \right] + \frac{B}{2} \left[\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \right]^2. \quad (1.33)$$

Вклад величины C настолько мал в сравнении с величинами B и A , что им, как правило, пренебрегают. Здесь ρ_0 и P_0 – равновесные (невозмущенные) плотность и давление, c_0 – скорость звука малой амплитуды (термодинамическая (адиабатическая) скорость звука).

Величина, равная отношению величин коэффициентов разложения B/A , получила название адиабатического параметра нелинейности или параметра нелинейности Байера [32]

$$\frac{B}{A} = \frac{\rho_0}{c_0^2} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2} \right)_{S, \rho=\rho_0} = 2\rho_0 c_0 \left(\frac{\partial c}{\partial P} \right)_{0, S}. \quad (1.34)$$

Параметр нелинейности B/A наиболее чувствителен к изменениям состояния среды, за счет чего находит свое применение в широком спектре областей. Например для определения степени повреждения материалов и микроструктурных изменений [33, 34, 35], в биомедицинских применениях [36, 37, 7], в разработке параметрических решеток для подводной гидролокационной визуализации [38].

Следует отметить, что непосредственное применение формулы (1.34) затрудняется тем, что энтропия не является непосредственно измеримой термодинамической величиной. В силу этого, более практичным является представление (1.34) через изобарную и изотермическую производные скорости звука,

используя стандартные соотношения между термодинамическими производными:

$$\frac{B}{A} = 2\rho_0 c_0 \left(\frac{\partial c}{\partial P} \right)_{0,T} + \frac{2c_0 T \alpha_P}{C_P} \left(\frac{\partial c}{\partial T} \right)_{0,P} = \left(\frac{B}{A} \right)' + \left(\frac{B}{A} \right)'' . \quad (1.35)$$

Такое разбиение по частными производным мотивировало один из классических подходов к теоретическому определению величины B/A – модели Номото [39], основыванной на допущениях

$$\left(\frac{\partial c}{\partial T} \right)_P = \frac{3c}{2\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P , \quad (1.36)$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial P} \right)_T = \frac{3c}{2\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T , \quad (1.37)$$

которые следуют из так называемого правила Рао

$$\frac{M}{\rho} c^{1/3} = R_w , \quad (1.38)$$

где M – молярная масса, а R_w – специфическая для вещества константа (молекулярная скорость звука), которая может быть рассчитана с приемлемой точностью по методу групповых вкладов по межатомным химическим связям или субмолекулярным химическим группам, либо непосредственно, либо через сжимаемость жидкости [40, 41, 42, 43].

Однако данная модель приводит к постоянному значению

$$\frac{B}{A} = 6 , \quad (1.39)$$

что не выполняется для большинства жидкостей (за исключением воды, имеющей близкий по величине слабо меняющийся параметр нелинейности [44]; следует отметить, что для воды величина R_w действительно слабо зависит как от давления, так и от температуры [45]).

Количественное и качественное отличие результата Номото от экспериментально наблюдаемой ситуации для подавляющего большинства молекулярных и ионных жидкостей можно связать прежде всего с невыполнением условия независимости параметра Рао R_w от выбора термодинамического пути (изобарного

или изотермического), что обсуждалось еще в контексте исследования зависимости скорости звука как таковой от плотности вдоль изотерм и вдоль изобар [46, 47].

Для вывода уравнений распространения звуковых волн используется метод возмущений, который основывается на следующей процедуре. Зависимые переменные в уравнениях представляются суммой их равновесных значений (нулевой порядок) и компонент их вариаций первого, второго и т.д. порядков, например $\rho = \rho_{(0)} + \rho_{(1)} + \rho_{(2)} + \dots$ или $T = T_{(0)} + T_{(1)} + T_{(2)} + \dots$. Затем члены одинакового порядка соединяются для формирования уравнений, которым должны удовлетворять переменные рассматриваемого порядка.

Рассматривая только члены первого порядка малости, т.е. $\rho = \rho_{(0)} + \rho_{(1)}$, $T = T_{(0)} + T_{(1)}$, $u_i = 0 + u_{(1)}$ можно провести т.н. линеаризацию уравнений (1.28–1.30). Уравнение непрерывности запишется в виде:

$$\frac{\partial \rho_{(1)}}{\partial t} + \rho_{(0)} \frac{\partial u_{i(1)}}{\partial x_i} = 0, \quad (1.40)$$

уравнение движения:

$$\rho_{(0)} \frac{\partial u_{i(1)}}{\partial t} = -\frac{\partial P_{(1)}}{\partial x_i} + \left(\zeta_{(0)} + \frac{1}{3} \eta_{(0)} \right) \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial u_{k(1)}}{\partial x_k} \right) + \eta_{(0)} \frac{\partial^2 u_{i(1)}}{\partial x_j \partial x_j}, \quad (1.41)$$

где $P_{(1)} = (\rho_{(1)} + \alpha_P \rho_{(0)} T_{(1)}) c_0^2 / \gamma$, $c_{(0)}^2 = [(\partial P / \partial \rho)_S]_{(0)}$ – термодинамическая (адиабатическая) скорость звука. Уравнение энергии запишется в виде:

$$\frac{\partial T_{(1)}}{\partial t} = -\frac{\gamma - 1}{\alpha_P} \frac{\partial u_{i(1)}}{\partial x_i} + \frac{\kappa}{\rho C_V} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial T_{(1)}}{\partial x_i} \right) - q'' T_{(1)}, \quad (1.42)$$

где κ – коэффициент теплопроводности.

Рассматривая случай распространения волн бесконечно малой амплитуды в слабосжимаемой жидкости без учета эффектов теплопроводности и излучения на основе уравнений (1.40)–(1.41) можно получить классическое волновое уравнение:

$$\frac{\partial^2 P_{(1)}}{\partial x_i \partial x_i} - \frac{1}{c_{(0)}^2} \frac{\partial^2 P_{(1)}}{\partial t^2} = 0 \quad (1.43)$$

Уравнение (1.43), применительно к трехмерному пространству, описывает распространение плоских, сферических и цилиндрических волн.

Уравнение для волн конечной амплитуды в слабосжимаемых жидкостях базируется на комбинации уравнений (1.28), (1.29), (1.31), при этом зависимые члены уравнений рассматриваются до второго порядка малости включительно, теплопроводностью, динамической и объемной вязкостью пренебрегают. В результате получается волновое уравнение с дополнительным членом в правой части:

$$\frac{\partial^2 P}{\partial x_i \partial x_i} - \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} = -\frac{\beta}{\rho_0 c_0^4} \frac{\partial^2 P^2}{\partial t^2}, \quad (1.44)$$

которое было впервые представлено в работе Вестервельта [48], оно справедливо на расстояниях распространения от источника более нескольких длин волн и хорошо описывает волновые процессы, когда кумулятивные нелинейные эффекты доминируют над локальными. Параметр β получил название коэффициента нелинейности и выражается непосредственно через параметр нелинейности B/A (1.34) как $\beta = 1 + B/2A$. Кумулятивные нелинейные эффекты описывает правая часть, её можно рассматривать как вынуждающую функцию, соответствующую пространственному распределению виртуальных источников, созданных самой звуковой волной. Интегрирование воздействия этих виртуальных источников на звуковую волну накапливается с расстоянием в направлении распространения. Кумулятивные нелинейные эффекты приводят к изменению формы волны и резонансным гармоническим воздействиям. Искажение формы волн обуславливается следующими факторами. При распространении в среде волн большой интенсивности локальное давление в областях сжатий-разрежений претерпевает значительные отклонения от равновесных значений приводя к соответствующим отклонениям локальных температур, и, поскольку величина скорости звука растет с увеличением температуры в среде, волны в областях сжатия бегут быстрее относительно волн в областях разрежения. В результате чего ширина фронта волны становится много меньше её длины и вместо синусо-

соидальной формы волна становится все больше похожей на пилообразную как это показано на рис. 1.1 (А). При этом скорость изменения формы профиля волны напрямую зависит от значения коэффициента нелинейности β . Изменение формы волны приводит к появлению дополнительных гармоник в спектре сигнала (рис. 1.1 (В)), кратных основной.

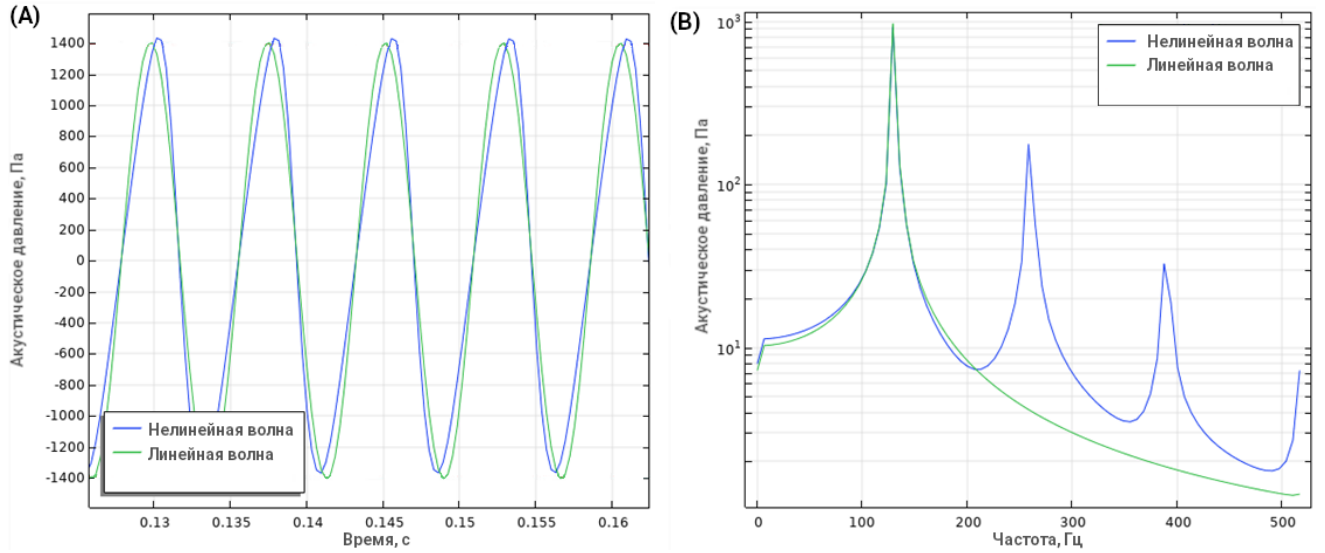


Рис. 1.1. Пример распространения линейных (зеленые кривые) и нелинейных (голубые кривые) волн и сравнение их спектров

Если рассматривать комбинацию уравнений (1.28), (1.29), (1.31) для сжимаемой жидкости когда пренебречь вязкостью и теплопроводностью не представляется возможным, то можно получить расширенное уравнение Вестервельта, которое будет описывать не только нелинейные эффекты, но и влияние затухания волн вследствие вязкости и теплопроводности [49]:

$$\frac{\partial^2 P}{\partial x_i \partial x_i} - \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} = -\frac{\delta}{c_0^4} \frac{\partial^3 P}{\partial t^3} - \frac{\beta}{\rho_0 c_0^4} \frac{\partial^2 P^2}{\partial t^2}, \quad (1.45)$$

Уравнение (1.45) является основным стандартным волновым уравнением нелинейной акустики [50], моделирующим распространение и эволюцию формы звуковой волны в приближении умеренной нелинейности второго порядка. Коэффициент диффузии звука δ , учитывающий релаксационные явления, определяется как комбинация величин теплоемкостей, двух типов вязкости и коэффици-

ента теплопроводности κ :

$$\delta = \frac{1}{\rho_0} \left[\left(\frac{4}{3} \mu + \zeta \right) + \kappa \left(\frac{1}{C_V} - \frac{1}{C_P} \right) \right]. \quad (1.46)$$

Помимо уравнения (1.45) для описания распространения нелинейных волн существуют и другие. В частности уравнение Бюргерса [51], описывающее комбинированные эффекты затухания и нелинейности, является следствием уравнения Вестервельта в предположении строго прямолинейного распространения волн в одномерной геометрии, и уравнение Хохлова-Заболоцкой-Кузнецова (ХЗК)[52, 53], являющееся расширением уравнения Бюргерса с добавлением членов, учитывающих эффекты дифракции, поглощения и нелинейности в направленных звуковых пучках. Важно также отметить, что уравнение ХЗК является параболическим приближением уравнения (1.45) и не позволяет описывать волновые процессы в непосредственной близости к источнику звуковых волн. Поскольку вышеперечисленные уравнения являются упрощениями более общего (1.45), то нами они в работе не рассматривались.

Рассмотрим распространение синусоидальной волны в среде с диссипацией вследствие вязкости и теплопроводности. Условно путь распространения волны можно разделить на три этапа. На первом этапе преобладают нелинейные эффекты и волна распространяется аналогично рассмотренному выше случаю, но до тех пор пока не произойдет вырождение её профиля в пилообразную форму на некотором расстоянии от источника x_{sh} . Это приводит к образованию так называемой ударной волны и условному переходу во второй этап распространения. Искажение профиля волны и её эволюция в ударную наблюдается в любой упругой среде, при этом исходная волна должна иметь достаточно большую интенсивность для того, чтобы не затухнуть до расстояния x_{sh} вследствие диссипации энергии, либо среда должна иметь малые коэффициенты поглощения. При пересечении фронта ударной волны все физические свойства среды, такие как давление, скорость частиц и плотность претерпевают резкие скачки своих значений. Характерные длительности ударных волн могут варьироваться

в широком диапазоне, от микросекунд до долей секунд, но длительность самого удара может быть чрезвычайно короткой. В момент образования ударных волн нелинейные и диссипативные эффекты компенсируют друг друга, что приводит к стабилизации формы волны. Вследствие диссипации энергии профиль волны постепенно теряет крутизну и толщина ударной волны увеличивается. В конце концов профиль волны возвращается к своей первоначальной синусоидальной форме. Это знаменует переход к третьему этапу распространения, в котором амплитуда волны становится второго порядка малости и её дальнейшее уменьшение регулируется правилами поглощения малой амплитуды.

Ударные волны могут образовываться не только на этапах эволюции синусоидальных волн при распространении в нелинейной среде, но и за счет кратковременного внешнего воздействия на среду, генерирующего бегущий импульс сжатия. Так ударные волны могут быть созданы взрывами, молниями, электрической искровыми разрядами, выстрелами и другими источниками, вызывающими резкие изменения давления.

Движение фронта ударной волны является сверхзвуковым относительно вещества перед разрывом ($Ma_1 > 1$) и дозвуковым относительно вещества после разрыва $Ma_2 < 1$, где Ma_i – число Маха. При этом происходит увеличение энтропии при переходе вещества через разрыв $S_2 > S_1$, поскольку ударная волна, проходя через жидкость, оставляет на своем пути остаточное приращение внутренней энергии в каждом элементе жидкости. В результате энергия, распространяемая перед ударной волной, уменьшается с расстоянием, пройденным от источника [54].

Однако с точки зрения задач изучения свойств вещества при экстремальных сжатиях интерес представляет именно область до скачка плотности и энтропии (непосредственно перед разрывом), где процесс сжатия (и разогрева) среды является адиабатическим. Поэтому принятое построение уравнения состояния, характеризующего плотность как функцию избыточного давления, производится по формальной математической аналогии с уравнением для адиабатического

процесса в идеальном газе. Данный подход был впервые развит в работе Бринкли и Кирквуда [55], в которой были сформулированы дифференциальные уравнения для пикового давления и энергии ударной волны как функций расстояния от источника.

Для газовой среды, вследствие выполнимости уравнения Пуассона для адиабатического процесса,

$$PV^\gamma \equiv P\rho^{-\gamma} = \text{const},$$

величина искомого скачка избыточного давления $\Delta P = P - P_0$ связана с параметрами невозмущенной среды выражением:

$$\Delta P = P_0 \left[\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^\gamma - 1 \right]. \quad (1.47)$$

При распространении в плотной жидкой среде при условии $P \gg P_0$ выражение (1.47) модифицируется путем сохранения функциональной зависимости вида

$$P = B_P \left[\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^n - 1 \right], \quad (1.48)$$

но с заменой показателя адиабаты γ на эмпирический параметр n и введением эмпирического параметра B_P .

Следует заметить, что хотя в оригинальной работе [55] при обсуждении параметра B_P использовалась ссылка на уравнение Тейта, вследствие чего в ряде источников на уравнение (1.48) ссылаются как на обобщенное уравнение Тейта, что, как указано Шааффсом [45], некорректно; корректное наименование – уравнение Кирквуда.

Фактически, данное уравнение сходно с уравнением Мурнагана, что легко показать переписав его как в виде зависимости плотности от давления. Не опуская малое исходное давление P_0 , имеем

$$\rho = \rho_0 \left(1 + \frac{P - P_0}{B_P} \right)^{\frac{1}{n}}. \quad (1.49)$$

Сравнивая выражение (1.49) с уравнением Мурнагана (1.16) и имея в виду $\rho = V^{-1}$ видно, что они эквивалентны и соответствующие константы соотносятся как $n = K'_0$ и $B_P = K_0/K'_0$. Это равенство свидетельствует также о том, что при сверхвысоких сжатиях жидкости, когда ее плотность сравнима с характерной плотностью твердого тела, ее достижение при заданном давлении приводит к одинаковым значениям – по изотермическому пути с сохранением температуры T и по адиабатическому (стартуя с начальной температуры T) с нагревом, но с достижением той же плотности при том же давлении.

1.3.2. Экспериментальные подходы к определению характеристик нелинейных волн

Как уже говорилось выше, основной характеристикой нелинейных волн можно считать параметр нелинейности B/A . Среди основных практических методов для его определения можно выделить следующие:

- Термодинамический:
 - классический;
 - изоэнтропийный:
 - * измерение фазы;
 - * измерение частоты;
 - * измерение времени распространения;
- Конечных амплитуд (FAM – Finite amplitude):
 - дифракция света;
 - моделирование профиля волны;
 - измерение амплитуды второй гармоники.

Классический термодинамический подход к определению B/A основывается на выражении (1.35). Суть заключается в измерении скорости звука под давлением

с целью установить вид изотермической и изобарной производной, в свою очередь измерения скорости звука могут быть выполнены при помощи различных методов, но самый простой и наиболее часто встречающийся из них – прямой – через определение времени пролета звуковой волны через известное расстояние в среде [56, 57, 58, 59]. Структура экспериментальной установки обычно представляется следующим образом: используется два (либо один, но в паре с отражателем) акустических преобразователя, разнесенных на некоторое расстояние L и помещенные в исследуемую среду со скоростью звука c_0 . При статическом давлении P_0 и температуре T_0 волна распространяется между преобразователями за время t_0 , при изменении температуры $(T_0 + \Delta T)$ или давления $(P_0 + \Delta P)$ в среде изменяется величина скорости звука, что приводит к изменению времени пролета звуковой волны на некоторую величину Δt . Так как расстояние L фиксировано, скорость звука можно оценить при помощи стандартного выражения $c = L/(t + \Delta t)$.

Изоэнтروпийный термодинамический [60] подход основывается на выражении (1.34). Измерение производной скорости звука при постоянной энтропии можно провести только при очень быстром изменении давления в среде, за которое не успеет произойти обмен тепловой энергией с окружающей средой. Принцип измерения в таком случае аналогичен классическому термодинамическому подходу, только измеряется не время пролета акустического сигнала, а разность фаз $\Delta\phi$ между сигналом с эталонного генератора (с фиксированной фазой и частотой) на котором работает излучающий преобразователь, и сигналом на приемном преобразователе. По известной $\Delta\phi$ можно с легкостью вычислить $(\partial c/\partial P)_S$:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial P}\right)_S = -\frac{c_0^2}{\omega L} \left(\frac{\partial \phi}{\partial P}\right)_S \approx -\frac{c_0^2}{\omega L} \left(\frac{\Delta \phi}{\Delta P}\right)_S \quad (1.50)$$

При таком подходе величина параметра нелинейности представляется в виде:

$$\left(\frac{B}{A}\right) = -\frac{2\rho_0 c_0^3}{\omega L} \left(\frac{\Delta \phi}{\Delta P}\right)_S, \quad (1.51)$$

где $\omega = 2\pi f_0$, f_0 – частота гармонического сигнала на эталонном генераторе, ΔP – малая величина изменения давления. В результате таким методом можно достигать точности измерений порядка 3 – 4% [61]. При использовании современной электронной компонентной базы, в частности микросхем фазовых детекторов, преобразующих разность фаз $\Delta\phi$ входных сигналов с амплитудами A_{10} , A_{20} в пропорциональное напряжение $\Delta U = k A_{10} A_{20} \Delta\phi$, можно получить выражение для B/A где все величины могут быть измерены непосредственно:

$$\left(\frac{B}{A}\right) = -\frac{2\rho_0 c_0^3}{\omega L} \frac{1}{k A_{10} A_{20}} \left(\frac{\Delta U_p}{\Delta P}\right)_s, \quad (1.52)$$

где k – коэффициент пропорциональности. Точность измерений при помощи фазовых детекторов можно повысить до величин порядка 1 – 2% [62, 63]. Помимо измерения разности фаз измерения скорости звука можно проводить напрямую, при помощи таких методов как кросс-корреляция между зондирующим и отраженным сигналами с поиском максимального значения корреляционной функции [64], авторы утверждают, что при помощи данного метода можно добиться точности порядка 1%. Отдельного внимания заслуживает метод измерения изменения частоты. Он похож на фазовый метод, но его суть заключается в определении величины ухода частоты Δf от эталонной f_0 при помощи интерферометра и компенсация этого изменения системой ФАПЧ [65, 66]. Изменение частоты Δf связано с изменением скорости звука как $\Delta f/f_0 = \Delta c/c_0$, что позволяет записать выражение для определения параметра нелинейности в виде:

$$\left(\frac{B}{A}\right) = 2\rho_0 c_0^2 \left(\frac{\Delta f}{f_0 \Delta P}\right)_s. \quad (1.53)$$

Частотный метод позволяет добиться точности измерений порядка 1%.

Подход на основе метода конечных амплитуд представляет широкий класс методов для определения величин B/A . Он основывается на появлении дополнительных гармоник, кратных основной, при распространении акустического сигнала в среде. Общая структура экспериментальных установок похожа на используемые в классическом термодинамическом подходе: так же используется

излучающий и приемный преобразователь, расположенные на фиксированном расстоянии L друг от друга. Определение формы волны для оптически прозрачных жидкостей можно выполнить путем пропускания оптического излучения перпендикулярно направлению распространения звуковой волны. Распространяясь через среду волновой фронт оптической волны модулируется по фазе в соответствии с профилем звуковой волны, в результате выходящее из среды оптическое излучение несет информацию о форме звуковой волны. В работах [67, 68, 69] данный метод применялся для количественной оценки величины B/A . В работах [70, 71] использовался подход без применения оптических систем, его суть заключалась в классическом эксперименте с двумя преобразователями с регистрацией и последующей подгонкой формы нелинейной волны при помощи моделирования с различными значениями B/A на основе уравнения Бюргерса. Реализация данного метода стала реальной во многом благодаря развитию вычислительных средств. В работе [72] использовался схожий подход, но с применением квазилинейного приближения уравнений Вестервельта и ХЗК с учетом эффектов дифракции и затухания.

Метод вычисления B/A на основе соотношения амплитуд первой и второй гармоники акустического сигнала основывается на решении Фубини [73] уравнения Бюргерса и записывается в виде:

$$P_2 = \frac{n+1}{4} \left(P_1^2 \frac{X\omega}{\rho_0 c_0^3} \right), \quad (1.54)$$

где P_2 амплитуда второй гармоники при удалении от источника на расстояния $x_2 = X < x_{sh}$, x_{sh} – расстояние возникновения ударной волны, P_1 – амплитуда первой гармоники вблизи источника звука (измеренная на расстоянии x_1), ω – циклическая частота сигнала, параметр $n = B/A + 1$ выражается искомым параметр нелинейности B/A . В последующих работах данный подход получил множество уточнений, в частности вводились не зависящие от частоты коэффициенты затухания каждой из гармоник [74], либо коэффициент затухания только для первой гармоники [75, 76].

Следует отметить, уравнения состояния при сжатой жидкости не акцентируют внимание на методе, при помощи которого происходит сжатие среды. Сжатие может быть как квазистатическим, так и при помощи ударных волн.

1.4. Современные подходы к реализации радиоэлектронных схем установок для термодинамических исследований жидкостей

Одним из наиболее широко используемых методов по исследованию жидких сред является ультразвуковая диагностика. Своё распространение она получила начиная с середины XX века, с тех пор методы постоянно совершенствуются в сторону увеличения точности, упрощения конструкций установок и увеличения автоматизации [77].

Существующие методы можно классифицировать на следующие группы:

- импульсные:
 - узкополосные;
 - широкополосные;
- непрерывные волновые;

Общим элементом для всех методов является акустическая ячейка – специальной формы камера (обычно цилиндрическая), в которую помещаются излучатели, приемники, температурные датчики и т.д. и заливается исследуемая жидкость. Рассмотрим реализацию каждого из методов подробнее.

Импульсные методы являются одними из самых первых методов в ультразвуковой диагностике жидких и твердых сред [78, 79, 80] ввиду простоты реализации, они позволяют измерять как скорость звука в среде, так и величину затухания [81], что является достаточно хорошим инструментом для исследования нелинейных явлений.

Все импульсные методы строятся на излучении пьезокерамическим преобразователем в исследуемую среду акустических волн и измерении времени τ прохождения последних через известное расстояние ℓ . Большинство импульсных методов имеют схожую радиоэлектронную измерительную структуру, которая представлена на рис. 1.2. Одним из главных компонентов в схеме является

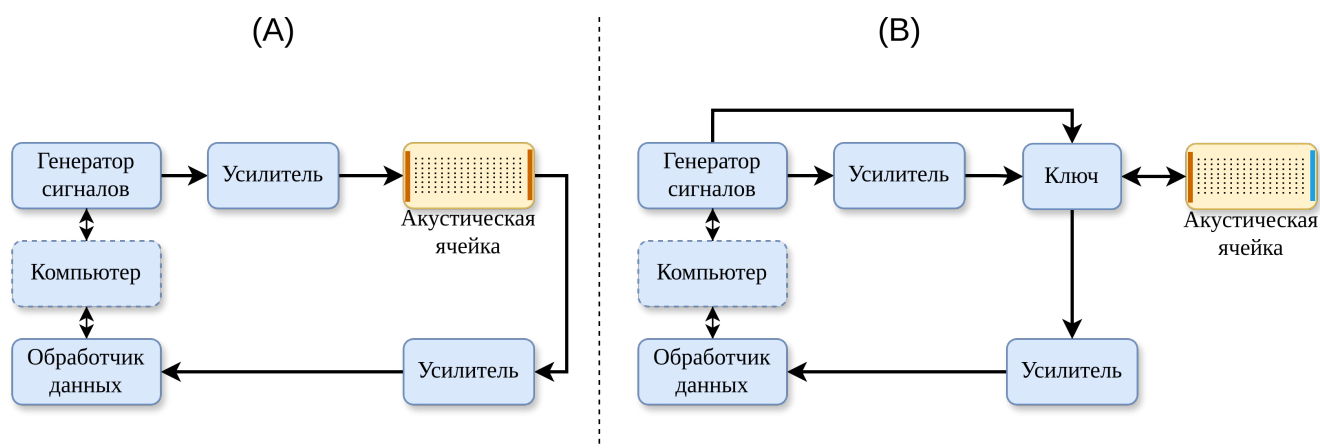


Рис. 1.2. Обобщенная структурная схема экспериментальных установок импульсных акустических методов. (А) – с двумя преобразователями, (В) – с одним преобразователем (выделен оранжевым цветом) и отражателем (выделен синим цветом)

генератор сигналов, который служит для получения возбуждающего акустический преобразователь электрического сигнала (который мы будем называть зондирующим). Именно по типу зондирующего сигнала импульсные методы классифицируются на широкополосные и узкополосные.

Широкополосные методы [79, 78, 82, 83] используют в качестве зондирующего сигнала импульс большой амплитуды ($U_s \approx 50 - 100$ В) и малой длительности ($T_s \approx 1$ мкс), пример показан на рис. 1.3 (В). Генерация данных сигналов не представляет особой сложности и может быть реализована без особых проблем на любых типах электронных компонентов, но малая длительность приводит к расширению спектра излучаемого сигнала пропорционально $1/T_s$, беря во внимание частотные характеристики излучателя мы получаем широкополосный сигнал как показано на рис. 1.3 (D). Данный тип сигналов более подвержен влиянию дисперсии при распространении, но в свою очередь с их

помощью можно оценить частотные характеристики каналов, в которых распространяются акустические волны. Узкополосные методы [84, 85] используют

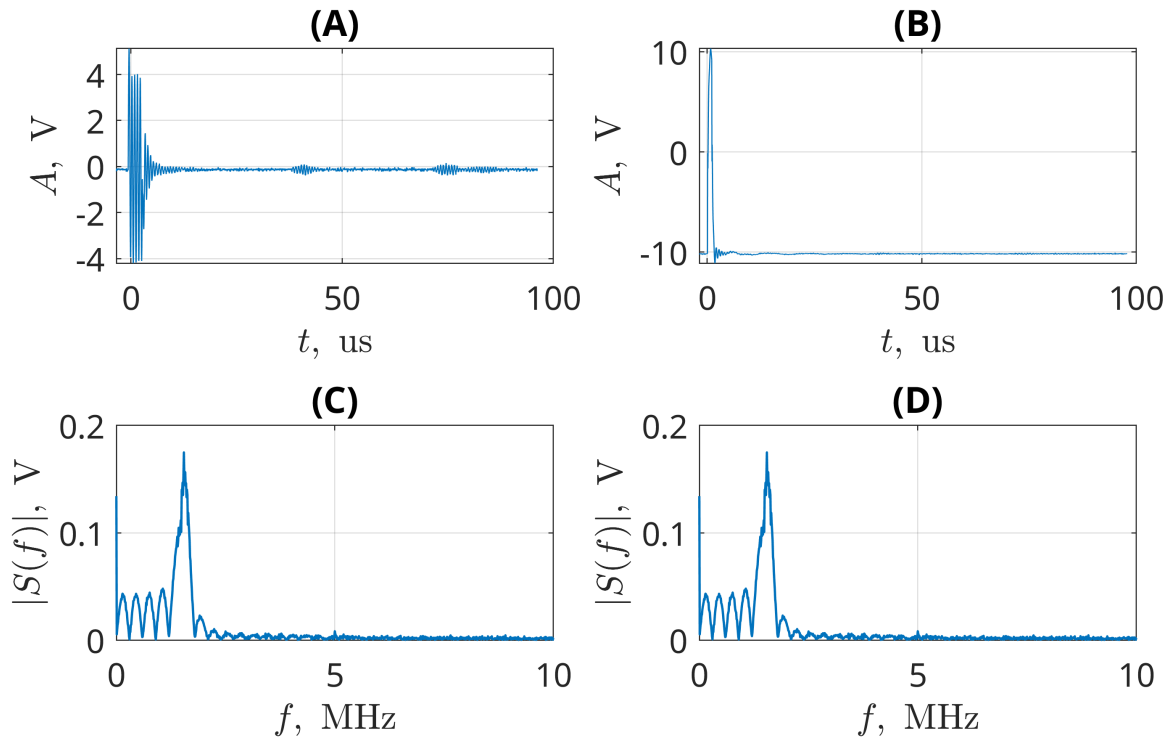


Рис. 1.3. Временное представление узкополосного (А) и широкополосного (В) сигналов и их спектры (С)–(D) соответственно

гармонический сигнал на резонансной частоте преобразователя модулированный прямоугольным импульсом как это показано на рис. 1.3 (А). Длительность модулирующего сигнала обычно составляет до $T_s \approx 10$ мкс, а частота резонанса преобразователя (первая гармоника) не превышает 10 МГц. Несмотря на использование одночастотного гармонического сигнала наличие модуляции прямоугольным импульсом так же приводит к увеличению числа спектральных компонент в сигнале по аналогии с широкополосным типом сигналов, но в данном случае полоса получается значительно уже как показано на рис. 1.3 (С).

Помимо вышеперечисленных типов зондирующих сигналов могут применяться и нестандартные сигналы, их использование стало возможным благодаря развитию электронной компонентной базы. Так в работе [85] было рекомендовано вместо модулированного прямоугольным импульсом гармонического

сигнала использовать сигнал типа $\sin(x)/x$, в [86] подобный сигнал использовался для определения частотной характеристики канала распространения с целью последующего моделирования прохождения сигналов через образец. В работе [87] вместо прямоугольного использовалось окно типа “квадрат синуса” и дополнительно после зондирующего сигнала подавался сигнал торможения, представляющий собой сдвинутый по фазе на 180° зондирующий сигнал для подавления остаточных устойчивых колебаний кварцевого кристалла.

Если сигнал при выходе с генератора имеет недостаточную амплитуду, то он попадает на усилитель. Далее возможны два варианта: с отдельным излучателем и приемником [78, 88, 89], либо с комбинированным [80, 90, 91, 92, 84, 93, 87, 85]. Если в экспериментах используется излучатель и приемник как показано на рис. 1.2 (А), то сигнал с усилителя попадает непосредственно на излучатель. Излучатель представляет собой плоский пьезокерамический преобразователь, материалом для которого может служить кристаллический кварц [79, 87], ниобат лития $LiNbO_3$ [89, 85] или ЦТС (цирконат-титанат свинца) [84], преобразующий электрический сигнал в механические колебания, которые, в следствие геометрии кристалла, порождают плоские акустические волны. Излученная акустическая волна, пройдя некоторое фиксированное расстояние ℓ через акустическую ячейку, попадает на приемник (из того же типа материала что и излучатель), где механические колебания обратно преобразуются в электрический сигнал, но сравнительно меньшей амплитуды в сравнении с сигналом после излучателя. При этом часть сигнала отражается обратно в ячейку, что приводит к образованию так называемых эхо-импульсов, количество которых до полного затухания зависит от исследуемой жидкости. Сигнал с малой амплитудой попадает на усилитель и после на блок обработки данных для визуализации и анализа.

В случае если один пьезокерамический преобразователь используется как излучатель и как приемник, как это показано на рис. 1.2 (В), прибегают к использованию схемы коммутации при помощи электронных ключей. Генератор

сигналов (либо устройство, которое управляет генератором сигналов: счетчик, компьютер, микроконтроллер) формирует управляющий сигнал, который коммутирует усиленный сигнал с генератора на излучатель и отключает от усилителя, предназначенного для блока обработки данных. Излученная ультразвуковая волна достигает противоположной стенки ячейки, где располагается отражатель. Отразившись от него в ячейке снова формируется эхо-импульс, постепенно затухающий с каждым переотражением. После выдачи генератором сигнала управляющий сигнал при помощи ключа отключает выход усилителя от генератора и подключает усилитель для обработчика данных. Схема с ключом используется с целью не вывести из строя усилитель слабых сигналов, на который без ключа будет подаваться сигнал большой амплитуды, предназначенный для излучателя.

Зондирующий и отраженные импульсы регистрируются обработчиком данных. Его конструктивное исполнение представлено достаточно широкой номенклатурой оборудования. В первых публикациях по тематике импульсных методов как правило использовался электронный осциллограф [78, 81, 94], позволяющий визуально наблюдать форму сигналов и вычислять время распространения. С развитием электроники осциллографы стали цифровыми [84, 93] и расширили свои функциональные возможности (появилась возможность оперировать маркерами, пиковыми детекторами, проводить простую цифровую обработку сигналов), а позже появились специальные карты для оцифровки сигналов (в т.ч. многоканальные) [95, 96], которые могли передавать данные непосредственно на компьютер. Использование цифровых сигналов расширило экспериментальные возможности, т.к. можно было зарегистрировать сигнал и выполнять над ним сколь угодно сложную обработку в режиме отложенного времени, при этом модификация экспериментальной установки не требовалась.

Рассмотрим наиболее применяемые подходы к вычислению времени пролета акустических импульсов в импульсном методе:

- методы циклического сопоставления;
- пороговый метод;
- метод кросс-корреляции;
- метод сравнения фаз.

Методы циклического сопоставления эхо-импульсов для определения времени задержки основываются на наложении эхо-импульсов друг на друга и представлены следующими модификациями: метод стробированной импульсной суперпозиции [97], метод импульсной суперпозиции [79] и метод перекрытия эхо-импульсов [98, 94, 90, 91, 99]. Визуально методы можно наблюдать на рис. 1.4.

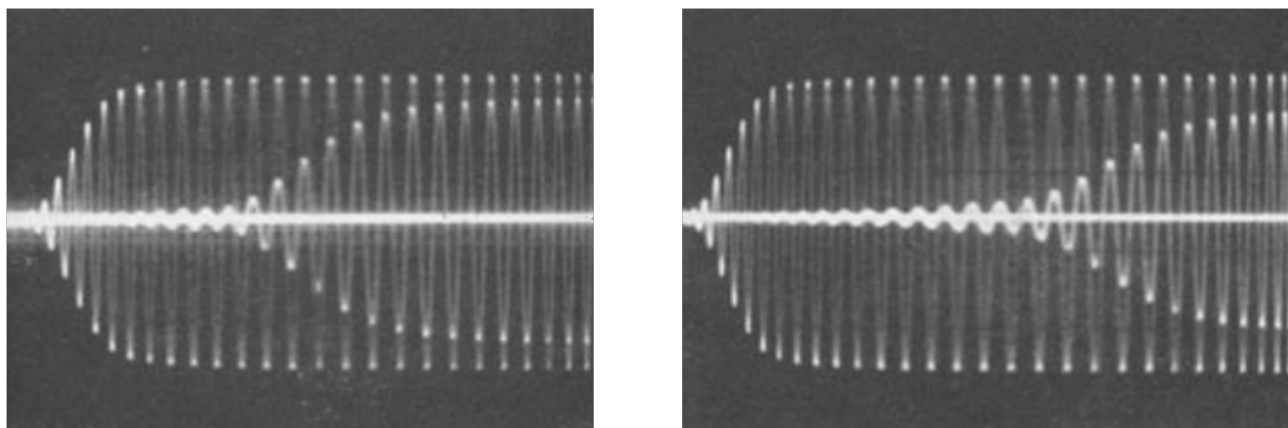


Рис. 1.4. Пример наблюдения перекрывающихся эхо-импульсов из работы [94]

В методе импульсной суперпозиции частота повторения генератором радиочастотных сигналов равна обратной величине времени прохождения звука в образце, либо $1/2$, $1/3$, $1/4$ и т.д. Суперпозиция импульсов представляет собой фактическую упругую суперпозицию этих волн в один момент времени на поверхности преобразователя, связанного с образцом. Эхо от многих импульсов накладываются одновременно. Эта многократная суперпозиция имеет тенденцию скрывать небольшие различия во времени прохождения между различными эхо-импульсами в поле дифракции преобразователя.

В методе перекрытия эхо-импульсов частота выдачи генератором сигналов очень низкая, так что все эхо-сигналы затухают до того, как будет подан следующий импульс с генератора. Перекрытие эхо-импульсов осуществляется оптически на экране осциллографа путем перемещения оси x осциллографа на частоте, равной обратной величине времени прохождения акустических волн в образце или на целом кратном этой частоте. Таким образом, время прохождения между любой парой эхо-сигналов может быть измерено отдельно. С помощью этого метода можно проводить исследования фазового сдвига из-за дифракционных эффектов в поле преобразователя, излучающего в полубесконечную среду.

Пороговый метод также появился одним из самых первых [100, 101, 88, 102] и является одним из самых простых и распространенных в настоящее время [103, 104, 105]. Суть метода заключается в следующем. Пользователем выбирается некоторый уровень амплитуды сигнала, при первом превышении которого будет фиксироваться момент времени. Как правило амплитуда выбирается таким образом, чтобы превышение происходило на зондирующем и на некотором количестве эхо-импульсов. По известным временам между превышениями порогов вычисляется время задержки прохождения сигнала. Предельным случаем данного метода является вычисление времени задержки по пикам сигнала. Для этого в зондирующем и эхо-сигнале находят точки с максимальной амплитудой и вычисляют расстояние между ними во времени [102], с применением алгоритмов ЦОС задача несколько упростилась при введении огибающей сигнала [95, 87]. Однако было замечено [87], что вычисление времени распространения по огибающей дает отклонения от метода с максимальными амплитудами на областях с низким сжатием жидкости, таким образом проигрывая в точности. Для измерения временных интервалов без использования специализированных счетчиков или осциллографов некоторые авторы прибегали к использованию преобразователей интервалов времени в амплитуду [100, 101, 88]. Суть заключается в том, чтобы сформировать стартовый импульс в момент подачи сигнала на резонатор и стоповый импульс в момент прихода эхо-импульса. По разни-

це во времени между приходом импульсов преобразователь интервалов выдаст пропорциональное напряжение, которое можно поместить в память и в дальнейшем конвертировать в величину временного интервала.

Другой метод измерения временных задержек ультразвука фокусируется на перекрестной корреляции между переданными и полученными ультразвуковыми импульсами [106, 107]. Пусть зондирующий сигнал представляется в виде:

$$x_T(nT) = s(nT) + v(nT),$$

а первый эхо-импульс в виде:

$$x_E(nT) = \alpha s(nT - D) + n(nT),$$

где T – интервал выборки цифрового сигнала, α – коэффициент затухания, D – задержка распространения, $u(nT)$, $n(nT)$ – функции, учитывающие отклонения модели от идеальной, которые могут рассматриваться как некоррелированные процессы с нулевым средним. Взаимная корреляция двух последовательностей определяется как

$$c(kT) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} x_T(nT)x_E(nT + kT).$$

Значение D ищется как максимум корреляционной функции и определяет время распространения (Time of Flight – T.o.F) ультразвукового сигнала внутри образца [108]. Однако значения функции является сильно колебательными, так что становится трудно найти фактический максимум среди ряда пиков с похожими амплитудами. Достижимое разрешение часто не лучше одного периода зондирующего гармонического сигнала.

Измерения времени распространения с использованием кросс-корреляции могут быть проведены полностью в цифровом виде для мониторинга изменений внутри системы, и это хорошо подходит для случаев, когда амплитуда сигнала может значительно варьироваться из-за затухания и рассеяния. Были исследованы фундаментальные ограничения фазовых измерений на основе взаимной

корреляции, описаны фазовые ошибки, вносимые квантованием, а также неинтегральной выборкой [109]. Несмотря на повышение точности и достоверности Т.о.Ф по сравнению с традиционными методами, кросс-корреляция страдает от временных и вычислительных затрат, необходимых для постобработки переданных и полученных сигналов, что ограничивает ее способность обеспечивать недорогой мониторинг времени распространения в реальном времени для определенных приложений.

Методы измерения времени пролета акустических импульсов через измерение изменения фазы сигналов имеют немного отличающуюся структуру экспериментальной установки от представленной на рис. 1.2. Изменения касаются в основном приемной и обработочной части как показано на рис. 1.5.

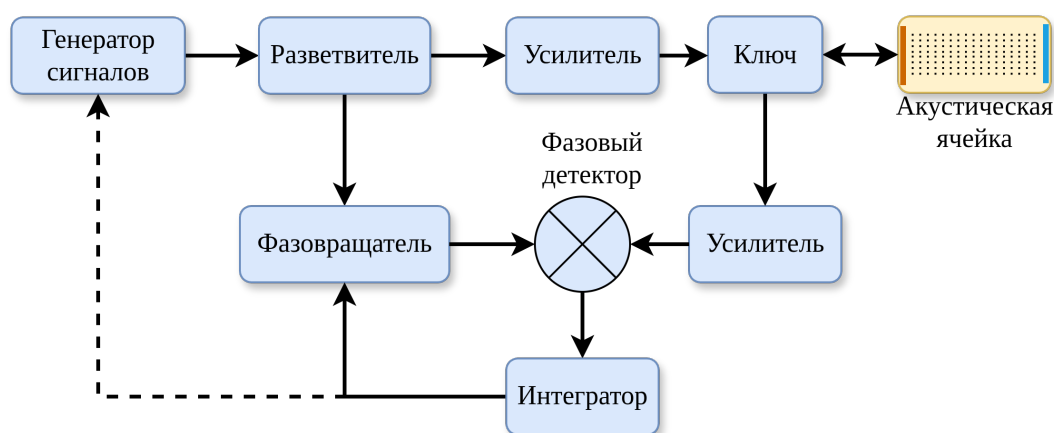


Рис. 1.5. Обобщенная структурная схема экспериментальных установок фазовых акустических методов

Методы базируются на импульсной фазовой автоподстройке частоты, использование фазы сигналов позволяет добиваться большей точности измерений, поскольку амплитудные искажения при распространении волн в меньшей степени влияют на фазу сигнала. Все устройства данного типа содержат два сигнальных пути, образующихся после разделения непрерывного гармонического сигнала от генератора. В первом пути (измерительном) сигнал распространяется через усилитель, после которого при помощи ключа коммутируется на излучатель в акустической ячейке. При помощи ключа осуществляется комму-

тация сигнала – непрерывный сигнал нарезается на посылки (тональные импульсы), включается или отключается усилитель к фазовому детектору (ключ функционирует как и в случае с классическими импульсными методами). Во втором сигнальном пути распространяется непрерывный эталонный гармонический сигнал от генератора. Фазовый детектор выполняет сравнение фаз сигналов, приходящих к нему по первому и второму пути соответственно, и выдает напряжение, пропорциональное разности фаз или косинусу разности фаз. Полученное напряжение попадает на интегратор и на модуль сдвига фазы, который подстраивает фазу эталонного сигнала с генератора до тех пор, пока выход фазового детектора не станет равным нулю (сигналы на двух путях совпадут по фазе). Находясь в этом состоянии система считается заблокированной, при этом любое изменение внешних условий (температуры, давления и т.д.) вызовет изменение скорости звука и, соответственно, фазы принимаемого сигнала, которое заметит система и выполнит подстройку. По известному значению подстроенной фазы определяется скорость звука.

Среди фазовых методов можно выделить подгруппу с переменной частотой (pulsed phase-locked loop (PPLL)) [80]. Сравнивая полученный сигнал ультразвуковой волны с опорным сигналом и регулируя частоту возбуждения на генераторе (пунктирная линия на рис. 1.5) до тех пор, пока сигналы не станут квадратурными (разность фаз $\pi/2$), достигается высокочувствительное измерение изменений скорости звука или толщины материала. Основным недостатком методов измерения фазы с переменной частотой является их чувствительность к источникам фазовой ошибки, зависящим от частоты: в электронике приборов, преобразователях и исследуемом материале. Кроме того, методы с переменной частотой не способны измерять истинные изменения фазы в образце, поскольку они полагаются на изменение частоты для выполнения однофазного измерения.

Значительное улучшение для проведения ультразвуковых фазовых измерений обеспечивают методы PPLL с постоянной частотой (Constant Frequency PPLL – CFPPLL) [96]. Приборы CFPPLL показывают более низкую измерен-

ную фазовую ошибку при отсутствии изменения температуры и толщины контактной жидкости, чем кросс-корреляционные измерения с высоким разрешением при аналогичном отношении сигнал-шум. Модификацией метода CFPLL можно считать работу [110], в которой вместо фазового детектора использовался двойной балансный смеситель, управляемый локальным генератором. Смеситель обычно используется в качестве понижающего преобразователя – для преобразования входного радиочастотного (РЧ) сигнала в сигнал более низкой промежуточной частоты. Основа данной методики – мониторинг эхо-импульсов, преобразованных путем понижения частоты, на осциллографе. Для измерения времени распространения акустического сигнала измеряется точка прохождения смешанной синусоиды (эхо-импульс) через ноль и на основе этого проводится вычисление, весь процесс выполняет компьютер в автоматическом режиме.

Точность определения времени распространения при использовании импульсных методов зависит от величины амплитуды эхо-импульсов и наличия шума в канале распространения. Для увеличения точности измерений с развитием цифровых технологий в обработке данных начали встречаться различного рода алгоритмы ЦОС, такие как полосовая фильтрация, передискретизация [87], применение БПФ и преобразования Гильберта для вычисления огибающей [95].

Непрерывные волновые методы основываются на создании в пространстве акустической ячейки стоячей волны. Акустическая ячейка рассматривается как идеальный резонатор (с единичными коэффициентами отражения от излучателя и приемника и отсутствием отражения от стенок) с фиксированной длиной пути между излучателем и приемником ℓ с динамическими параметрами, зависящими от текущей конструкции ячейки и термодинамического состояния жидкости. В простейшей форме резонатора одномерные плоские волны устанавливаются в заполненной жидкостью цилиндрической полости между двумя плоскими пьезоэлектрическими преобразователями или между преобразо-

вателем и пассивным отражателем (по аналогии с импульсными методами) [111, 112, 113, 114, 115]. Поскольку последнее часто подразумевает неблагоприятные условия измерения для отраженных сигналов, современные резонаторы построены с двумя преобразователями, один из которых работает как передатчик, а другой как приемник. Эта конфигурация позволяет напрямую определить комплексную передаточную функцию $T(\nu)$ резонатора, например, с помощью цифрового сетевого анализатора, который измеряет комплексное отношение выходного напряжения к входному напряжению $U_{out}(\nu)/U_{in}(\nu)$ ячейки. Теоретически может быть вычислена передаточная функция подобного резонатора [77]:

$$|T(\nu)| = \frac{|A|}{[\sinh^2(\alpha_M \ell) + \sin^2(k_M \ell)]^{1/2}},$$

где $|A|$ – амплитуда сигнала, α_M – коэффициент поглощения жидкой среды. Это выражение дает максимумы при $k_M \ell = n\pi$ для $n = 1, 2, \dots$, которые соответствуют ряду эквидистантных частот $\nu_n = nc_M/(2\ell)$, соотношение для которых используется для вычисления значений скорости звука.

Из-за ненулевого коэффициента поглощения α_M передаточная функция содержит пики с некоторой шириной полосы на резонансных частотах, которая равна по уровню -3 дБ величине $\Delta\nu = \alpha_M c_M/\pi$, это указывает на неэффективность резонаторных методов при высоком поглощении в жидкости.

Существует также группа оптических методов, использующих взаимодействие оптических волн с непрерывными ультразвуковыми волнами. Так простейший подход к измерению скорости звука был предложен в работе [116]. Свет от лазерной указки пропускаться через жидкость, далее при помощи генератора сигналов добивались устойчивого формирования стоячей волны в камере, затем по проекции прошедшего через жидкость светового луча на экране измерялось расстояние между пучностями и вычислялась скорость звука. Значительно сложные методы используют отражения и рассеяния. В частности, использование брэгговского рассеяния [117] и бриллюэновского рассеяния [118]

позволяет получить скорость звука и поглощение на гиперзвуковых частотах ($\nu > 1$ ГГц). Однако улучшенное соотношение сигнал/шум достигается при брэгговском отражении, а также в методах стимулированного [119, 120] и вынужденного [121] бриллюэновского рассеяния. При брэгговском рассеянии пьезоэлектрический преобразователь генерирует в жидкости ультразвуковую волну (частота ν); свет от лазера, рассеянный звуковой волной, регистрируется и анализируется. Стимулированное бриллюэновское рассеяние вызывает тепловые фононы за счет нелинейного эффекта, основанного на электрострикции в интенсивном лазерном луче. Вынужденное бриллюэновское рассеяние использует когерентные акустические фононы, которые оптически генерируются с помощью двух перестраиваемых по частоте лазеров непрерывной волны.

1.5. Выводы по главе

Таким образом, по результатам проведенного обзора можно сделать следующие выводы:

- Теория макроскопической термодинамики, базирующаяся на рассмотрении термодинамических параметров с точки зрения теории дифференцируемых многообразий, строится по аналогии с соответствующей теорией динамических систем и делает естественным рассмотрение в качестве базовых элементов величин, задающих малые отклики плотности (объема) на изменение давления и/или температуры.
- Однако сама математическая структура при таком подходе задает только соотношения между производными величинами, в то время как физическое определение интегральных уравнений состояния (например, для плотности в общем нелинейном случае) требует введения дополнительных допущений, основанных на физическом эксперименте.
- Одним из плодотворных допущений является ограничение линейным от-

кликком изосжимаемости или модуля упругости на высокое давления, а также линейность логарифма флуктуаций плотности относительно ее средних значений, однако они оставляют открытым вопрос о наличии свободного феноменологического параметра, а также согласования различных вариантов линеаризации.

- Вследствие развития современной электронной компонентной базы актуальной задачей становится улучшение точности измерений скорости звука импульсными методами, в частности импульсно-фазовым методом фиксированного расстояния, путем применения алгоритмов цифровой обработки сигналов и за счет больших массивов измерений, которые можно обеспечить при помощи автоматизации алгоритмов, выполняемых ранее в ручном режиме с использованием классических осциллографов.

Глава 2

Адиабатический параметр нелинейности

2.1. Введение

Вторая глава посвящена исследованию специфики экспериментального определения и теоретического предсказательного расчета параметра нелинейности Байера B/A , являющегося величиной, контролирующей распространение и эволюцию формы акустических волн высокой интенсивности.

Базовым уравнением продольных нелинейных волн в сплошной среде, в частности, в задачах нелинейной акустики [50], в приближении умеренной нелинейности второго порядка является уравнение Вестервельта (1.45), которое, с применением оператора набла, можно переписать в форме [122]:

$$\frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} - \nabla \left(\nabla P + \frac{\delta}{c_0^2} \frac{\partial(\nabla P)}{\partial t} \right) = \frac{\beta}{\rho_0 c_0^4} \frac{\partial^2 P^2}{\partial t^2} \quad (2.1)$$

где $\beta = 1 + (B/2A)$ – коэффициент, учитывающий нелинейность волны, выраженный через параметр нелинейности B/A ;

С точки зрения приложения теории нелинейных колебаний и волн к задачам, связанным с исследованием реальных сред (в частности, в задачах активной диагностики их физического состояния), в настоящее время отмечается ряд противоречий и открытых проблем, относящихся к количественному определению ключевого параметра системы – величины B/A .

Первое противоречие состоит в том, что справочные данные о значении параметра нелинейности Байера для ряда технически-важных жидкостей (в частности, толуола, являющегося стандартной калибровочной жидкостью для устройств волнового зондирования среды) отличаются вплоть до полутора раз в зависимости от примененного экспериментального метода – прямой регистрации возбуждаемой второй гармоники, расчета на основе термодинамических тождеств с использованием данных, включающих в себя измерение зависимости

скорости звука от равновесного повышения давления в приближении линейных волн, а также в рамках фазового метода измерения отклика на изоэнтропийное изменение давления, создаваемого источником волн малой интенсивности.

Вторым открытым вопросом является возможность предсказательного расчета параметра нелинейности B/A для реальной жидкой среды с заданными равновесными термодинамическими характеристиками без привлечения дополнительных измерений, требующих применения высоких давлений или высокоинтенсивного ультразвука. Помимо ряда эмпирических корреляций [123], известен, фактически, только один подход – метод Номото [39], который может быть теоретически связан с поведением сверхвысокочастотных молекулярных осцилляций [124] и термодинамическими величинами, характеризующими флуктуационные свойства среды в рамках подхода статистической радиофизики.

Таким образом, последовательность исследования проблемы складывается из установления обоснованных величин адиабатического параметра нелинейности на основе сравнительного анализа численного моделирования распространения нелинейной волны в условиях, соответствующих известной экспериментальной ситуации и данных, сообщаемых в литературе как результат такого эксперимента, с последующей разработкой новых подходов к предсказательному расчету параметра нелинейности на примере репрезентативных представителей класса молекулярных жидкостей. Материал главы основан на публикациях [24, 125, 126].

2.2. Параметр нелинейности в жидком толуоле на основе численного моделирования и экспериментов, базирующихся на распространении нелинейных волн и термодинамических соотношениях

Одним из наиболее репрезентативных примеров неоднозначности экспериментально определенной величины параметра нелинейности Байера B/A является жидкий толуол. Сводка известных в литературе справочных данных приведена в таблице 2.1. Из нее видна существенная неоднозначность, показывающая явную зависимость найденной величины от метода её нахождения. В особенности заметно расхождение между численной величиной, определенной по непосредственной регистрации второй гармоники [127] и методами, привлекающими фундаментальные соотношения равновесной термодинамики для интерпретации данных волнового зондирования.

Таблица 2.1. Сводка значений B/A для толуола нормальном атмосферном давлении, полученных на основе экспериментальных данных

Источник	$T, ^\circ C$	B/A	Метод
Shklovskaya [127]	20	10.4	Конечные амплитуды*
Beyer [128]	20	5.6	Термодинамический
Sharma [129]	20	8.5	Термодинамический
Takahashi [67]	20	8.5	Конечные амплитуды**
Kor [130]	30	8.93	Термодинамический
Swamy [131]	30	10.08	Термодинамический
Hartmann [123]	30	8.83	Эмпирическое правило Баллоу
Hartmann [123]	30	9.62	Эмпирическое правило Хартмана

* По измерению возбуждения второй гармоники.

** По измерению деформации профиля волны при различных амплитудах.

Методика, реализованная в подходе [127], основывается на том, что искаже-

ние формы бегущей волны непосредственно зависит от параметра нелинейности B/A . В частности, экспериментально регистрируется амплитуда второй гармоники, возникающей на заданном расстоянии от излучателя. При этом метод вычисления B/A по соотношению амплитуд первой и второй гармоники основывается на решении Фубини [73] уравнения Бюргерса, представленное ранее в первой главе (ур. (1.54)):

$$P_2 = \frac{n+1}{4} \left(P_1^2 \frac{X\omega}{\rho_0 c_0^3} \right), \quad (2.2)$$

где P_2 – амплитуда второй гармоники при удалении от источника на расстояния $x_2 = X < x_{sh}$, x_{sh} – расстояние возникновения ударной волны, P_1 – амплитуда первой гармоники вблизи источника звука (измеренная на расстоянии x_1), ω – циклическая частота сигнала, параметр $n = B/A + 1$ выражается через искомый параметр нелинейности B/A .

Для исследования подобного подхода в идеализированных условиях, свободных от вклада особенностей использованной аппаратуры в неопределенность данных измерений, было использовано численное моделирование при помощи COMSOL Multiphysics[®], имитирующее соответствующие условия данных измерений в одномерной геометрии. В этих условиях уравнение Вестервельта (2.1) принимает вид

$$\frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\delta}{c_0^2} \frac{\partial(\partial P / \partial x)}{\partial t} \right) = \frac{\beta}{\rho_0 c_0^4} \frac{\partial^2 P^2}{\partial t^2}, \quad (2.3)$$

где параметры модели были выбраны максимально приближенными к экспериментальным [127, 132], а именно: интенсивность излучателя $I = 288 \text{ Вт/м}^2$, частота возбуждения излучателя $f \equiv \omega/(2\pi) = 1.5 \text{ МГц}$. Термодинамические параметры [133] при $T = 20^\circ\text{C}$: $\rho_0 = 866.89 \text{ кг/м}^3$, $c_0 = 1324.3 \text{ м/с}$; коэффициенты вязкости [134] $M = 5.8714 \cdot 10^{-4} \text{ Па}\cdot\text{с}$, $\zeta = 0.0076 \text{ Па}\cdot\text{с}$; членом в δ (ур. 1.46), зависящим от теплопроводности, пренебрегается в силу малости коэффициента [135] $\kappa = (0.13088 \pm 0.00085) \text{ Вт/м/К}$ и больших значений теплоемкости:

$$\delta = \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{4}{2} \mu + \zeta \right), \quad (2.4)$$

В качестве коэффициента нелинейности принято значение $\beta = 5.8$, соответствующее “термомеханической” величине $(B/A)_{therm} = 9.6$. Оно рассчитано на основе современных стандартных справочных данных NIST RefProp [136, 137] по следующей процедуре.

Для вычисления B/A использовалось выражение (1.35) с изотермической и изобарной составляющими. Для вычисления изотермической производной $(\partial c / \partial P)_T$ давление аппроксимировалось как зависимость от скорости звука следующим выражением:

$$P - P_0 = a_1(T)(c - c_0) + a_2(T)(c - c_0)^2 + a_3(T)(c - c_0)^3, \quad (2.5)$$

дифференцирование которого по давлению при постоянной температуре T приводило к:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{a_1(T) + 2a_2(T)(c - c_0) + 3a_3(T)(c - c_0)^2}, \quad (2.6)$$

где c_0 – скорость звука при давлении P_0 и температуре T , a_1, a_2, a_3 – постоянные коэффициенты вдоль изотермы T . Выбор аппроксимации давления скоростью звука (а не наоборот) обусловлен тем, что в такой системе координат зависимость $P(c)$ лучше ложится на кубическую параболу, так как значения последней устремляются в сторону положительной или отрицательной бесконечности при увеличении величины c . Для вычисления изобарной производной скорость звука c аппроксимировалась кубическим полиномом от температуры T вдоль изобары P :

$$c = b_0(P) + b_1(P)T + b_2(P)T^2 + b_3(P)T^3, \quad (2.7)$$

дифференцировав который по T можно получить значение для изобарной производной:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial T} \right)_P = b_1(P) + 2b_2(P)T + 3b_3(P)T^2, \quad (2.8)$$

где b_0, b_1, b_2, b_3 – постоянные коэффициенты вдоль изобары P .

Генерация колебаний в среде производится плоским излучателем, колеблющимся по гармоническому закону со скоростью $u(t) = u_0 \sin \omega t$ с амплитудой $u_0 = 0.0224$ м/с, заданной равенством $u_0 = p_0 / (\rho_0 c_0)$.

Областью моделирования является интервал $0 \leq x \leq 4.5x_{sh}$, где

$$x_{sh} = \frac{c_0^2}{\omega \beta u_0} \quad (2.9)$$

представляет собой расстояние формирования ударной волны.

Источник излучения с амплитудой $P_0 = \sqrt{2I\rho_0 c_0} = 25715$ Па располагается в точке $x = 0$, точка $x = 4.5x_{sh}$ терминирована для исключения отражения сигнала.

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, которое в данном случае составляет 1.43 м; таким образом нелинейное искажение формы волны можно считать достаточно слабым для применимости приближения генерации второй гармоники.

Сигналы, полученные численным решением уравнения (2.3) в соответствующих точках, представлены на рис. 2.1. Также посредством быстрого преобразования Фурье были получены их спектры, графики которых представлены на рис. 2.2, которые подтверждает возможность ограничения анализа второй гармоникой.

Амплитуда первой гармоники вблизи излучателя составила $P_1 = 21825.2$ Па, амплитуда второй гармоники на удалении от излучателя $P_2 = 1355.6$ Па. Их подстановка в выражение (2.2) приводит к значению параметра нелинейности $B/A = 10.2$, что практически совпадает с результатами, приведенными в работе [127], где в ходе эксперимента было получено значение $B/A = 10.4$. Вместе с тем, данное значение очевидно завышено по сравнению с “термодинамическим” значением $(B/A)_{therm} = 9.6$, использованным как параметр решаемого уравнения (2.3). Таким образом, можно сделать вывод, что значение, приведенное в работе [127], обусловлено методикой измерения и обработки полученных данных.

В самом деле, выражение (2.2) базируется на одновременном выполнении

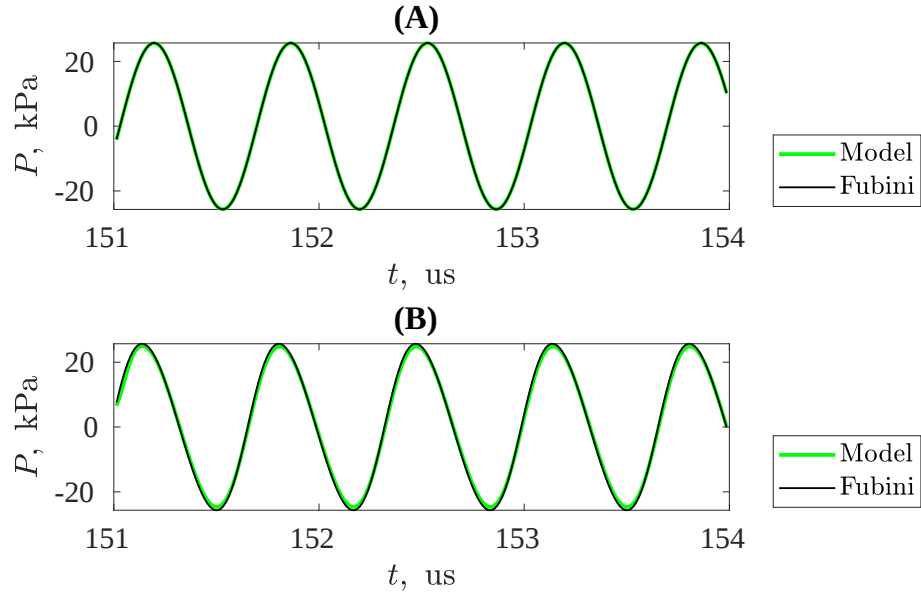


Рис. 2.1. Сравнение форм акустической волны на расстояниях $x = 1$ см (А) и $x = 20$ см (В) по результатам моделирования (зеленая кривая) и решению Фубини (черная кривая)

двух допущений: малости затухания звуковой волны и малости расстояния от источника до точки измерения второй гармоники, что можно показать аналитически. Касательно первого допущения, решение уравнения Вестервельта при $\sigma = x/x_{sh} \leq 1$ может быть представлено [44] в форме ряда решения Фубини

$$P(x, t) = P_0 \sum_{n=1}^{\infty} B_n(\sigma) \sin \left(n\omega \left(t - \frac{x}{c} \right) \right), \quad (2.10)$$

где $B_n(\sigma)$ определяется через функции Бесселя первого рода $J_n(n\sigma)$ как

$$B_n(\sigma) = \frac{2}{n\sigma} J_n(n\sigma). \quad (2.11)$$

Разложение функции Бесселя в ряд Тейлора записывается в виде:

$$J_n(z) = \left(\frac{z}{2} \right)^n \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!(n+k)!} \left(\frac{z}{2} \right)^{2k}. \quad (2.12)$$

Второе допущение о малости расстояния до источника позволяет нам оставить только первые члены в разложении:

$$J_n(z) \approx \frac{1}{n!} \left(\frac{z}{2} \right)^n. \quad (2.13)$$

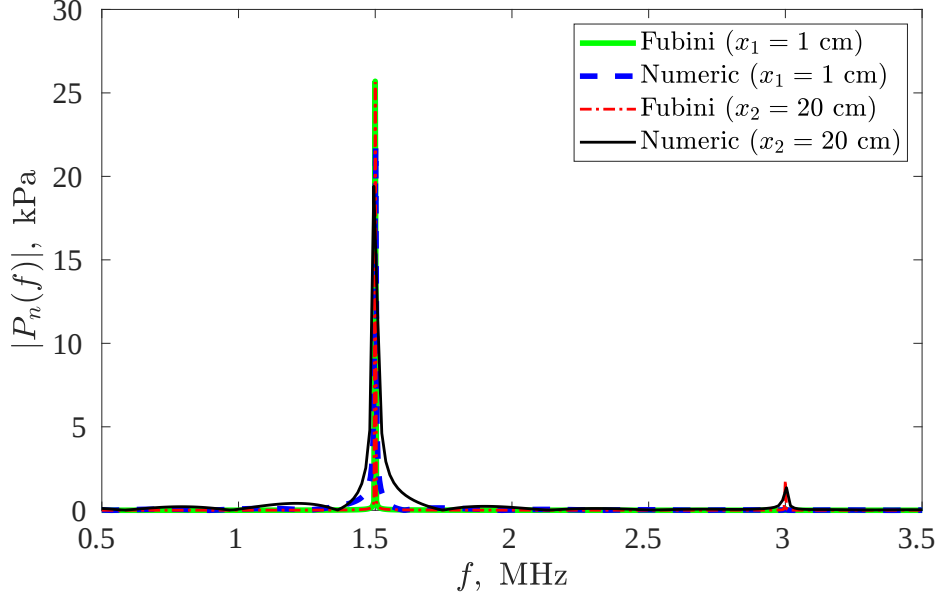


Рис. 2.2. Спектры сигналов вблизи и на удалении от излучателя по данным численного моделирования и для решения Фубини

Подставляя (2.13) в выражение (2.11) для σ_1 и σ_2 соответственно получаем $B_1(\sigma_1) = 1$, $B_1(\sigma_2) \approx \sigma/2$, где $\sigma_1 = x_1/x_{sh}$ и $\sigma_2 = x_2/x_{sh}$ – безразмерные расстояния от излучателя, на которых производятся измерения, в (2.2). Подставляя $P_1 = P_0 B_1(\sigma_1)$ и $P_2 = P_0 B_2(\sigma_2)$ в (2.2) приходим к следующему выражению:

$$\frac{P_0 X \omega \beta u_0}{2c_0^2} = \frac{n+1}{2} P_0^2 \frac{X \omega}{\rho_0 c_0^3},$$

которое приводит к тождеству:

$$\beta = \frac{n+1}{2}.$$

Использованное значение $\sigma_2 = 0.14$ уже не может рассматриваться как малое, что проиллюстрировано на рис. 2.3, однако отклонение от исходного значения параметра нелинейности, выявляемого при $x_1 \rightarrow 0$, $x_2 \rightarrow 0$, находится в пределах одного процента. Более существенным является влияние коэффициента затухания нелинейных волн в реальной жидкости. Этот эффект проявляется как в припоршневой области для основной гармоники, см. существенно меньшее значение спектрального пика при x_1 по сравнению с соответствующим пиком

решения Фубини на рис. 2.2, так и на расстоянии x_2 для второй гармоники. Так как P_1 при расчете параметра нелинейности по формуле возводится в квадрат, и находится в знаменателе, это и дает существенный вклад в завышение величины B/A . Кроме того, сравнивая рис. 2.3 и рис. 2.2 следует отметить, что реалистичное значение амплитуды первой гармоники акустического сигнала заметно ниже на расстоянии x_2 , чем на расстоянии x_1 , что свидетельствует о вкладе затухания в толуюле на таких расстояниях в отличие от идеальной среды, соответствующей решению Фубини, для которой уменьшением первой гармоники только за счет развития второй можно пренебречь. Данный факт можно наблюдать во временном представлении сигнала, показанном на рис. 2.1, видно, что на расстоянии $x = 1$ см от источника форма волны по решению Фубини практически совпадает с численным решением уравнения (2.3), однако на расстоянии $x = 20$ см можно наблюдать начинающиеся отклонения в формах волны вследствие проявления нелинейных эффектов.

Таким образом, можно сделать вывод, что непосредственно исходные экспериментальные данные, полученные в работе [127], сами по себе обладают достаточно высокой точностью для нахождения параметра нелинейности, однако их корректная обработка должна обращаться не к формуле (2.2), а к численному решению нелинейного уравнения (2.3), существенно зависящему от величины поглощения и положения экспериментальных датчиков акустического давления, при различных наборах входящего в уравнение параметра β с последующим выявлением его численного значения, которое наилучшим образом согласует гармоники численного решения с экспериментальными.

2.3. Параметр нелинейности B/A на основе флуктуационной модели

Теоретическая модель Номото, которая, как упомянуто выше, дает количественно неудовлетворительные значения параметра B/A для широкого круга

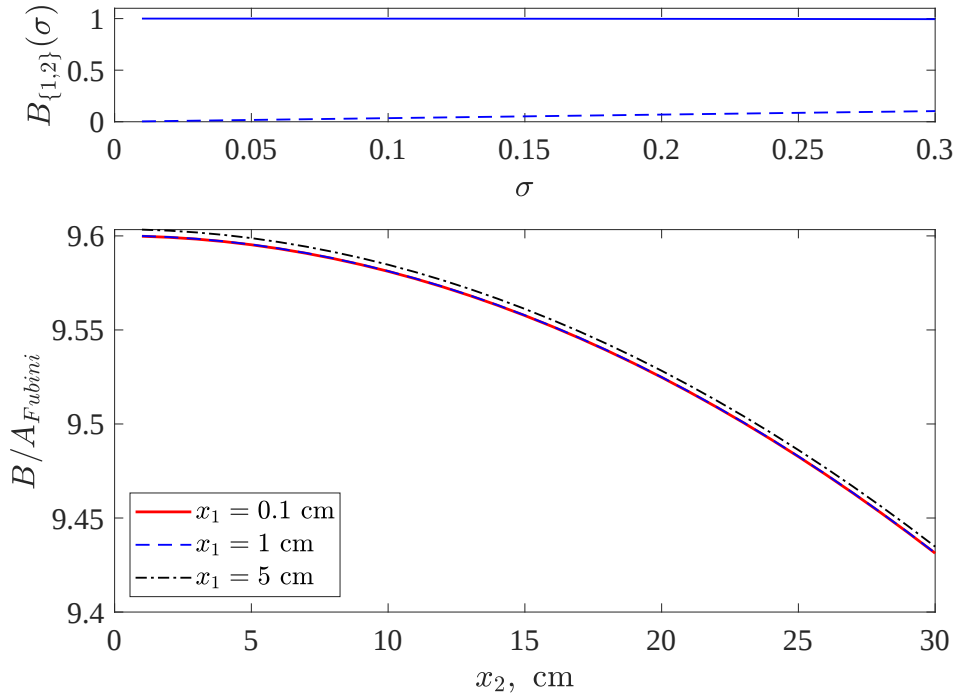


Рис. 2.3. Коэффициенты $B_1(\sigma)$ и $B_2(\sigma)$ членов ряда решения Фубини (2.10)–(2.11) показанные сплошной и штриховой линиями соответственно (верхняя панель) и параметр нелинейности согласно формуле (2.2) для решения Фубини, измеренное в различных начальных и конечных точках (нижняя панель)

молекулярных жидкостей, включая толуол, основывается на допущении полной инвариантности коэффициента Рао (см. п. 1.3.1) по отношению к изменению как температуры, так и давления, создаваемого или нелинейной волной высокой интенсивности или дополнительным статическим давлением (при термодинамическом методе поиска параметра нелинейности на основе скорости линейных волн). Последнее допущение в общем случае не выполняется.

В качестве замены инварианта Рао, позволяющего осуществить отображение изобарной производной в изотермическую, предлагается использовать более обоснованный подход, базирующийся на флуктуационной теории, введенный в работе [24], и показавший свою адекватность для достаточно широкого круга задач линейной акустики в жидких средах различной физико-химической природы от молекулярных до ионных [138] жидкостей.

В качестве инварианта, по аналогии с правилом Рао, предлагается исполь-

зовать безразмерную величину приведенных флуктуаций давления, определенную ранее (1.23) как отношение действительной величины флуктуаций давления к величине квадрата давления в гипотетической среде, обладающей свойствами идеального газа при той же плотности, которую имеет рассматриваемая жидкость ($P_{ig} = \rho RT/M$)

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

В работе [24] для широкого набора жидких углеводородов и их смесей была показана экспоненциальная зависимость параметра приведенных адиабатических флуктуаций ν_s от плотности:

$$\nu_s \equiv \frac{M c^2}{R T} = \Lambda \rho^\lambda, \quad (2.14)$$

где M/R , Λ , λ – константы (R – газовая постоянная).

Проведем процедуру, аналогичную той, которая была выполнена при выводе модели Номото, рассмотрев комбинацию

$$\frac{M c^2}{R T^n} = \Lambda \rho^\lambda, \quad (2.15)$$

в которой введен искусственный показатель степени n с целью проследить в явном виде различия между моделью Номото (для которой $n = 0$, $\lambda = 6$, см. (1.38)) и флуктуационной моделью, для которой $n = 1$ и λ определяется регрессией выражения (2.14) вдоль изобары нормального давления.

Получим значение изобарной производной для выражения (2.15):

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{M c^2}{R T^n} \right) \right)_P = \left(\frac{\partial}{\partial T} (\Lambda \rho^\lambda) \right)_P$$

Раскрывая частные производные в левой и правой частях получаем:

$$\frac{M c}{R T^n} \left[2 \left(\frac{\partial c}{\partial T} \right)_P - \frac{n c}{T} \right] = \frac{M c^2 \lambda}{R T^n \rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P$$

Выполнив сокращение в обеих частях приходим к равенству:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial T} \right)_P = \frac{\lambda c}{2 \rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P + \frac{n c}{2 T}. \quad (2.16)$$

Получим значение изотермической производной для выражения (2.15):

$$\left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{Mc^2}{RT^n} \right) \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial P} (\Lambda \rho^\lambda) \right)_T.$$

Раскрывая частные производные в левой и правой частях получаем:

$$\frac{2Mc}{RT^n} \left(\frac{\partial c}{\partial P} \right)_T = \frac{Mc^2}{RT^n} \frac{\lambda c}{2\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T.$$

Выполнив сокращение в обеих частях приходим к следующему равенству:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial P} \right)_T = \frac{\lambda c}{2\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T. \quad (2.17)$$

Видно, что при $n = 1$ в равенстве (2.16) добавляется дополнительный аддитивный член по сравнению с (1.36), что приводит к изменению величины изобарной производной по сравнению с моделью Номото; равенство же (2.17) сохраняет ту же функциональную форму, что и (1.37) для изотермической производной.

Исходя из определения параметра нелинейности 1.34 раскроем адиабатическую производную

$$\left(\frac{\partial c}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial c}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial c}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S, \quad (2.18)$$

и подставляя выражения (2.16)–(2.17) в (2.18), получаем

$$\left(\frac{\partial c}{\partial P} \right)_S = \frac{\lambda c}{2\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T + \frac{\lambda c}{2\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P + \frac{nc}{2T} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \frac{\lambda c}{2\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_S + \frac{nc}{2T} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S. \quad (2.19)$$

С учетом определения скорости звука, $(\partial \rho / \partial P)_S = c^{-2}$,

$$\frac{B}{A} = \lambda + \frac{n\rho_0 c_0^2}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S, \quad (2.20)$$

и так как

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V_0}{\partial T} \right)_P \equiv \frac{VT\alpha_P}{C_P}, \quad (2.21)$$

то подставляя (2.21) в (2.20), принимая во внимание, что плотность есть величина, обратная удельному объему V_0 , то есть $\rho_0 V_0 = 1$, и сокращая температуру

в числителе и знаменателе, получаем

$$\frac{B}{A} = \lambda + n \frac{c^2 \alpha_P}{C_P}. \quad (2.22)$$

При $n = 0$, то есть для “жидкости Рао”, выражение (2.22) сводится к известной формуле Номото (1.39) при соответствующем $\lambda = 6$, а при условии выполнения степенного масштабирования флуктуаций плотности, $n = 1$, к искомому выражению

$$\frac{B}{A} = \lambda + \frac{c^2 \alpha_P}{C_P}. \quad (2.23)$$

Таким образом, видно, что допущение инвариантного степенного масштабирования не скорости звука самой по себе, а связанных с нею приведенных флуктуаций плотности приводит к появлению в (2.23) дополнительного слагаемого, зависящего от термодинамического состояния жидкости.

В качестве вещества для тестирования расчета параметра нелинейности жидкости при атмосферном давлении снова выберем толуол, свойства параметра нелинейности которого проанализированы выше. В данном случае рассмотрим его значения не для фиксированных условий, а в интервале температур. Для этого снова воспользуемся аналитическими производными свободной энергии (используя ThermoData Engine (TDE) – NIST [136]) для нахождения всех термодинамических величин, требуемых для расчета параметра нелинейности B/A по формуле (1.35). Относительные неопределенности полученных таким образом термодинамических параметров согласно спецификации модели [133] в сравнении с экспериментальными данными: плотность: 0.05 %, изобарная теплоемкость: 0.5 %, скорость звука: 1 %, изотермическая сжимаемость: 2 %, изобарный коэффициент расширения: 1 %. Расчетные значения параметра нелинейности показаны на рис. 2.4 маркерами – кружками с указанием интервала стандартной неопределенности $u_r(B/A) = 0.05$, найденного с применением NIST Uncertainty Machine [139].

Результаты расчета B/A по модели (2.23) показаны на рис. 2.4 маркерами – квадратиками. Для низких температур нетрудно заметить завышение вели-

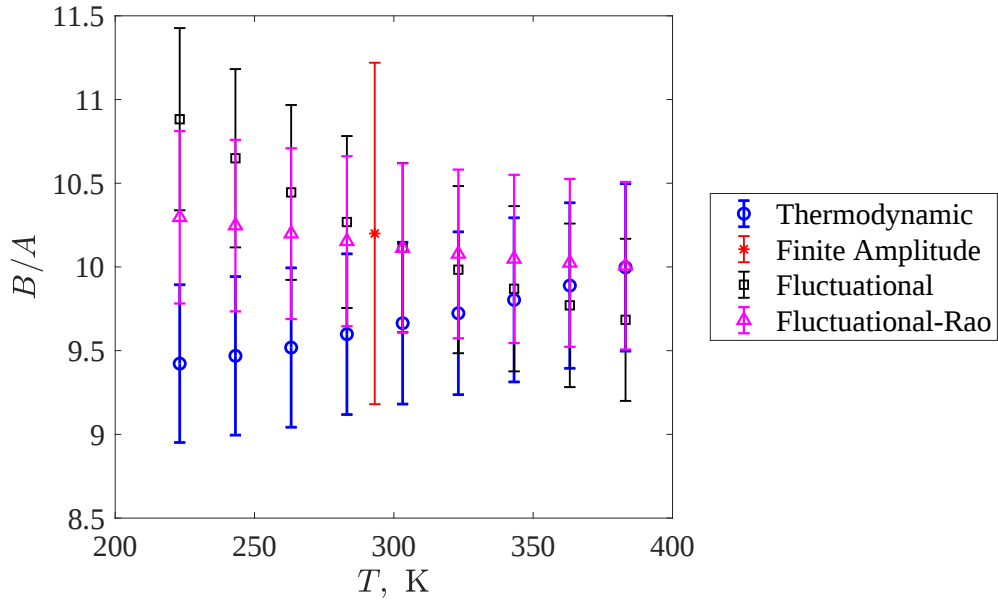


Рис. 2.4. Зависимость параметра нелинейности толуола от температуры при атмосферном давлении: “Thermodynamic” – рассчитанный согласно классическому выражению (1.35) по термодинамическим данным; “Finite amplitude” – из эксперимента, использующего волны конечной амплитуды [127]; “Fluctuational” – рассчитанный согласно выражению (2.23); “Fluctuational-Rao” – при комбинированном расчете с использованием правила Рао для изобары и флуктуационной модели для изотермических производных

чины параметра нелинейности, рассчитанного по (2.23) по отношению к величине, рассчитанной по термодинамическим данным. При этом температурные зависимости демонстрируют противоположное поведение – монотонное убывание и возрастание соответственно. Отношение величин B/A достигает полутора единиц, что превышает размах интервалов неопределенностей, которые не перекрываются на графике. В то же время эта разница в полтора раза меньше, чем для модели Номото. При этом следует отметить, что значение B/A , определенное методом конечных амплитуд, практически лежит на линии, которую можно провести через точки, вычисленные по (2.23). При температурах, выше 263.15 К интервалы неопределенности B/A расчетных и термодинамических данных начинают перекрываться вплоть до температуры кипения. Различие трендов температурной зависимости можно объяснить тем, что в соответствующие выражения (1.35) и (2.23) входят производные термодинамические вели-

чины, точность определения которых существенно ниже, чем у исходных термодинамических характеристик.

Рассмотрим возможные причины отклонения более подробно. Для этого следует обратиться к правилу Рао (1.38) и выражению (2.14) и проследить правильность аппроксимации плотности предсказательными выражениями. На рис. 2.5 показан тест масштабной зависимости для выражений. На панели (А)

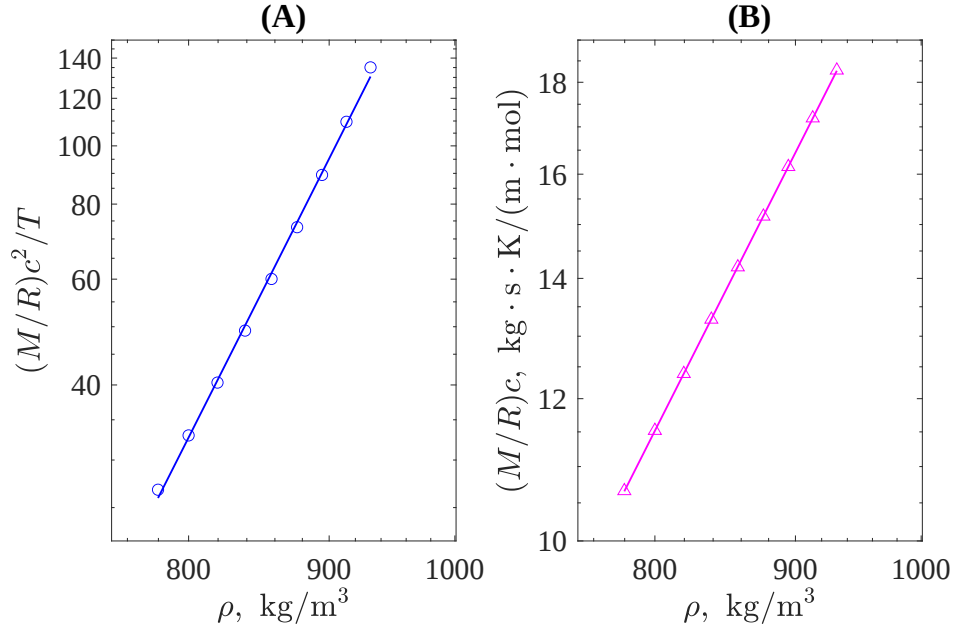


Рис. 2.5. Графики зависимостей параметра приведенных флуктуаций плотности (А) и отношения, выражающего правило Рао (В) в логарифмических координатах как функции плотности вдоль изобары нормального атмосферного давления

сплошной линией представлена зависимость $\nu_s = (M/R)c^2/T$ от ρ , а кружками-маркерами степенная зависимость $\Lambda\rho^\lambda$ от ρ . Параметры Λ и λ определялись как коэффициенты линейной регрессии выражения:

$$\ln(\nu_s) = \ln(\Lambda) + \lambda \ln(\rho) \quad (2.24)$$

и были равны $\Lambda = 1.49 \cdot 10^{-25}$ и $\lambda = 9.1$.

Для проверки масштабного коэффициента в правиле Рао перепишем его в следующем виде:

$$\left(\frac{M}{R_w}\right)^{\lambda_R} c = \rho^{\lambda_R}, \quad (2.25)$$

где величина $\lambda_R = 3$, но в общем случае может быть определена как коэффициент линейной регрессии:

$$\ln \left(\left(\frac{M}{R_w} \right)^{\lambda_R} c \right) = \lambda_R \ln(\rho), \quad (2.26)$$

которую для единообразия с выражением (2.24) можно записать в виде:

$$\ln \left(\frac{M}{R} c \right) = \ln \left(\left(\frac{R_w}{M} \right)^{\lambda_R} \frac{M}{R} \right) + \lambda_R \ln(\rho). \quad (2.27)$$

На панели (В) представлена масштабная зависимость для правила Рао. Треугольными маркерами представлена зависимость величины Mc/R непосредственно от ρ , а сплошной линией зависимость Mc/R от ρ с параметром $\lambda_R = 3.03$, найденным посредством выражения (2.27). Использование логарифмических координат в обоих случаях служит линеаризующим преобразованием, с углами наклона прямых, аппроксимирующих экспериментальные данные, соответствующих масштабным показателям λ и λ_R .

На графиках обеих панелей наблюдается приемлемая линейность, однако разброс точек относительно прямой на панели (А) несколько больше (AAD = 1.83 %) в сравнении с разбросом на панели (В) (AAD = 0.04 %). Следовательно, причины отклонения величины B/A необходимо искать в отдельных компонентах параметра нелинейности в формуле (1.35). Для этого перепишем изобарный и изотермический компоненты параметра нелинейности Номото с использованием выражения (2.25):

$$\left(\frac{\partial c}{\partial T} \right)_P = \frac{\lambda_R c}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P, \quad (2.28)$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial P} \right)_T = \frac{\lambda_R c}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T, \quad (2.29)$$

и выполним сравнение с производными (2.16)–(2.17), графически представленное на рис. 2.6.

Из рис. 2.6 (А) видно, что флуктуационное выражение дает кривую, существенно более близкую к экспериментальной, чем полученная из допуще-

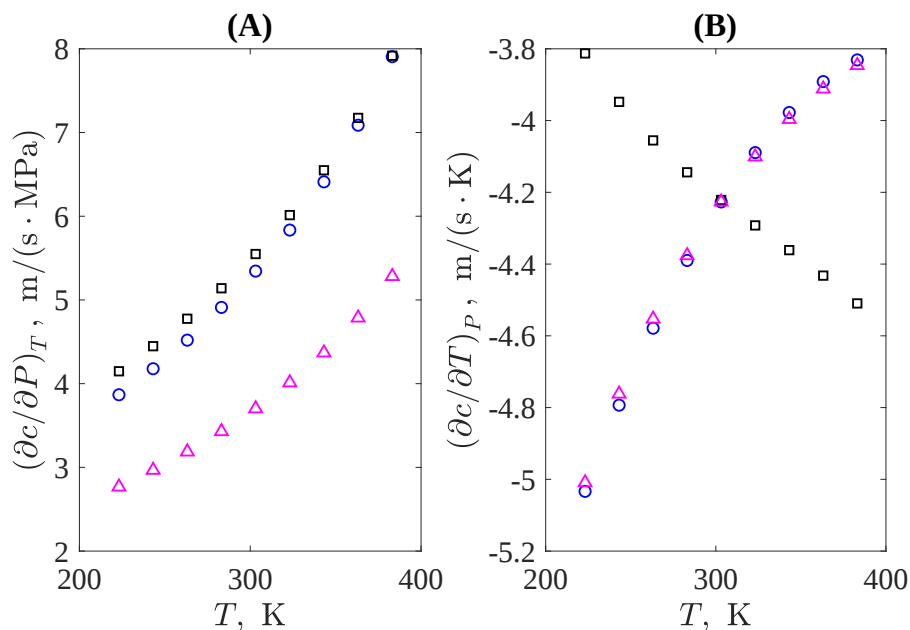


Рис. 2.6. Изотермическая (А) и изобарная (В) производные скорости звука в толуоле при нормальном атмосферном давлении, полученные из экспериментальных данных (кружки), флуктуационной модели (квадратики) и по правилу Рао (треугольники)

ния $R_w = \text{const}$ для изотермической производной. В то же время для изобарной зависимости, рис. 2.6 (В), следует, что зависимость Рао (2.28) выполняется количественно практически на всем интервале температур, в то время как флуктуационная зависимость приводит к качественно неверной температурной зависимости. Последнее является следствием приближенной линейности на рис. 2.5 (А), что сказывается на поведении производной скорости звука, которая чувствительна к наборам входных данных.

Таким образом, открывается возможность уточнения расчетной модели в следующем виде: изотермическая часть $(B/A)'$ формулы (1.35) рассчитывается по формуле (2.17) и масштабным показателем λ , полученным линейной регрессией показателя приведенных флуктуаций давления согласно (2.24) (заметим, что это соответствует успешной предсказательной модели для расчета скорости звука вдоль изотерм при высоких давлениях, обсужденной в [24]), а изобарная $(B/A)''$ – по формуле Рао-Номото (2.28) с масштабным показателем λ_R из (2.27).

Итоговое выражение для параметра нелинейности приобретает вид:

$$\frac{B}{A} = \left(\frac{B}{A}\right)' + \left(\frac{B}{A}\right)'' \equiv \lambda \kappa_T \rho c^2 - \frac{2\lambda_R c^2 T \alpha_P^2}{C_P}, \quad (2.30)$$

где α_P – коэффициент изобарного расширения, C_P – удельная изобарная теплоемкость.

2.4. Адиабатический параметр нелинейности для гептана и додекана

Для дополнительного теста предложенного расчетного метода (2.30) рассмотрим еще двух представителей молекулярных жидкостей – линейные *n*-алканы гептан и додекан. Их выбор обусловлен наличием надежных стандартных справочных данных для термодинамических параметров [140], заданных многопараметрическим уравнением типа Шпана-Вагнера (RefProp) и имеющимися в научной литературе источниками с известными значениями параметра нелинейности B/A , полученными на основе как изобарно-изотермических термодинамических измерений [141], так и результатов нелинейно-волнового зондирования на основе адиабатического фазового метода [142]. Для [142] известны также оценки стандартной абсолютной погрешности, следующие из сущности данного экспериментального метода.

Рассмотрим случаи каждой из жидкостей подробно.

Н-додекан относится к углеводородам с достаточно длинным углеродным скелетом, что накладывает ограничения при проведении линейной регрессии по формуле (2.24), поскольку при высоких температурах для данного типа углеводородов наблюдается отклонение от степенной зависимости (2.14). Данное явление демонстрируется на панели (С) рис. 2.7, на котором синими маркерами представлены точки в интервале температур от 273.15 К до 473.15 К (от замерзания до кипения), а пурпурная прямая представляет собой линейную регрессию по данным в интервале температур от 273.15 К до 333.15 К, выделенным

зелеными маркерами, в котором хорошо выполняется степенная зависимость. Нетрудно заметить возрастающее отклонение точек относительно прямой при увеличении температуры.

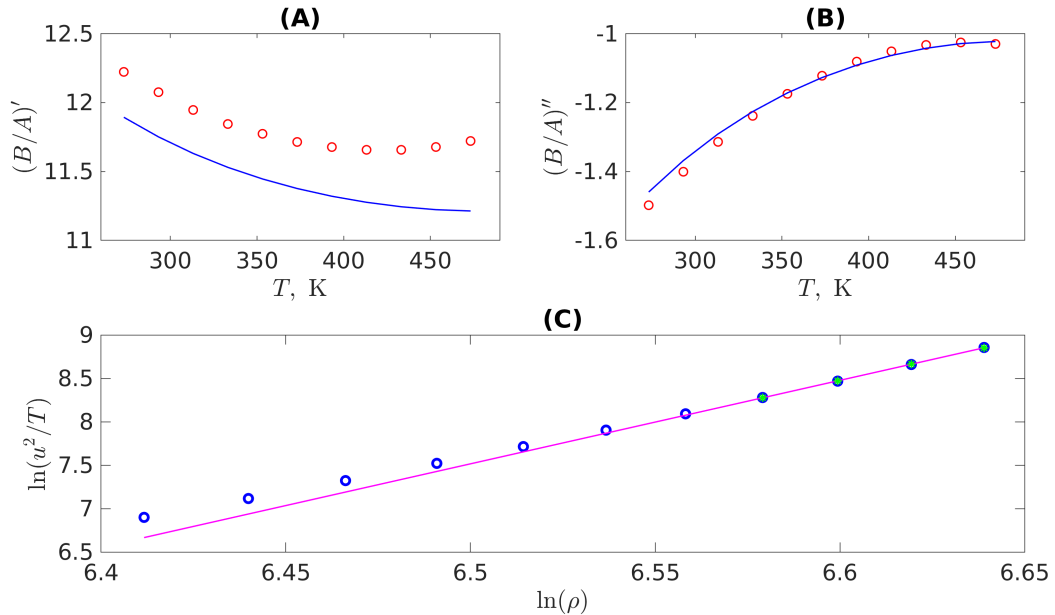


Рис. 2.7. Представление изотермической (панель А), изобарной (панель В) компонент B/A и зависимости параметра приведенных адиабатических флуктуаций для додекана (панель С)

Проведение линейной регрессии по всему интервалу температур приводит к заниженному значению коэффициента $\lambda = 8.5$ и качественно неверному предсказанию величины параметра нелинейности. В свою очередь использование ограниченного интервала температур приводит к значению $\lambda = 9.6$, дающего удовлетворительные результаты. Сравнительный анализ параметров нелинейности для додекана представлен на рис. 2.8.

Можно наблюдать несколько заниженное значение величины рассчитанного параметра нелинейности по выражению (2.30) в сравнении с термодинамическим расчетом по [140] во всем интервале температур. Данное различие можно объяснить отклонением предсказаний флуктуационного выражения изотермического члена $(B/A)'$ от термодинамического, показанное на панели (А) рис. 2.7 синей кривой и красными маркерами соответственно. Однако данное отклонение находится в пределах погрешности расчетного параметра нелинейности с

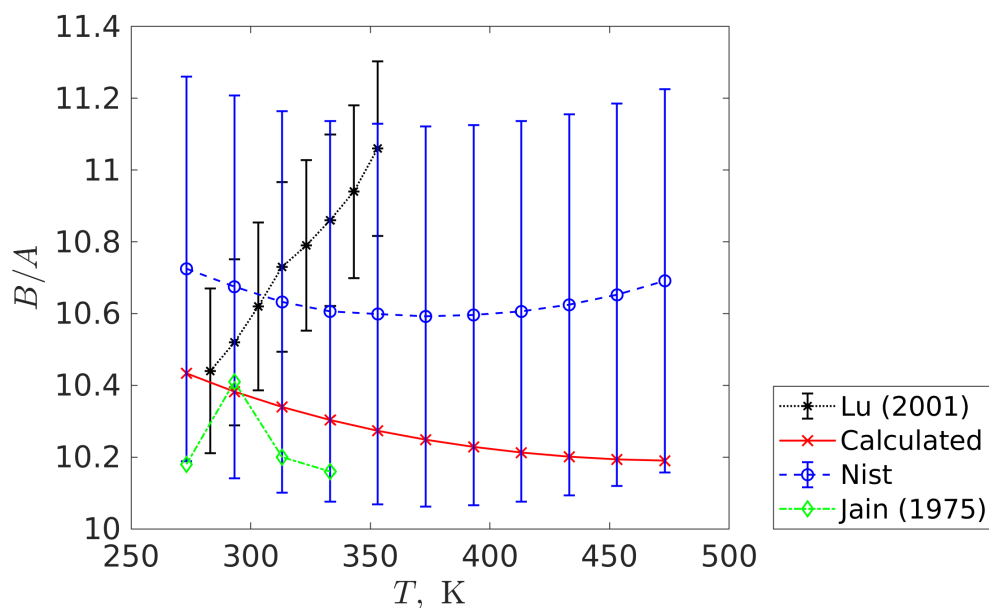


Рис. 2.8. Зависимость расчетного параметра нелинейности от температуры для додекана при нормальном давлении в сравнении с литературными данными. Подписи соответствуют источникам: Lu – [142], Jain – [141], NIST – [140], Calculated – рассчитанный согласно выражению (2.30)

использованием термодинамических данных. В свою очередь изобарный член $(B/A)''$, зависимость для которого от температуры представлена на панели (В) рис. 2.7, рассчитанный с использованием выражения (2.28) (красные маркеры) практически полностью совпадает с рассчитанным по термодинамическим данным (синяя кривая).

Для н-гептана, вследствие достаточно короткой углеродной цепи, зависимость (2.14) выполняется на широком интервале температур: от температуры замерзания $T = 183.15$ К и до $T = 363.15$ К (практически до температуры кипения $T = 371.57$ К), что хорошо иллюстрируется на панели (С) рис. 2.9, где синими маркерами указаны точки из вышеприведенного температурного интервала, а пурпурная прямая представляет собой регрессию по выражению (2.24) с параметром $\lambda = 9$.

Сравнительный анализ величин параметров нелинейности для н-гептана представлен на рис. 2.10.

На всем интервале температур наблюдается удовлетворительное согласо-

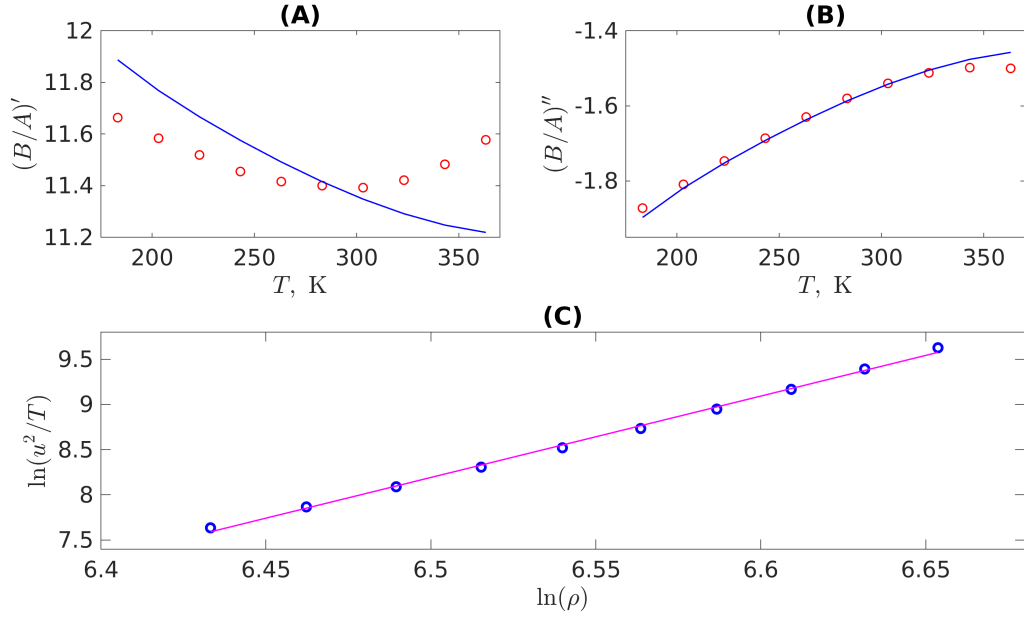


Рис. 2.9. Представление изотермической (панель (А)), изобарной (панель (В)) компонент B/A и зависимости параметра приведенных адиабатических флуктуаций для гептана (панель С)

вание расчетного параметра нелинейности (красные маркеры) с термодинамическим (синие маркеры), кривые значительно ближе находятся друг относительно друга чем в случае с додеканом. Это можно объяснить обратившись к панели (А) рис. 2.9 где показана температурная зависимость величины $(B/A)'$, рассчитанная по термодинамическим данным (красные маркеры) и по флуктуационному выражению (синяя кривая). Видно практически полное соответствие величине, различие в поведении начинает наблюдаться при приближении к температуре кипения – термодинамическая кривая имеет четкую точку минимума вблизи $T = 300$ К, а флуктуационная продолжает линейно убывать. Данный случай, наряду с н-додеканом, демонстрирует ограничения на применимость выражения (2.14) вблизи точек кипения жидкостей. В свою очередь температурная зависимость для выражения $(B/A)''$, представленная на панели (В) рис. 2.9, практически совпадает как для термодинамического выражения (красный маркеры), так и для (2.28), как и в случае с н-додеканом.

Таким образом можно констатировать вполне удовлетворительное согласие значений параметра нелинейности, рассчитанного с использованием выра-

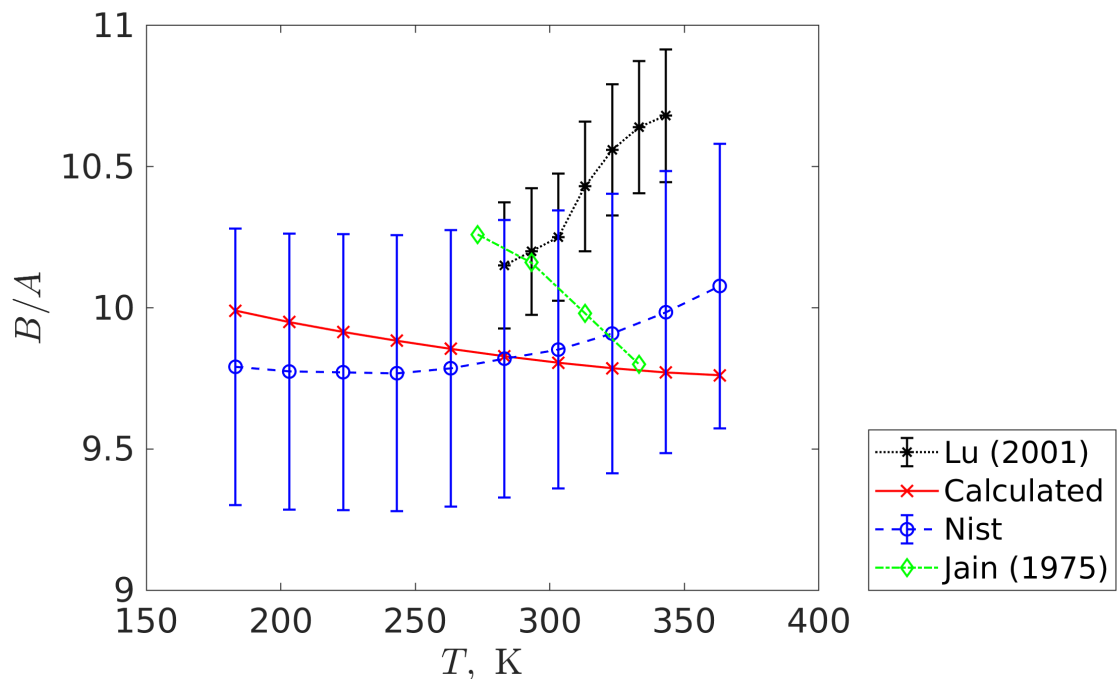


Рис. 2.10. Зависимость расчетного параметра нелинейности от температуры для гептана при нормальном давлении в сравнении с литературными данными. Подписи соответствуют источникам: Lu – [142], Jain – [141], NIST – [140]

жения (2.30) с значением параметра нелинейности, рассчитанного с использованием термодинамических справочных данных [140] при высоких давлениях с учетом заявленного интервала погрешности. При этом следует отметить, что B/A является параметром, значение и температурная зависимость которого характеризуется достаточно высокой (до 10 %) относительной неопределенностью, что также видно по графикам данных из источников [141] и [142] как для н-гептана, так и для н-додекана.

2.5. Выводы по главе

Во второй главе диссертационной работы был проведен комплексный анализ различных подходов к определению адиабатического параметра нелинейности в контексте согласования его величины, являющейся результатом различных методов нелинейно-волнового зондирования и анализа, основанной на соотношениях, заданных уравнениями термодинамики.

На основе численного моделирования с использованием нелинейного уравнения Вестервельта обосновано, что известное в справочной литературе противоречие между величинами параметра нелинейности Байера B/A , полученного по нелинейно-акустическим и термодинамическим измерениям, базируется на переупрощающем допущении использования решения Фубини, пренебрегающего эффектами вязкости, в приближении разложения амплитуд до второй гармоники.

Показано, что корректное значение параметра нелинейности по известным данным может быть получено при помощи предложенного в работе алгоритма их обработки на основе моделирования распространения нелинейной волны путем численного решения нелинейного уравнения Вестервельта с условиями, максимально приближенными к экспериментальным, варьируя параметр нелинейности, входящий в это уравнение до согласования модельного решения для амплитуд первой и второй гармоники с экспериментальными.

В результате исследования вопроса о возможности предсказательного расчета величины B/A на основе равновесных термодинамических данных показано, что расхождение предсказаний модели Номото с экспериментом обусловлено неуниверсальностью зависимости скорости звуковых волн от плотности на изотермическом и изобарном пути деформации среды и выведен корректирующий член, основанный на теории термодинамических флуктуаций давления.

На основе анализа изотермического $(B/A)'$ и изобарного $(B/A)''$ компонентов параметра нелинейности B/A , предложен более точный предсказательный подход, комбинирующий идеи флуктуационной модели для расчета $(B/A)'$ и правила Рао для $(B/A)''$. Предсказательная способность результирующего выражения была подтверждена на примерах расчетов параметра нелинейности для толуола, н-додекана и н-гептана. Полученные по предложенному выражению значения B/A согласуются с надежными экспериментальными данными в пределах соответствующих стандартных неопределенностей в интервале температур от плавления до кипения при нормальном атмосферном давлении.

Глава 3

Параметр нелинейности жидкости при высоких давлениях и построение интегральной кривой “давление—плотность”

3.1. Введение

Как показано в предыдущей главе, термодинамический подход к расчету параметра нелинейности, базирующийся на взаимосвязи между термодинамическими функциями и их производными, является более надежным с точки зрения поиска величины параметра нелинейности, определяющего свойства распространения нелинейной волны большой амплитуды, чем работа непосредственно с экспериментально находимыми параметрами последней. Это связано с тем, что использование термодинамического подхода требует данных, которые могут быть получены при использовании звуковых волн малой амплитуды (т.е. в линейном волновом приближении), что является существенно более надежным с точки зрения техники эксперимента. Они дополняются данными по квазистатическому сжатию несущей среды, что, в свою очередь, может быть реализовано экспериментально при квазистатических изотермических условиях. Такой метод, оперирующий только с изобарными и изотермическими зависимостями, естественным образом реализуем в экспериментальных условиях от измерений при атмосферном давлении вплоть до сверхвысоких давлений (в отличие от трассирования деформации нелинейной волны на адиабатическом пути), как показано в работе Х. Эндо [143] с использованием фундаментальных соотношений приводит к соотношению для изотермического компонента

адиабатического параметра нелинейности Байера (1.35)

$$\left(\frac{B}{A}\right)' = 2\rho_0 c_0 \left(\frac{\partial c}{\partial P}\right)_T = (k-1)\gamma - \frac{1}{\kappa_T} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial P}\right)_T, \quad (3.1)$$

где $\gamma = C_p/C_v$ – отношение теплоемкостей, производная которой $(\partial\gamma/\partial P)_T$ раскрывается как

$$\begin{aligned} \frac{1}{\kappa_T} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial P}\right)_T &= (\gamma-1) \left[(k-1) - \frac{2}{\alpha_P \kappa_T} \left(\frac{\partial \kappa_T}{\partial T}\right)_P \right] + \\ &+ (\gamma-1)^2 \left[k + \frac{1}{\alpha_P^2} \left(\frac{\partial \alpha_P}{\partial T}\right)_P - \frac{2}{\alpha_P \kappa_T} \left(\frac{\partial \kappa_T}{\partial T}\right)_P \right]. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Из уравнения (3.1) видно, что в нем появляется параметр $k = (\partial(1/\kappa_T)/\partial P)_T$, представляющий собой производную по давлению от модуля упругости среды (обратной величины к коэффициенту изотермического сжатия), то есть *изотермический параметр нелинейности*. Следует отметить, что в силу слабой сжимаемости жидкостей, учет соответствующей нелинейной поправки требует анализа данных вплоть до сотен мегапаскалей. При этом предсказательный расчет затрудняется тем, что существующие варианты уравнений состояния для жидкостей, которые не требуют привлечения данных измерений при высоких давлениях, априори обладают слабой обоснованностью и/или низкой точностью при высоких давлениях.

Недавно, в работе [24], была выдвинута идея о принципиально новом альтернативном подходе, который базируется на формальной аналогии между дифференциальными термодинамическими равенствами и теорий динамических систем; при этом происходит замена временной переменной на переменное давление, в результате чего задача расчета плотности при высоких давлениях в случае, когда она известна при атмосферном давлении, становится аналогом задачи Коши. При этом слабая сжимаемость жидкости дает возможность оперировать с классическими методами линейного анализа динамических систем. Однако, в указанной работе, пример такого анализа был приведен только для ограниченной задачи изотермического уравнения FT-EoS, действительного только для относительно низких давлений.

Таким образом, в данной главе рассматривается более общая задача построения предсказательной формы уравнений состояния жидкой среды на основе методов теории динамических систем с учетом полного набора допустимых нелинейных поправок следующего приближения после линейного. Помимо результата в виде возможности предсказательного расчета параметра нелинейности при высоких давлениях (а не только атмосферном), это дает возможность высокоточного расчета жидкой среды, деформируемой давлениями вплоть до гигапаскального интервала.

Последнее дает также естественный переход к задачам исследования свойств жидких сред при распространении в них возмущений, создаваемых не только слабо-нелинейными волнами (учитывающие поправку параметра нелинейности Байера), но и сильно-нелинейными ударными волнами. В отношении последних рассматривается как прямая задача определения изменения плотности, создаваемого ударной волной, так и обратная – восстановления создаваемого ею давления при ударно-волновом зондировании среды.

Изложение материала в главе базируется на публикациях [144, 145].

3.2. Уравнение состояния жидкости на основе теории линейного отклика и нелинейных поправок

Рассмотрим зависимость плотности жидкости от температуры и давления в виде трехмерного графика как показано на рис. 3.1 на примере н-гептана. Для визуализации использовались данные, предоставленные NIST TDE [140] на основе обработки большого массива экспериментальных результатов.

Выделим на графике произвольную точку с координатами (T_0, P_0, ρ_0) на изобаре нормального давления, обозначим её как (A) , и рассмотрим медленное (квазистатическое) изменение состояния жидкости, при котором не происходит скачкообразных изменений ее параметров, т.е. кривая термодинамического пути является дифференцируемой.

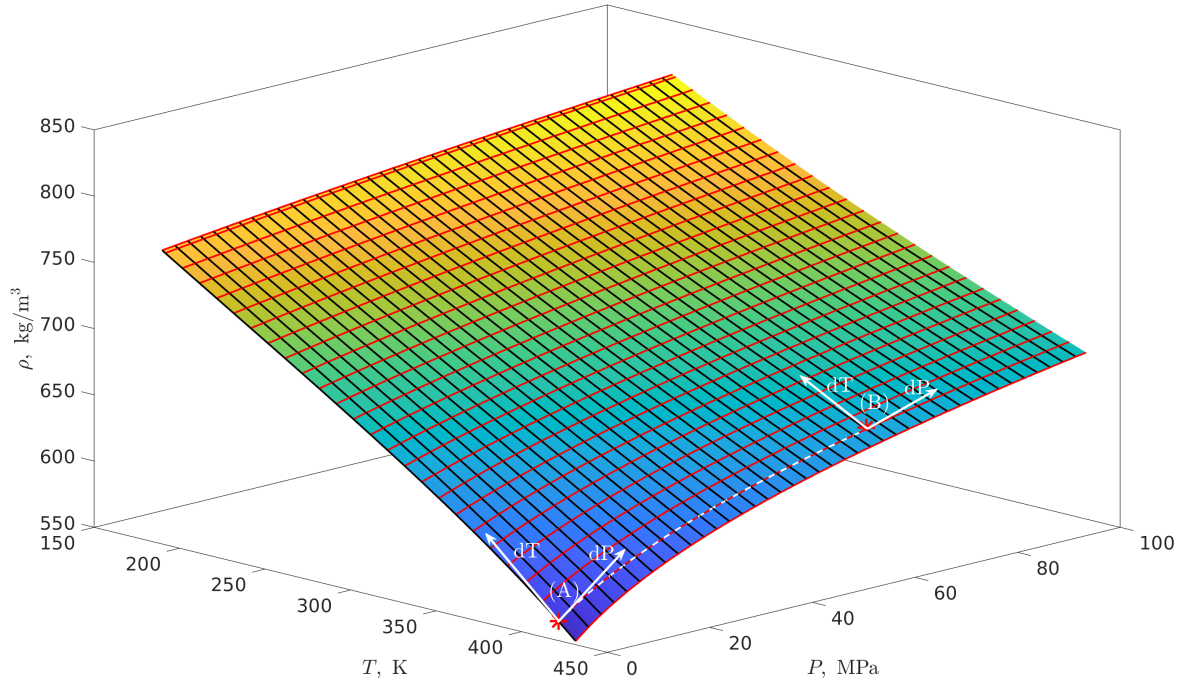


Рис. 3.1. Трехмерный график зависимости плотности от температуры и давления для н-гептана. Красными линиями показаны изотермы, черными изобары

Немного изменим состояние жидкости – перейдем в произвольную точку (B). В общем случае, при малом изменении обоих параметров, изменение плотности при бесконечно малом изменении температуры $T_0 + dT$ и давления $P_0 + dP$ составит

$$d\rho = \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T dP \quad (3.3)$$

Таким образом для предсказания величины плотности в произвольно взятой точке (T, P) при известной начальной в точке (T_0, P_0) путем интегрирования необходимо знать вид изотермической $(\partial \rho / \partial P)_T$ и изобарной производной $(\partial \rho / \partial T)_P$ как функций параметров состояния, что накладывает определенные трудности, так как, будучи производными, они накладывают еще более жесткие требования на уравнение состояния.

Однако ситуация становится проще, если учесть слабую сжимаемость жидкостей при постоянной температуре и рассматривать только изотермическое сжатие. Такое ограничение естественно и с точки зрения экспериментальной

реализации квазистатического сжатия, производимого путем изменения объема ячейки, заполненной исследуемой жидкостью, и помещенной в термостат. При рассмотрении перемещения вдоль изотермы T_0 из точки (A) в точку (B), выделенного на рис. 3.1 белой пунктирной линией, выражение (3.3) можно записать в виде:

$$d\rho = \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T dP, \quad (3.4)$$

интегрируя которое в диапазоне давлений от P_0 до P можно получить общее выражение для плотности:

$$\rho = \rho_0 + \int_{P_0}^P \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T dP. \quad (3.5)$$

Таким образом вся задача нахождения плотности сводится к необходимости отыскания общего вида функции $f(T, P)$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = f(T, P) \quad (3.6)$$

для каждого из значений T_0 на изобаре P_0 :

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_{T, P=P_0} = \rho_0 \kappa_T^0, \quad (3.7)$$

и решении соответствующей задачи Коши, принимая во внимание то, что жидкость малосжимаема, то есть проводя определенную аналогию методами анализа динамических систем в окрестности заданной точки равновесия. По аналогии с разложением, использованным при определении адиабатического параметра нелинейности (1.32), представим функцию давления в жидкой среде $P(X)$ в виде разложения в ряд Тейлора вдоль изотермы T при нормальном давлении $P = P_0$:

$$P = P_0 + \sum_n \frac{X_0^n}{n!} \left(\frac{\partial^n P}{\partial X^n} \right)_{T, P=P_0} \left(\frac{X - X_0}{X_0} \right)^n, \quad (3.8)$$

где X обозначает либо плотность ρ , либо удельный объем $V = \rho^{-1}$.

Давление удобнее использовать как реакцию на изменение относительной плотности/объема, поскольку последние меняются слабо вследствие малой сжимаемости жидкостей, что позволяет оперировать только членами разложения первого порядка малости:

$$P = P_0 + X_0 \left(\frac{\partial P}{\partial X} \right)_{T,P=P_0} \left(\frac{X - X_0}{X_0} \right) + \sum_{n>2} \frac{X_0^n}{n!} \left(\frac{\partial^n P}{\partial X^n} \right)_{T,P=P_0} \left(\frac{X - X_0}{X_0} \right)^n \approx$$

$$\approx P_0 + X_0 \left(\frac{\partial P}{\partial X} \right)_{T,P=P_0} \left(\frac{X - X_0}{X_0} \right). \quad (3.9)$$

Введем понятие отклика. Под откликом понимается отношение относительного изменения величины давления в среде к относительному изменению её плотности (либо удельного объема). Взяв производную от выражения (3.8) вдоль изотермы получаем величину отклика:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial X} \right)_{T,P>P_0} = \sum_{n>0} \frac{X_0^{n-1}}{(n-1)!} \left(\frac{\partial^n P}{\partial X^n} \right)_{T,P=P_0} \left(\frac{X - X_0}{X_0} \right)^{n-1}, \quad (3.10)$$

По аналогии с выражением (3.8) будем рассматривать только первые члены разложения:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial X} \right)_{T,P>P_0} \approx \left(\frac{\partial P}{\partial X} \right)_{T,P=P_0} + X_0 \left(\frac{\partial^2 P}{\partial X^2} \right)_{T,P=P_0} \left(\frac{X - X_0}{X_0} \right). \quad (3.11)$$

Перепишем выражение (3.9) в виде:

$$\frac{P - P_0}{(\partial P / \partial X)_{T,P=P_0}} = X_0 \left(\frac{X - X_0}{X_0} \right) \quad (3.12)$$

и, подставив в (3.11), получим окончательное выражение для величины отклика:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial X} \right)_{T,P>P_0} = \left(\frac{\partial P}{\partial X} \right)_{T,P=P_0} [1 + k'_X \kappa_T^0 (P - P_0)] \quad (3.13)$$

где κ_T^0 – изотермическая сжимаемость при $P = P_0$, k'_X можно определить как безразмерный параметр изотермической нелинейности:

$$k'_X = \pm \frac{\left(\frac{\partial^2 P}{\partial X^2} \right)_{T,P=P_0}}{\frac{1}{X_0} \left(\frac{\partial P}{\partial X} \right)_{T,P=P_0}}. \quad (3.14)$$

Знаки “+” и “−” соответствуют $X = \rho$ и $X = V$ соответственно.

Перейдем к рассмотрению частных случаев. Выполним подстановку $X = V$:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,P>P_0} = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,P=P_0} [1 + k' \kappa_T^0 (P - P_0)], \quad (3.15)$$

и, применив определение изотермической сжимаемости $\kappa_T = -V^{-1} (\partial V / \partial P)_T$, проведем интегрирование в диапазоне давлений от P_0 до P :

$$\int_{P_0}^P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,P>P_0} dP = -V_0 \kappa_T^0 \int_{P_0}^P \frac{dP}{1 - k' \kappa_T^0 (P - P_0)}. \quad (3.16)$$

В результате получается классическое уравнение Тейта (1.14):

$$V = V_0 \left(1 - \frac{1}{k'} \ln [1 + k' \kappa_T^0 (P - P_0)]\right), \quad (3.17)$$

где

$$k' = k'_V = -\frac{\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T,P=P_0}}{\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,P=P_0}} \quad (3.18)$$

представляет собой безразмерный параметр нелинейности, определяемый через изотермическое изменение приведенного объема, т.е. уравнение (3.18) передает физический смысл этого коэффициента в уравнении Тейта, представляющим ранее только как феноменологический параметр.

Выполним подстановку $X = \rho$ в уравнение (3.13):

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{T,P>P_0} = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{T,P=P_0} [1 + \tilde{k}' \kappa_T^0 (P - P_0)]. \quad (3.19)$$

Выполним интегрирование по аналогии с (3.16) по давлению с учетом определения изотермической сжимаемости как $\kappa_T = \rho^{-1} (\partial \rho / \partial P)_T$:

$$\int_{P_0}^P \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_{T,P>P_0} dP = \rho_0 \kappa_T^0 \int_{P_0}^P \frac{dP}{1 + \tilde{k}' \kappa_T^0 (P - P_0)}. \quad (3.20)$$

В результате получим уравнение для предсказания плотности жидкости при повышенных давлениях на основе теории термодинамических флуктуаций

(FTEoS) (1.21) [24]:

$$\rho = \rho_0 \left(1 + \frac{1}{\tilde{k}'} \ln \left[1 + \tilde{k}' \kappa_T^0 (P - P_0) \right] \right) \quad (3.21)$$

где

$$\tilde{k}' = k'_\rho = \frac{\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2} \right)_{T, P=P_0}}{\frac{1}{\rho_0} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{T, P=P_0}}. \quad (3.22)$$

также представляет собой изотермический параметр нелинейности в общем случае не равный k' из выражения (3.18).

Однако уравнение Тейта может приводить к нулевым или отрицательным удельным объемам; в частности при выполнении условия

$$P \geq P_0 + \frac{1}{k' \kappa_T^0} (e^{k'} - 1) \quad (3.23)$$

выражение (3.17) будет давать отрицательный результат для плотности или удельного объема. Уравнение FT-EoS лишено такой особенности, но неприменимо к диапазону сверхвысоких давлений.

Следует так же отметить, что пренебрежение членами более высокого порядка, требуемые теории линейного отклика, приводит к двум эффектам: систематической недооценке плотности в области сверхвысоких давлений и постоянству внутреннего давления P_i в жидкости:

$$P_i = T \frac{\alpha_P}{\kappa_T} - P$$

вдоль изотерм, тогда как в действительности оно уменьшается от $P_i^0 = P_i(0)$ до некоторого минимального значения, а затем начинает расти, даже преодолевая значение P_i^0 для высоких давлений. Усреднение по диапазону давлений, где эти отклонения вокруг P_i^0 относительно сбалансированы по величине, объясняет исключительные предсказательные свойства FT-EoS для не сверхвысокого давления.

Применим теперь теорию линейного отклика не к плотности/объему, а непосредственно к объемному модулю $\rho (\partial P / \partial \rho)_T$. Для этого представим величину объемного модуля в виде разложения в ряд Тейлора по степеням давления

в среде:

$$\begin{aligned} \rho \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{T, P > P_0} &= \rho_0 \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{T, P = P_0} + \left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\rho \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right) \right)_{T, P = P_0} \right]_{T, P = P_0} (P - P_0) + \\ &+ \sum_{n > 1} \frac{1}{n!} \left[\frac{\partial^n}{\partial P^n} \left(\rho \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right) \right)_{T, P = P_0} \right]_{T, P = P_0} (P - P_0)^n. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Оставляя только первые члены разложения и применив определение изотермической сжимаемости приходим к выражению:

$$\rho \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{T, P > P_0} = (\kappa_T^0)^{-1} [1 + k_M \kappa_T^0 (P - P_0)], \quad (3.25)$$

где коэффициент пропорциональности k_M определяется как:

$$k_M = \left(\frac{\partial}{\partial P} \left[\rho \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{T, P = P_0} \right] \right)_{T, P = P_0}. \quad (3.26)$$

Выполнив группировку членов можно провести интегрирование в диапазоне давлений от P_0 до P :

$$\kappa_T^0 \int_{P_0}^P \frac{dP}{1 + k_M \kappa_T^0 (P - P_0)} = \int_{P_0}^P \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_{T, P > P_0} dP, \quad (3.27)$$

приходим к уравнению Мурнагана (1.16), хорошо описывающему плотность жидкостей при сверхвысоких давлениях, а также в изотропных твердых телах при их нелинейном сжатии:

$$\rho = \rho_0 [1 + k_M \kappa_T^0 (P - P_0)]^{1/k_M}. \quad (3.28)$$

3.3. Параметры уравнений состояния при

квазистатическом сжатии среды

Под квазистатическим сжатием среды понимается достаточное медленное изменение давления, при котором температура среды остается постоянной (успевает произойти теплообмен с окружающей средой для установления равновесия). Проанализируем поведение уравнений состояния при низких $P \sim P_0$ и

высоких $P \gg P_0$ давлениях. Рассмотрим случай низких давлений. Перепишем уравнение Тейта (3.17) в виде:

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 - (1/k') \ln [1 + k' \kappa_T^0 (P - P_0)]} \quad (3.29)$$

Принимая во внимание малость величины $(1/k') \ln [1 + k' \kappa_T^0 (P - P_0)]$ можно воспользоваться широко известными приближенными соотношениями $(1 - x)^{-1} \approx 1 + x$ и $\ln(1 + x) \approx x$ для $x \ll 1$ и записать выражение в приближенном виде:

$$\rho \approx \rho_0 \left(1 + \frac{1}{k'} \ln [1 + k' \kappa_T^0 (P - P_0)] \right), \quad (3.30)$$

которое структурно похоже на уравнение FTEoS (3.21).

Рассмотрим поведение уравнения Мурнагана (3.28). Для этого перенесем ρ_0 в левую часть и прологарифмируем обе части выражения:

$$\ln \left(1 + \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \right) = \frac{1}{k_M} \ln [1 + k_M \kappa_T^0 (P - P_0)], \quad (3.31)$$

и, применив ранее представленные формулы приближения, получим выражение:

$$\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \approx \frac{1}{k_M} \ln [1 + k_M \kappa_T^0 (P - P_0)], \quad (3.32)$$

дальнейшее упрощение которого приводит к:

$$\rho \approx \rho_0 \left(1 + \frac{1}{k_M} \ln [1 + k_M \kappa_T^0 (P - P_0)] \right), \quad (3.33)$$

Таким образом можно сделать вывод о том, что все три уравнения (3.21), (3.30), (3.33) при сравнительно небольших давлениях представляются одинаковой структурой. Но, поскольку уравнения должны предсказывать примерно одинаковое значение плотности в области пониженных давлений, можно сделать вывод о приближенном равенстве коэффициентов $k' \approx \tilde{k}' \approx k_M$.

Рассмотрим поведение уравнений состояния в области повышенных давлений $P \gg P_0$.

Можно показать, что коэффициенты k_M и k' в области высоких давлений связаны следующим соотношением:

$$k_M = \tilde{k}' + 1. \quad (3.34)$$

В самом деле, перепишем выражение (3.22) в виде:

$$\tilde{k}' + 1 = \left(\rho_0 \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2} \right)_{T,P=P_0} + \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{T,P=P_0} \right) / \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{T,P=P_0}.$$

Свернем числитель как производную произведения и, применив соотношение $(\partial f / \partial x) / (\partial g / \partial x) = (\partial f / \partial g)$, получим соотношение (3.34):

$$\begin{aligned} \tilde{k}' + 1 &= \left(\frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{T,P=P_0} \right] \right)_{T,P=P_0} / \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{T,P=P_0} = \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial P} \left[\rho \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{T,P=P_0} \right] \right)_{T,P=P_0} \equiv k_M. \end{aligned}$$

Это означает, что k_M , полученный как эмпирический коэффициент кривой, аппроксимирующей экспериментальные данные при очень высоком давлении, должен быть больше коэффициента, полученного из теории линейного отклика при низком давлении, и эти два значения не совпадают.

Таким образом, подстановка $k_M = \tilde{k}'$ в уравнение Мурнагана приведет к занижению плотности при очень высоких давлениях.

В свою очередь, похожим образом связаны коэффициенты k' и $\tilde{k}'$:

$$k' = \tilde{k}' + 2. \quad (3.35)$$

Покажем это. Удельный объем V связан с плотностью ρ соотношением $\rho V = 1$, из которого следует правило преобразования дифференциалов $\partial f / \partial V = -\rho^2 \partial f / \partial \rho$, где f – некоторая термодинамическая функция. Перепишем соотношение для k' с заменой производных по удельному объему производными по плотности:

$$k' = - \left(-V_0 \rho_0^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \left(-\rho^2 \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{T,P=P_0} \right)_{T,P=P_0} \right) / \left(-\rho_0^2 \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{T,P=P_0} \right)$$

Раскрывая производную произведения в числителе и проведя сокращение на ρ_0 приходим к выражению:

$$k' = \left(2 \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{T, P=P_0} + \rho_0 \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2} \right)_{T, P=P_0} \right) / \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{T, P=P_0}$$

которое после последовательного деления числителя на знаменатель и использования определения для $\tilde{k}'$ приводит к соотношению (3.35).

Таким образом, в этом случае параметр, подобранный для высокого давления, также больше, чем параметр, основанный на линейном отклике. Но, поскольку уравнение Тейта записано относительно удельного объема, использование $k' = \tilde{k}'$ вместо эмпирически выбранного k' приведет к недооценке удельного объема и, соответственно, переоценке плотности. Наглядно завышение и занижение плотности при повышенных давлениях уравнениями Тейта и Мурнагана соответственно будут продемонстрированы на примерах прототипических жидкостей: этанола и метанола в п. 3.4 данной главы.

Таким образом, в области высоких давлений эквивалентность параметров k' , $\tilde{k}'$ и k_M не выполняется. Исходя из того, что эффекты уравнений Тейта и Мурнагана при сверхвысоких давлениях противоположны и предсказания уравнениями примерно одинакового значения плотности при малых давлениях, для предсказания плотности при сверхвысоких давлениях предлагается использовать результат полусуммы уравнений Тейта ρ_{pred}^{Tait} и Мурнагана $\rho_{pred}^{Murnaghan}$:

$$\rho_{pred} = \frac{\rho_{pred}^{Tait} + \rho_{pred}^{Murnaghan}}{2}, \quad (3.36)$$

где уравнение Тейта (3.17) записывается не для удельного объема V , а для плотности:

$$(\rho_{pred}^{Tait})^{-1} = \rho_0^{-1} \left(1 - \frac{1}{k'} \ln [1 + k' \kappa_T^0 (P - P_0)] \right) \quad (3.37)$$

с коэффициентом пропорциональности k' , равным

$$k' = \rho_0 \left(\frac{\partial [\rho(P) \kappa_T(P)]^{-1}}{\partial P} \right)_{P=P_0} \quad (3.38)$$

и структурно похожим на коэффициент k_M уравнения Мурнагана (3.28).

Заметим, что все параметры уравнения (3.36), за исключением изотермического параметра нелинейности k' , заданного выражением, содержащим вторую производную плотности (уравнение (3.38), в котором изотермическая производная κ_T может быть выражена из комбинации плотности, изобарной теплоемкости и скорости звука при нормальном давлении) известны в начальной точке (P_0, T_0) . Однако, величина k' не может быть выражена из данных изобарных измерений в направлении, ортогональном интегральной кривой $\rho(P, T_0)$, см. рис. 3.1. Поэтому ее величину следует определять уже не из математических, а из физических соображений, в частности перспективной представляется ее вывод и интерпретация на основе современной фононной теории жидкостей.

3.3.1. Интерпретация параметра нелинейности k' в рамках фононной теории жидкостей

Фононная теория термодинамики жидкости [26, 146, 147] – это современный подход, количественно рассматривающий идею Френкеля [25] о том, что достаточно плотные жидкости обладают определенными свойствами, которые приближают их скорее к твердым телам, нежели к газам. Прежде всего, речь идет о кратковременных (временных интервалах короче некоторого характерного времени релаксации) мгновенных колебаниях молекул жидкости, которые напоминают неупорядоченное твердое тело, тогда как молекулярное движение на временах, больших характерного времени релаксации, демонстрирует молекулярную перестройку посредством диффузионноподобных скачков. Такая картина позволила авторам цитируемой работы объяснить ряд эффектов, связанных с изохорной теплоемкостью простых жидкостей, в частности, переход от ее значения, практически соответствующего закону твердого тела Дюлонга-Пти при температурах, близких к плавлению, к значению в 1.5 раза меньшему в сторону высоких температур.

Но для пояснения физического смысла коэффициента k' (3.38) необходи-

мо фокусироваться не на энергии/релаксации, а на «геометрических» особенностях, приводящих к зависимости изотермической сжимаемости от давления. Конечно, сжимаемость (или объемный модуль) жидкостей и твердых тел ведет себя по-разному как мера линейного отклика на повышение давления, особенно вблизи линии сосуществования жидкости и пара (или давления окружающей среды). Однако нелинейный отклик изменения плотности жидкости, заданный изотермическим коэффициентом нелинейности (3.38), обнаруживается действующим как нелинейность сжатых изотропных твердых тел, определяемая их спектральными характеристиками, которые, в свою очередь, определяются микроскопическим параметром Грюнайзена Γ .

В настоящей работе принимается, что указание конкретной модели межмолекулярных взаимодействий не требуется, и коэффициент k' можно определить как величину тангенса угла наклона в линейной аппроксимации комбинации макроскопических термодинамических параметров: скорости звука и плотности при давлении окружающей среды P_0 в логарифмических координатах

$$\ln(c_0(T)^3 \rho_0(T)) = \text{const} + k \ln(\rho_0(T)) \quad (3.39)$$

с двумя возможными реализациями. Первая – непосредственно величина $k' = k$, дающая дробные числа. Во втором случае округление применяется следующим образом: если k не отличается от ближайшего целого числа более чем на 0.1 (т. е. сопоставимо с оценкой математического ожидания неопределенности хорошо обработанных справочных данных при давлении окружающей среды), то $k' = \text{round}(k)$, т. е. округление до ближайшего целого числа; в противном случае, $k' = \text{ceil}(2k)/2$, т.е. производится округление до ближайшего целого числа или полуцелого числа в сторону положительной бесконечности.

Физически уравнение (3.39) имеет ясный смысл в рамках фононной теории жидкостей в изотропном квазигармоническом приближении. А именно, учитывая высокотемпературный предел изотропной модели Дебая, характерная частота наивысшей фононной моды при высоких температурах (рассматриваемый

нами диапазон) определяется выражением $\nu_{max} \sim c/L$, где L — характерное межмолекулярное расстояние, которое можно оценить через обратный кубический корень из плотности. Таким образом, уравнение (3.39) можно переписать как

$$k' = \left(\frac{\partial (c_0(T)^3 \rho_0(T))}{\partial (\rho_0(T))} \right)_{P=P_0} \equiv 3 \left(\frac{\partial \ln \nu_{max}}{\partial \ln \rho_0} \right)_{P=P_0} = 3\Gamma, \quad (3.40)$$

где Γ — микроскопический (не термодинамический) параметр Грюнайзена.

Параметр Грюнайзена, введенный [148] как мера отклика мод колебаний решетки кристалла с частотами ν_j на изменение объема кристалла V

$$\Gamma_j = -\frac{\partial \ln \nu_j}{\partial \ln V}$$

сводится к одному значению (правая часть уравнения (3.40)) на пределе высоких температур, как это наблюдается для предела высоких температур (приводящего к закону Дюлонга-Пти) теории теплопроводности Дебая, и может быть связана со сжимаемостью (не указанной соответственно изо-свойству), что было впервые упомянуто на полуколичественном уровне самим Дебаем [149] и исследовано более подробно Слейтером [28], который обсуждал реакцию ν_{max} , определяемую изотермической сжимаемостью, на изменение объема в рамках теории Дебая. Обзор этих вопросов можно найти в работе [150].

Переводя этот подход на жидкости, выражение, связывающее изменение одной колебательной частоты на характерном межмолекулярном расстоянии, было рассмотрено Мелвином-Хьюзом для упрощенной модели точечных частиц, колеблющихся в потенциале Ми [151], что привело также к связи параметров потенциала и параметров уравнения Мурнагана [152].

Упомянутую выше процедуру округления можно интерпретировать в терминах правила Рао (1.38), которое имеет определенную подоплеку в характере колебательных молекулярных движений. В то же время эта интерпретация определяет предел применимости предлагаемой модели: она справедлива, когда можно пренебречь сильными эффектами ангармоничности и молекулярной диффузии в жидком состоянии. В общем случае верхняя граница определяется

нормальной температурой кипения, но на практике целесообразно проверять точность аппроксимации прямой, заданной уравнением (3.39).

Само по себе уравнение (3.39) можно связать с правилом Рао (1.38). В самом деле, беря 9-ю степень обеих сторон уравнения (1.38) и логарифмируя, мы получаем следующую форму

$$\ln (c_0(T)^3 \rho_0(T)) = 9 \ln (R_R/M) + 10 \ln (\rho_0(T)), \quad (3.41)$$

то же самое, что и уравнение (3.39), но с фиксированным коэффициентом $k = 10$.

Связь скорости звука с характерными колебаниями молекул (их частотой и энергией) в жидкости как возможное происхождение уравнения (1.38) была отмечена еще в одной из ранних работ Рао [153, 30], однако без какой-либо связи с изменениями изотермической сжимаемости. Позднее аналогия между правилом Рао в жидкостях и изменением Дебая-Слейтера изотермической сжимаемости, связанным с микроскопическим параметром Грюнайзена, была предложена Свами [154]. Но автор цитируемой работы больше сосредоточился на значении постоянной Рао и использовании термодинамического параметра Грюнайзена (параметра псевдоГрюнайзена), который хорошо применим к изотропным твердым телам и жидким металлам, но не применим для молекулярных жидкостей.

Помимо практической применимости, уравнение (3.36) устраняет давно обсуждаемое до сих пор противоречие между применимостью уравнений Тейта и Мурнагана [17, 18, 155, 156]. Как показано в работе [20], качественный характер реакции изотермического модуля объемной упругости на изменение давления вдоль изотермы существенно зависит от молекулярной упаковки; он лучше воспроизводится уравнением Мурнагана только для состояний с плотно упакованными молекулами; в противном случае линейность приведенного объемного модуля (см. уравнение (3.38), приводящее к FT-EoS), выполняется лучше. Уравнение Тейта, взятое как интерполирующая феноменологическая формула, уравнивает свои параметры между этими двумя случаями, что

может привести к отклонению в зависимости от того, какая часть изотермы больше влияет на процедуру аппроксимации.

Отдельного внимания заслуживает проверка соответствия между изотермическими параметрами, рассчитанными из фундаментального уравнения состояния (3.38) и полученными из насыщенных данных (3.39).

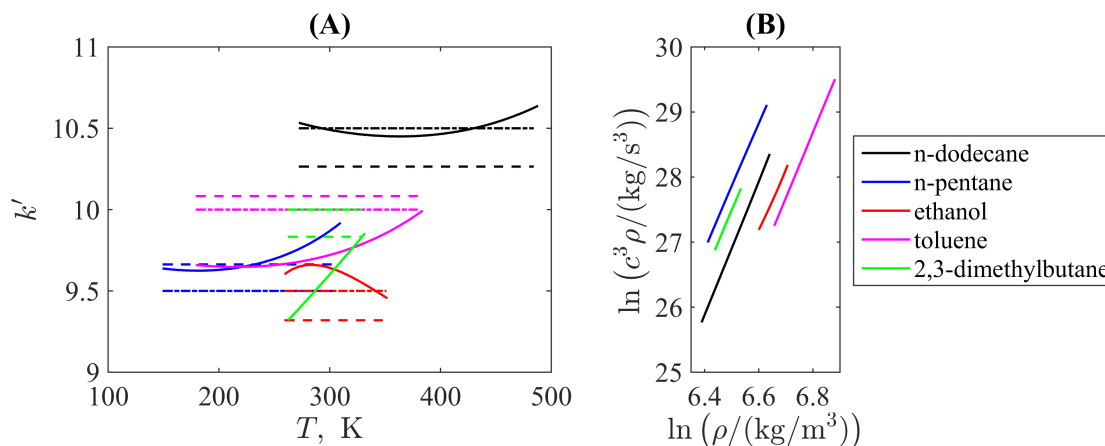


Рис. 3.2. (А) Примеры параметра изотермической нелинейности от тройной точки до нормальной точки плавления для насыщенных молекулярных жидкостей разных классов, где сплошные линии – это точечные термодинамические значения, рассчитанные явно с производными фундаментальных уравнений состояния, включенных в NIST REFPROP [137], а пунктирные линии – это средние значения, определенные как значения коэффициентов наклона линейных аппроксимаций, показанных в (В). Жидкости обозначены одинаковыми цветами в обеих подпанелях

Рис. 3.2 (А) иллюстрирует сравнение параметра изотермической нелинейности k' для некоторых примеров молекулярных жидкостей, принадлежащих к разным химическим классам: н-алканы, т. е. линейные углеводороды с разной длиной цепи, сильно разветвленный изомер (2,3-диметилбутан), типичные ароматические и полярные соединения (толуол и этанол соответственно). Отсчет для большинства кривых берется от тройной точки до нормальной точки кипения вдоль кривой насыщения (то есть, в принципе, не отличается от значений, определенных для условия давления окружающей среды для термодинамических параметров объемной жидкости), которые рассчитываются непосредственно из определения, заданного уравнением (3.38).

Единственным исключением является 2,3-диметилбутан, для которого нижний температурный предел выбран при $T = 263.15$ К. Это связано со свойствами этого разветвленного соединения, которое демонстрирует более сложное поведение в области низких температур. Разветвленная структура приводит к определенным колебательным режимам, и это вещество может проявлять метастабильность и стеклообразные состояния после замораживания [157], что также отражается на свойствах охлажденной жидкости. Таким образом, мы ограничены температурным диапазоном, который ближе к комнатным температурам, когда такие аномалии отсутствуют. Подобное поведение отмечено и для других разветвленных углеводородов, например, для 3-метилпентана.

Соответствующие частные производные и плотность, входящие в уравнение (3.38) для этих веществ, подставляются так, как это предусмотрено справочным программным обеспечением NIST REFPROP [137] из фундаментального уравнения состояния. Значения для того же источника также используются для построения зависимостей (3.39), показанных на рис. 3.2 (В), которые являются достаточно линейными. Наклоны аппроксимирующих прямых последних обозначены на рис. 3.2 (А) штриховыми прямыми линиями, а их округления до целых или полуцелых значений – штрихпунктирными прямыми линиями. Видно, что последние ближе к кривым на основе прямой производной, особенно вблизи диапазона температур, для которого доступны измерения плотности при высоком давлении. Это подтверждает вывод о том, что такое округление, имеющее физическую основу в происхождении правила Рао из фононной теории термодинамики жидкости в квазигармоническом приближении, является правдоподобным. Кроме того, такая проверка линейности аппроксимации дает критерий возможности пренебречь эффектами ангармоничности и молекулярной диффузии, которые могут влиять на параметр изотермической нелинейности. Примечательно, что линейность в двойных логарифмических координатах, т. е. степенная зависимость между скоростью звука и плотностью, отличает жидкости как более сжимаемые вещества от твердых тел, поскольку при такой

линейности выполняется между этими величинами напрямую (закон Берча).

Следует также подчеркнуть, что термодинамический путь расчета k' из самого фундаментального уравнения состояния имеет неопределенность около $5 - 7 \%$ с учетом неопределенности производных величин (отметим, что то же самое справедливо и для термодинамического пути оценки параметра адиабатической нелинейности, см., например, обсуждение в работе. [7]); Таким образом, разница между сплошными кривыми и прямыми штрихпунктирными линиями, ограниченными этим диапазоном на рис. 3.2 (А), принципиально не влияет.

3.3.2. Взаимосвязь адиабатического и изотермического параметров нелинейности

Адиабатический параметр нелинейности B/A связывает нормальную и тангенциальную производные скорости звука к изотермическому пути изменения параметров среды при ее адиабатическом сжатии, в то время как изотермический параметр нелинейности k' обращается только к тангенциальной составляющей. Однако последняя входит в термодинамически (и математически) строгое выражение (3.1) с параметром k , которому теперь можно дать физическую интерпретацию в рамках фононной теории, как это обосновано выше.

Используя выражение (3.38) для коэффициента k' , легко показать взаимосвязь $k' = k - 1$, которая дает окончательное выражение (с некоторой перегруппировкой его членов) для акустического параметра нелинейности:

$$\begin{aligned} \frac{B}{A} = & k'\gamma + (\gamma - 1) \left[k' - \frac{2}{\alpha_P \kappa_T} \left(\frac{\partial \kappa_T}{\partial T} \right)_P \right] + \\ & + (\gamma - 1)^2 \left[1 + k' + \frac{1}{\alpha_P^2} \left(\frac{\partial \alpha_P}{\partial T} \right)_P - \frac{2}{\alpha_P \kappa_T} \left(\frac{\partial \kappa_T}{\partial T} \right)_P \right] + \frac{2c_0 T \alpha_P}{C_P} \left(\frac{\partial c}{\partial T} \right)_P, \end{aligned} \quad (3.42)$$

где γ , C_P , α_P – отношение теплоемкостей, изобарная теплоемкость и изобарный коэффициент теплового расширения соответственно.

Следует обратить внимание, что все члены в уравнении (3.42) можно легко определить при нормальном (атмосферном) давлении окружающей среды

(или вдоль кривой сосуществования жидкости и пара до нормальной точки кипения). Рис. 3.3 иллюстрирует результаты предсказания B/A в сравнении с известными экспериментальными данными и значениями, полученными с помощью стандартного термодинамического расчета [44], использующего стандартное фундаментальное уравнение NIST REfProp, аппроксимирующее полный набор экспериментальных данных, известных к настоящему времени, для метанола и толуола, и, дополнительно, для двух n -алканов с различной длиной цепи, n -додекана и n -гептана. Для всех трех неполярных жидкостей использовалось $k' = 10$, а для метанола $k' = 9$.

Следует отметить, что параметр B/A при определении с помощью высших производных термодинамических величин чувствителен к подгоночным кривым и фундаментальному уравнению. В результате его относительная стандартная неопределенность в этом случае составляет не менее 5 % (полосы погрешностей на рис. 3.3 обозначают именно этот интервал).

Тем не менее, видно, что подход фононной теории для расчета параметра акустической нелинейности приводит к вполне разумным оценкам, которые находятся внутри неизбежно широкого диапазона соответствующей неопределенности. Более того, его использование в уравнении (3.42) сводит источник неопределенности к последним трем членам, которые учитывают только изобарические данные, в то время как справедливость единственного члена, который заменяет неизвестную изотермическую производную, подтверждается независимо благодаря точности предсказания изотермических изменений плотности вплоть до экстремально высоких давлений.

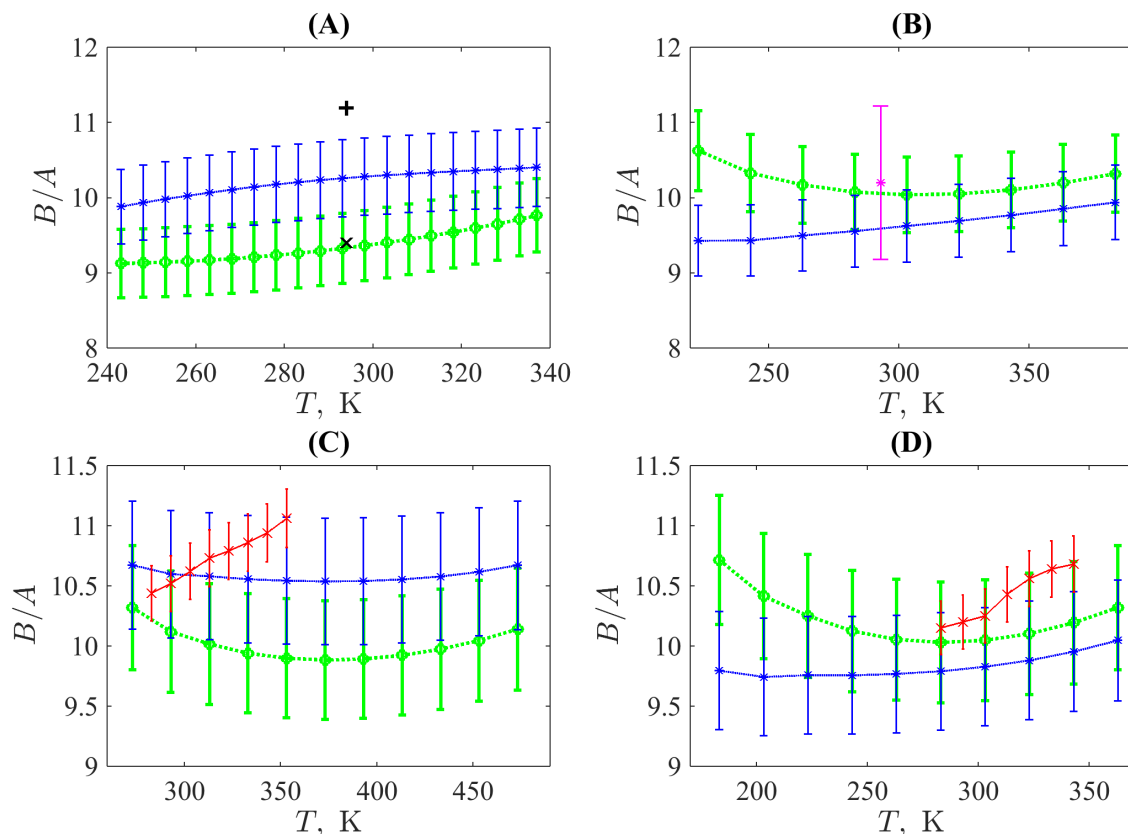


Рис. 3.3. Параметр акустической нелинейности, рассчитанный по разным маршрутам: для всех подпанелей синие кривые со звездочками обозначают термодинамическое значение из уравнения (1.35), где адиабатическая производная вычислена с использованием изотермической и изобарной производных из REFPROP EoS [137], зеленые кривые с кружками используют уравнение (3.42) с целочисленными значениями параметра изотермической нелинейности, красные крестики обозначают (подпанели (C) и (D)) экспериментальные данные, полученные методом быстрого адиабатического сжатия [142]. Вещества: (A) метанол, + и x обозначают экспериментальные данные, полученные [158] методами конечной амплитудной потери и дифракции света; (B) толуол, пурпурная звездочка обозначает экспериментальное значение, полученное из генерации второй гармоники [127]; (C) н-додекан; (D) н-гептан

3.4. Верификация метода с использованием экспериментальных данных

3.4.1. Квазистатическое сжатие

В качестве теста предложенной модели предсказания плотности сильно сжатой жидкости с параметрами, полученными по данным, измеренным

для несжатой равновесной ситуации в условиях атмосферного давления, рассмотрим возможность воспроизведение экспериментальных данных для разных классов органических жидкостей при их сильнонелинейной компрессии, созданной статически приложенными давлениями гигапаскального интервала – задача, которая выходит за рамки применимости существовавших к настоящему времени модельных уравнений состояния.

Одним из наиболее представительных наборов данных при таких условиях представлен в работе Бриджмена [159]. Проведенный им эксперимент заключался в следующем: жидкость для исследований запечатывалась в металлическом “сильфоне” (конструкция похожа на гибкие металлические меха), затем сильфон подвергался внешнему гидростатическому давлению. Во время сжатия (медленного, чтобы в течение процесса происходило выравнивание температуры до начального значения в термостате) сильфон укорачивался до тех пор, пока внутреннее давление не становилось равно внешнему, по величине укорочения можно было получить изменение объема жидкости внутри.

Для расчета параметра нелинейности k' были выбраны температуры от $T = 263.15$ К, что меньше нижней температуры измерений Бриджмена, до нормальной точки кипения каждой жидкости. Это позволяет практически не различать данные вдоль кривой насыщения и при давлении окружающей среды. В табл. 3.1 представлены результаты отклонений между экспериментальными и предсказанными данными для обоих вариантов k' , необработанного коэффициента наклона аппроксимирующей прямой и его округленной версии (этот вариант обозначен с помощью подстрочного индекса “ r ”). Другие параметры, такие как плотность и изотермическая сжимаемость при P_0 были взяты для каждой температуры Бриджмена либо из регрессий REFPROP [137] (названия жидкостей не отмечены звездочками), либо путем аппроксимации экспериментальных данных, представленных в NIST ThermoData Engine (TDE) [160] (названия жидкостей отмечены звездочками) с обработкой по уравнению (1.4). Поскольку некоторые изотермы соответствуют температуре выше нормальной точки кипения

ния, P_0 , ρ_0 и κ_T^0 были взяты в условиях насыщения. Эти два случая специально обозначены в табл. 3.1 и на рис. 3.4.

Таблица 3.1. Сводная таблица сравнений между экспериментальными данными Бриджмена [159] и плотностями, предсказанными уравнениями (3.36)–(3.28), которая указывает относительные среднее (AAD) и максимальное ($\max(\text{RD})$) отклонения по модулю

Жидкость	$P_{\max}$, МПа	k'	k'_r	AAD, %	AAD _r , %	$\max(\text{RD})$, %	$\max(\text{RD}_r)$, %
н-пентан, $T < T_b$	981	9.82	10	1.2	1.44	1.84	2.25
н-пентан, $T > T_b$				0.74	1.15	1.56	2.08
изопентан, $T < T_b$	883	9.97	10	0.19	0.19	0.32	0.38
изопентан, $T > T_b$				0.71	0.65	2.22	2.22
н-гексан, $T < T_b$	1079	9.68	10	0.98	0.51	1.38	0.85
н-гексан, $T > T_b$				1.39	0.56	1.74	0.86
2-метилпентан, $T < T_b$	1177	10	10	0.11	0.11	0.29	0.3
2-метилпентан, $T > T_b$				0.43	0.43	0.61	0.61
3-метилпентан, $T < T_b$	1177	9.85	10	0.51	0.72	1.53	1.86
3-метилпентан, $T > T_b$				0.09	0.4	0.3	0.87
2,2-диметилбутан, $T < T_b$	981	10.28	10.5	0.8	0.66	1.27	1.02
2,2-диметилбутан, $T > T_b$				1.28	0.86	1.99	1.21
2,3-диметилбутан, $T < T_b$	1079	9.82	10	0.14	0.22	0.44	0.93
2,3-диметилбутан, $T > T_b$				0.63	0.24	0.76	0.48
н-гептан, $T < T_b$	1079	9.93	10	0.23	0.3	0.71	0.87
н-октан, $T < T_b$	981	9.98	10	0.54	0.51	0.95	0.92
н-декан, $T < T_b$	785	10.06	10	0.19	0.19	0.34	0.41
бромбензол*, $T < T_b$	883	9.24	9.5	0.38	0.23	0.82	0.41
хлорбензол*, $T < T_b$	1079	10.05	10	0.71	0.75	1.61	1.72
метанол, $T < T_b$	1177	8.36	8.5	2.44	2.21	4.13	3.65
метанол, $T > T_b$				2.81	2.54	4.51	3.97
этанол, $T < T_b$	1177	9.32	9.5	0.45	0.38	0.88	0.87
этанол, $T > T_b$				0.65	0.44	0.91	0.77
пропанол*, $T < T_b$	1177	9.21	9.5	1.46	1.11	3.13	2.31
изопропанол*, $T < T_b$	1177	8.95	9	1.96	1.9	3.46	3.31
изопропанол*, $T > T_b$				2.69	2.58	3.83	3.64
н-бутанол*, $T < T_b$	1177	9.24	9.5	1.36	1.06	2.23	1.5
изобутанол*, $T < T_b$	1177	9.46	9.5	0.39	0.34	0.98	0.87
н-пентанол*, $T < T_b$	1177	9.31	9.5	0.3	0.13	0.87	0.4
н-гексанол*, $T < T_b$	687	9.67	10	0.83	0.63	1.71	1.15

Из табл. 3.1 и рис. 3.4 (А) видно, что предложенная модель позволяет предсказывать плотность вплоть до гигапаскалей с неопределенностью, сравнимой с ее ожидаемым значением для измерений удельного объема при значительно высоком давлении. Для полного набора, показанного на рис. 3.4, коэффициент детерминации $R^2 = 0.996$ для отдельных веществ варьируется от 0.996 до более чем 0.999 (этот самый высокий R^2 обнаружен для 11 и 16 из 20 общих жидкостей в случаях дробного и округленного k' соответственно). Более того, для большинства исследованных веществ отклонения расположены в основном в узкой полосе $\pm 1\%$ для всего диапазона давлений что можно наблюдать на рис. 3.4 (В). К числу наиболее определенных исключений, в смысле точности предсказания, в табл. 3.1 относятся метиловый и изопропиловый спирты, и, в меньшей степени, н-пентан и н-бутиловый спирт (те последовательности маркеров, которые имеют тенденцию к отклонениям 4 %, величина которых для столь высоких давлений, тем не менее, достаточно мала).

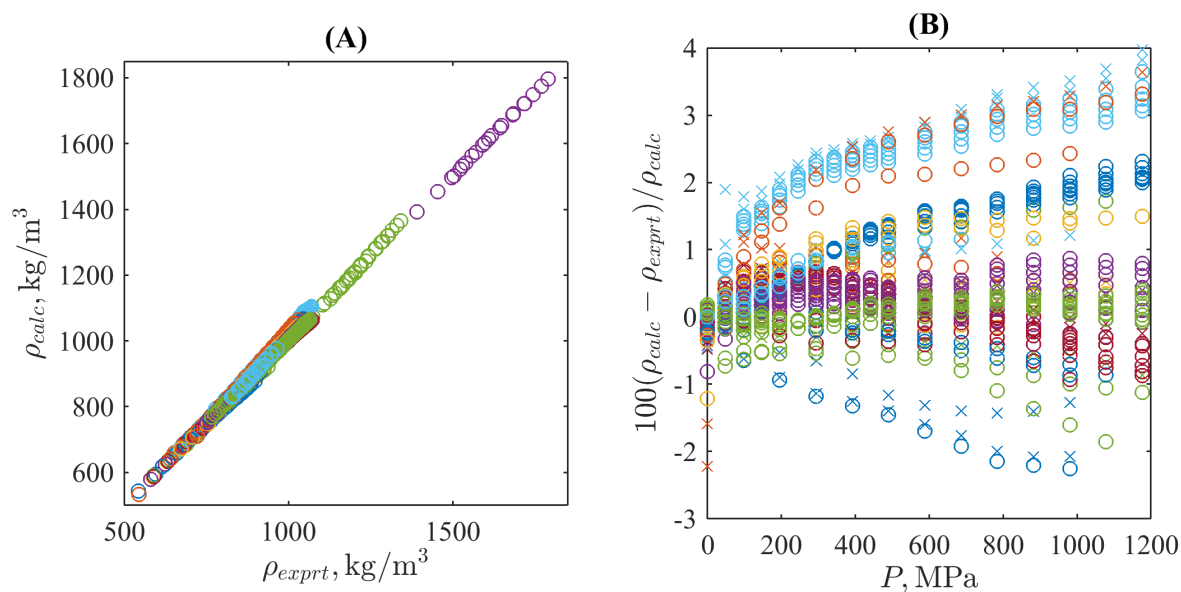


Рис. 3.4. Экспериментальные и предсказанные плотности жидкостей, перечисленных в табл. 3.1 для случая округленных изотермических параметров нелинейности (А) и их относительные отклонения в зависимости от давления (В). Разные цвета соответствуют разным жидкостям; кружки и крестики обозначают данные для изотерм, расположенных ниже и выше нормальной точки кипения

Случай метанола в табл. 3.1 вытекает не из несостоятельности самого ме-

тода, а из выбранного диапазона аппроксимации данных, общего для всех веществ в этой таблице. На рис. 3.5 представлена зависимость коэффициента k' от температуры в широком диапазоне для метанола в сравнении с аналогичной зависимостью для толуола. Поскольку метанол имеет низкие тройную точку ($T = 175.5$ K) и нормальную ($T = 337.8$ K) точки кипения, видно, что для правильного поиска коэффициента k' фактически требуется рассмотрение ограниченного диапазона температур, чтобы считать k' (и Γ , см. (3.40)) приблизительно постоянными. Для толуола нет такого сильного ограничения интервала, хотя линейность лучше всего выполняется в диапазоне комнатных температур, что хорошо согласуется с правилом Рао. Таким образом, для более корректного определения k' требуется область более низких температур.

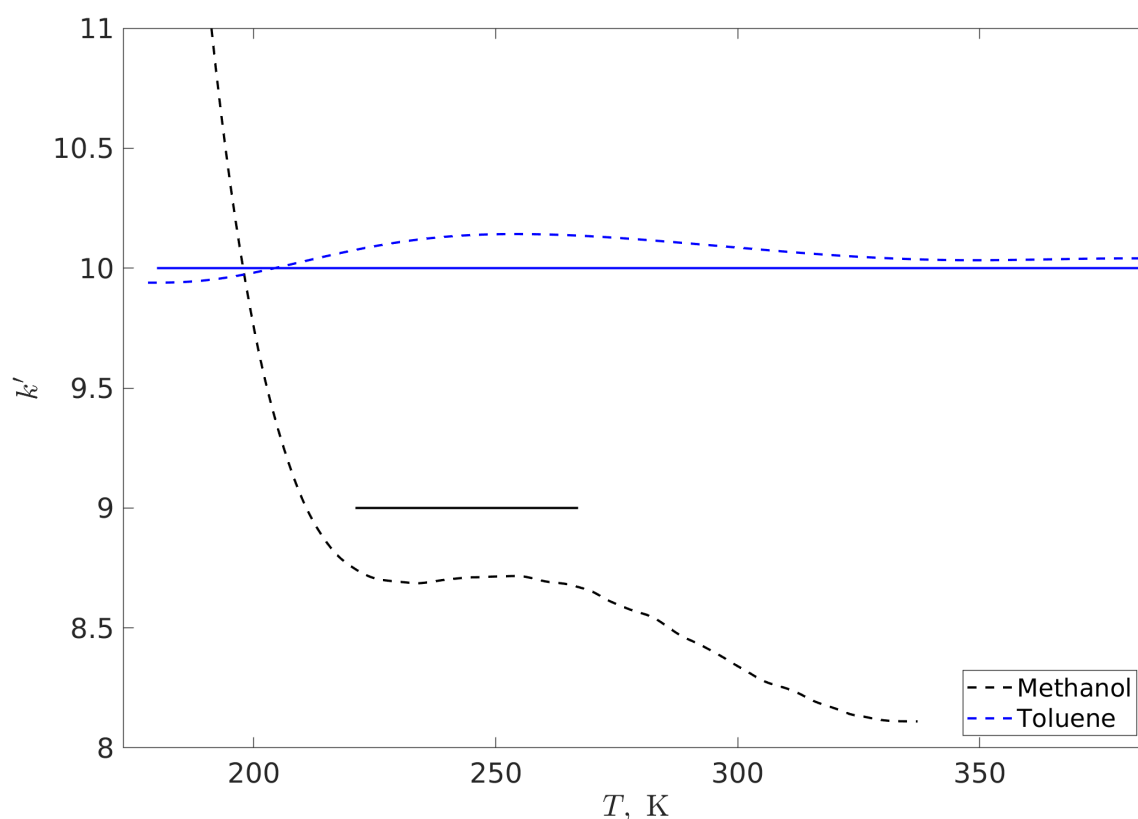


Рис. 3.5. Параметры изотермической нелинейности k' , определенные напрямую (пунктирная кривая) как производная, указанная в уравнении (3.40), и их постоянные значения, округленные до целых значений в интервалах пренебрежимо малой зависимости от температуры (сплошные линии) для толуола (голубые кривые) и метанола (черные кривые)

Для проверки данного утверждения были использованы данные, полученные в ячейке с алмазными наковальнями [161] для двух простых спиртов, метанола и этанола, веществами с сильными водородными связями, поскольку, за исключением данных Бриджмена, данные о плотности жидкостей при экстремально высоких давлениях (особенно в состоянии термодинамического равновесия, т.е. не при сжатии ударной волной) крайне малочисленны. Сравнение этих данных с изотермами, полученными предлагаемым методом на основе уравнения (3.36), продемонстрировано на рис. 3.6. Здесь применялась линейная регрессия по уравнению (3.39) от точек плавления до точек кипения с последующим округлением углового коэффициента, что привело к значению $k' = 9.0$, совпадающему теперь со значением для других спиртов.

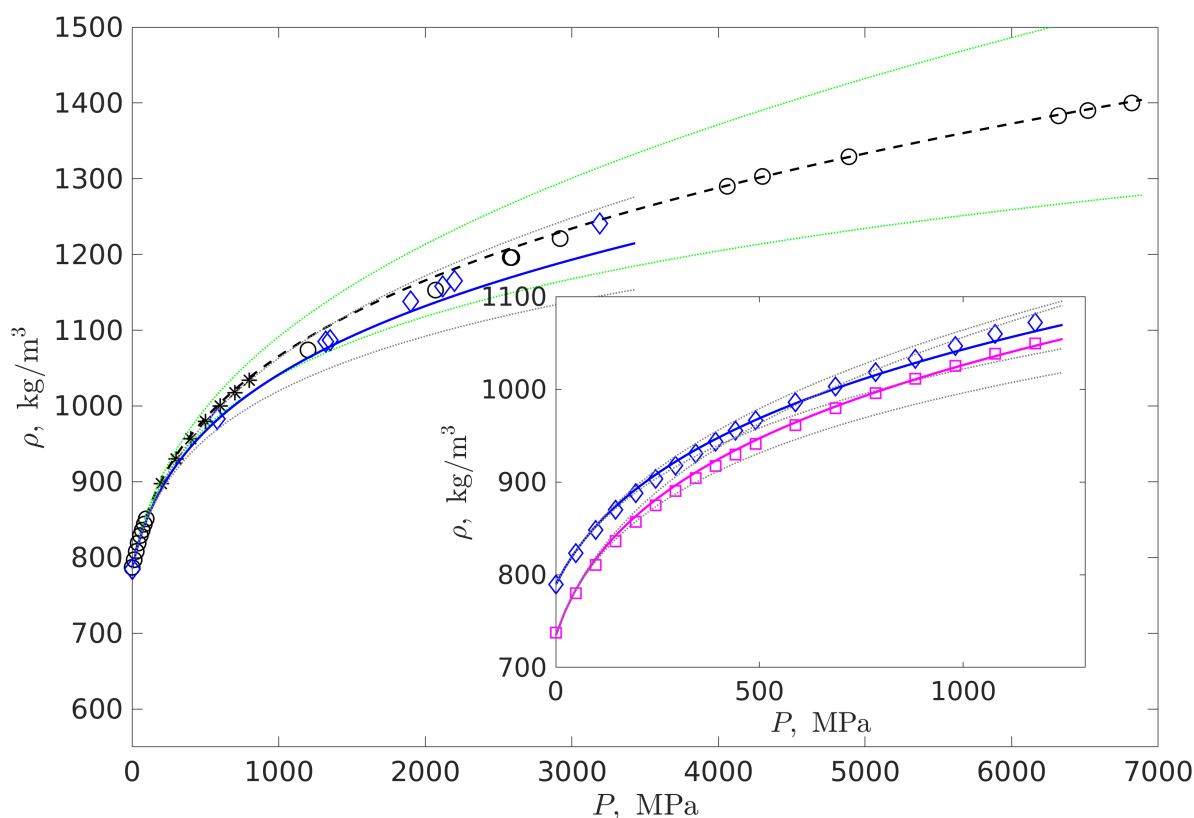


Рис. 3.6. Экспериментальные плотности [161] при $T = 298.15$ К для жидкого метанола до 6.82 ГПа (черные кружки) и этанола до 3.19 ГПа (голубые ромбы) в сравнении с предсказанными изотермами плотности (черные пунктирные и синие сплошные кривые соответственно). Для заполнения пробела в области максимальной кривизны изотермы данные, сгенерированные базой данных NIST REFPROP [137] от 200 МПа до 800 МПа с шагом 100 МПа, показаны черными звездочками. *Вставка:* Данные Бриджмена [159] для изотерм этанола $T = 293.15$ К (синие ромбы) и $T = 353.15$ К (пурпурные квадраты) и предсказанные изотермы, показанные в виде сплошных кривых соответствующих цветов. Тонкие зеленые (для метанола) и серые (для этанола) линии подчеркивают переоценку и недооценку данных по уравнениям Тейта и Мурнагана соответственно

Видно, что соответствующие кривые довольно точно воспроизводят исходные экспериментальные данные, показанные в виде маркеров на рис. 3.6. Общие ААД для всей изотермы составляют 0.47 % и 1.15 % для метанола и этанола соответственно. Они находятся в пределах оцененной стандартной неопределенности экспериментальных данных. Максимальные относительные отклонения равны 1.5 % и 3.1 %. Следует обратить внимание, что отклонения этого диапа-

зона видны для давлений в несколько гигапаскалей для метанола, который был жидким в этом эксперименте, но это жидкое состояние является метастабильным при $P > 3.58$ ГПа; для этанола максимальное относительное отклонение обнаружено в точке, прилегающей к точке замерзания при высоком давлении ($P = 3.19$ ГПа). Для более низких давлений, как видно на вставке на рис. 3.6, модель идеально воспроизводит данные Бриджмена (AAD составляют 0.38 % и 0.43 % для изотерм $T = 293.15$ К и $T = 353.15$ К соответственно), которые хорошо согласуются с данными из [161] в пределах их перекрывающегося диапазона давлений. В качестве дополнительной демонстрации можно видеть, что прогнозируемая кривая для метанола проходит через маркеры (звездочки), обозначающие значения плотности метанола, полученные из NIST REFPROP [137] для диапазона (200 – 800) МПа, AAD = 0.41 % в этом случае. Соответственно, изотермы Бриджмена для $T = 293.15$ К, $T = 303.15$ К и $T = 353.15$ К имеют AAD, равные 0.38 %, 0.47 % и 1.2 % соответственно, тем самым корректируя значения, приведенные в табл. 3.1.

Похожая на поведение метанола ситуация наблюдается и для н-пентана, находящегося в жидком состоянии при низких температурах, коэффициент изотермической нелинейности которого равен (в округленном варианте) $k'_r = 9.5$ на рис. 3.2 (А) в отличие от $k'_r = 10$ в табл. 3.1. Для этого более низкого значения $AAD_r = 0.75$ %, $\max(RD_r) = 1.12$ % ($T < T_b$) и $AAD_r = 0.43$ %, $\max(RD_r) = 0,86$ % ($T > T_b$) для изотерм Бриджмена, что значительно лучше результатов, перечисленных в табл. 3.1 и подтверждает сформулированное выше утверждение о том, что для жидкостей с низкими температурами плавления/кипения необходимо рассматривать температуры, близкие к тройной точке, чтобы гарантировать справедливость свойств молекулярных колебаний, подобных твердым телам, требуемых фононной теорией.

Что касается изопропилового спирта, то его термодинамические параметры не стандартизированы из-за скудности и разброса известных экспериментальных данных, а отклонение, указанное в табл. 3.1, может возникать из-за

большой неопределенности самих экспериментальных данных. В качестве дополнительного подтверждения см. рис. 3.4 (В), где имеются большие отклонения даже при нормальном давлении P_0 . Случай н-бутанола аналогичен.

На рис. 3.6 также наглядно продемонстрирована переоценка плотности уравнением Тейта, и, соответственно, недооценка уравнением Мурнагана с использованием единого параметра изотермической нелинейности k' для обоих уравнений, обсуждение которой велось в п. 3.3 данной главы.

Следует также отметить, как видно из табл. 3.1, округление k до целого числа $k = 10$ по аналогии с коэффициентом при логарифме плотности в уравнении (3.41), дает улучшение точности для большинства неассоциированных жидкостей. В то же время, ассоциированные жидкости требуют более низкого значения константы, что согласуется с более ранними феноменологическими обсуждениями справедливости правила Рао [30, 46, 162].

3.4.2. Динамическое сжатие ударной волной

Заметим, что создание давлений в интервале от нескольких до десятков гигапаскалей достигается не статическим сжатием (так как при изотермической деформации происходит переход в твердую фазу), а путем динамического сжатия при распространении ударных волн. При этом на фронте волны происходит сильный разогрев среды, что однако, принципиально не препятствует применению рассмотренной выше изотермической модели в силу следующего. Из фундаментальных термодинамических равенств следует соотношение между изотермической и адиабатической сжимаемостями

$$\kappa_T = \kappa_S + \frac{T\alpha_P^2}{\rho C_P},$$

при этом коэффициент изобарного расширения весьма быстро [163, 164, 165] убывает с ростом давления, $\alpha_P \sim (P - P_0)^{-1/2}$. В результате при сверхвысоких давлениях разница между изотермической и адиабатической сжимаемостями, а также параметрами нелинейности, становится пренебрежимо малой (факти-

чески, при таких сжатиях ситуация сводится к упругому модулю изотропного твердого тела, упаковки молекул которого достигает сжатая жидкость). Одновременно с этим, сам процесс ударного сжатия происходит весьма быстро, в результате чего переходные процессы в жидкости между ее начальным состоянием (с заданной изотермической сжимаемостью, отличающейся от адиабатической) и состоянием сверхсильного сжатия (с изотермической сжимаемостью, практически не отличающейся от адиабатической) фактически не регистрируются. Вследствие этого, параметр изотермической нелинейности, определенный при малых давлениях и формально продолженный в область сверхвысоких давлений дает адекватную интегральную кривую “давление-плотность”, полученную за счет распространения ударной волны, при развитии гигапаскальных давлений.

Протестируем применимость разработанного метода предсказания плотности, используя известные экспериментальные данные, полученные различными ударно-волновыми методами создания сверхвысоких давлений.

Первый из них – метод сжатия плоской ударной волной, индуцируемой поршнем, смещаемым взрывом [166, 167]. Суть метода раскрывается непосредственно из его названия – исследуемая жидкость находится под подвижным поршнем (что дает возможность регистрации изменения объема) в сосуде с толстыми стенками, выдерживающими достигаемые давления; детонация заранее подобранного объема взрывчатки оказывает избыточное давление на поршень, который передает его жидкости, величина достигнутого после взрыва давления регистрируется при помощи заранее откалиброванных пьезоэлектрических датчиков, обеспечивающих высокую точность измерений. Механические манометры для такого диапазона давлений неприменимы.

На рис. 3.7 представлен сравнительный анализ экспериментальных данных для н-гексана, полученных из вышеназванных работ в двух интервалах компрессии – ниже и выше плотности замерзания при квазистатическом сжатии, и расчетным значением плотности, изменение которой вызвано повышенным дав-

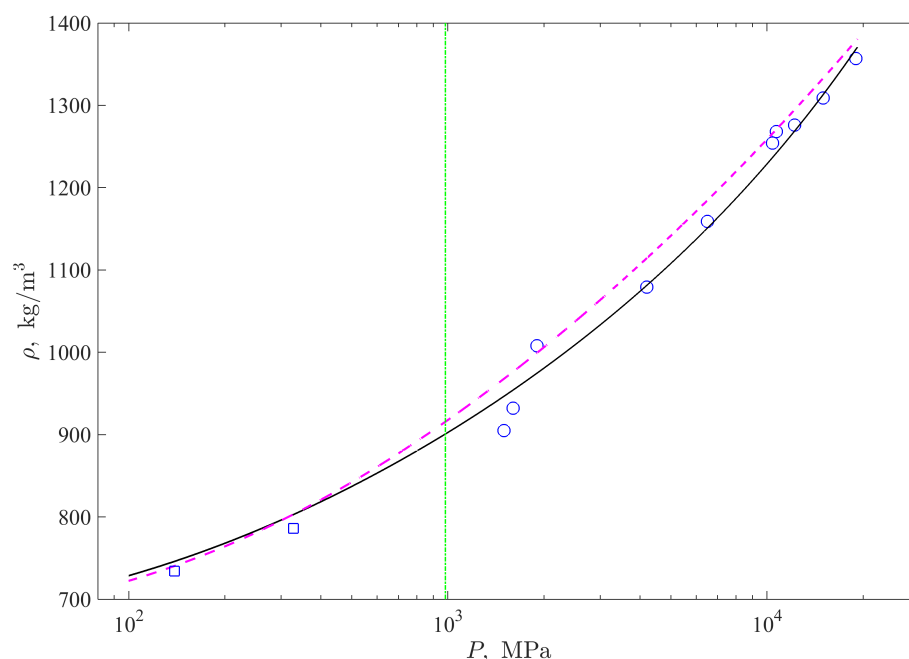


Рис. 3.7. Сравнение результатов плотности для н-гексана при высоких давлениях, созданных ударной волной. Маркеры соответствуют экспериментальным значениям из работ [167] (синие кружки) и [166] (синие квадраты), а кривые – изотермам, предсказанным по формулам (3.36) (сплошная линия) и (1.48) с коэффициентом $n = 7$ (штриховая линия). Вертикальная зеленая прямая отмечает плотность нормального замерзания [169] для изотермы $T = 295$ К при квазистатическом сжатии

лением при температуре, соответствующей температуре среды до прохождения ударной волны. Сплошной линией показана зависимость плотности от давления для данной температуры, рассчитанной по формуле (3.36) с параметрами, найденными в работе [168]. Видно, что кривая, рассчитанная по уравнению (3.36) проходит достаточно сбалансировано среди экспериментальных значений, представленных в работе [167]; величина среднего абсолютного отклонения (AAD) составляет $\approx 1.6\%$. Более того, из графика видно, что она более аккуратно соответствует данным, чем широко используемое ранее адиабатическое уравнение состояния ударных волн Кирквуда (1.48).

В современных условиях процесс получения ударной волны может быть значительно упрощен, к примеру путем передачи локальному участку жидко-

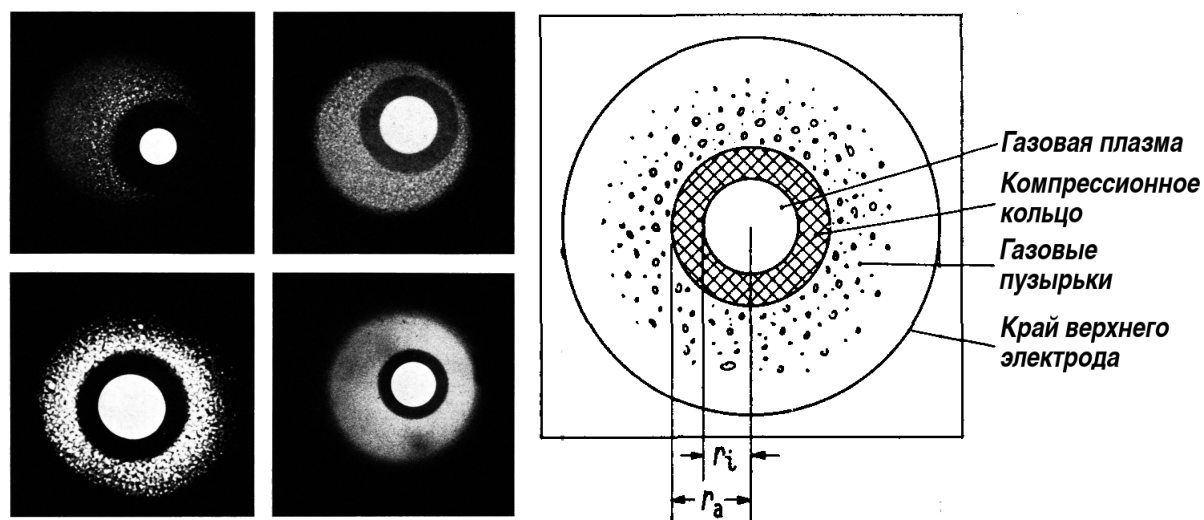


Рис. 3.8. Пример компрессионных колец из статьи [171] для бромбензола (слева) и схематическое изображение, адаптированное из этой же работы (справа)

сти пучка энергии высокой плотности (например при помощи импульсного лазерного излучения), приводящей к образованию быстрорасширяющейся плазмы, создающей требуемую степень компрессии окружающей жидкости. Концептуально данный подход восходит к методике, впервые разработанной В. Шааффсом (W. Schaaffs) [170] и в дальнейшем усовершенствованной.

Оригинальный подход Шааффса оперирует с искровым ударно-волновым зондированием: пространство между толстыми обкладками конденсатора заполняется исследуемой жидкостью, после чего на конденсатор подается высокое напряжение для возникновения электрического пробоя. В результате пробоя между обкладками образуется канал горячей газовой плазмы, формирующей ударную волну, которая из-за упругого взаимодействия с окружающей жидкостью останавливается, приводя к образованию компрессионного кольца с внутренним радиусом r_i и внешним r_a . Весь процесс длится от 50 мкс до 100 мкс и фотографируется при помощи рентгеновской установки. Примеры подобных компрессионных колец показаны на рис. 3.8.

По геометрическим размерам тени образовавшегося кольца вычисляется

отношение плотностей для сжатой и несжатой жидкости:

$$\rho_m/\rho = \frac{1}{1 - (r_i/r_a)^2}, \quad (3.43)$$

где ρ_m – средняя плотность жидкости в компрессионном кольце, ρ – плотность жидкости при нормальных условиях.

Однако данный метод регистрации не позволяет получить информацию о давлении, которое соответствует плотности ρ_m , так как датчики измерения давления, по аналогии с методом со взрывом, разместить не представляется возможным. Вследствие этого приходится прибегать к предсказательным методам. Таким образом, для определения плотности жидкости, при сжатии, созданном искровым разрядом, равно как и современным модификациях метода, использующих импульсное лазерное излучение, требуется решение обратной задачи.

В оригинальной работе [171] для оценки давления использовалась формула Кирквуда (1.48) для адиабатического сжатия жидкости, записанная в виде:

$$p - p_0 = \frac{u_0^2 \rho_0}{n} ((\rho/\rho_0)^n - 1), \quad (3.44)$$

где ρ – плотность при давлении p , u_0, ρ_0 – скорость звука и плотность при нормальном давлении, а n – эмпирический параметр, принятый равным $n = 7$ как универсальное значение на основании полукачественного обоснования [172], базирующегося на представлении микроскопической структуры жидкости упорядоченной совокупностью упругих притягивающихся сфер. Данное допущение, очевидно, являются слишком упрощенными для молекулярных жидкостей, однако с определенными феноменологическими модификациями используются до настоящего времени. Кроме того, условие адиабатичности выполняется только для звуковых волн малой амплитуды, но не для ударной волны, на фронте которой происходит скачок энтропии. На рис. 3.7 штриховой линией показан предсказательный расчет по формуле (3.44), видно систематическое завышение в области давлений $P > 1$ ГПа. При этом $AAD \approx 2.5\%$, что несколько больше значения, полученного выше для предсказательного выражения (3.36).

Таблица 3.2. Сравнение численных значений давления

ρ/ρ_0	P_{emp} , МПа	P_{phn} , МПа	Δ_P , %	Δ_ρ , %
1.2	746.9	667.6	11.8	1.06
1.4	2758.5	2752.7	0.21	0.03
1.5	4650.5	4739.0	1.86	0.25
1.7	11573.7	11543	0.26	0.04

На основе модели, рассмотренной выше, в работе [173] для вычисления величины достигнутого давления взамен (3.44) применялось выражение (3.36). Но, поскольку давление не может быть выражено в виде явной функции от плотности $P = P(\rho)$, оно ищется путем численного решения нелинейного алгебраического уравнения $\rho_{pred}(P) - \rho_{exp} = 0$. В силу однозначности и гладкости функции $\rho(P)$, см. сплошную линию на рис. 3.9, задача нахождения единственного корня уравнения, задающего ее пересечение с заданным экспериментальным значением плотности не содержит специфических трудностей. Для решения данной задачи использовалась функция **fzero** из пакета MATLAB[®], реализующая нахождение корней уравнения вида $f(x) = 0$ и использующая комбинацию методов бисекции, секущей и обратной квадратичной интерполяции.

В табл. 3.2 представлены результаты для восстановленного давления P_{phn} по данным соотношения плотностей ρ/ρ_0 бромбензола из работы [171]. Графически соответствующие соотношения между плотностью и давлением указаны лежащими на кривой маркерами-кружками.

Помимо этого, в табл. 3.2 приведены давления P_{emp} , представленные в работе [171] как результат применения уравнения (3.44). Видно, что при $P > 2$ ГПа относительное расхождение $\Delta_P = (P_{phn} - P_{emp})/P_{emp}$ между данными достаточно мало, что можно интерпретировать как малое различие поведения степенной и комбинированной логарифмической зависимостей при сверхвысоких давлениях, когда основную роль играет именно плотность сжатой среды,

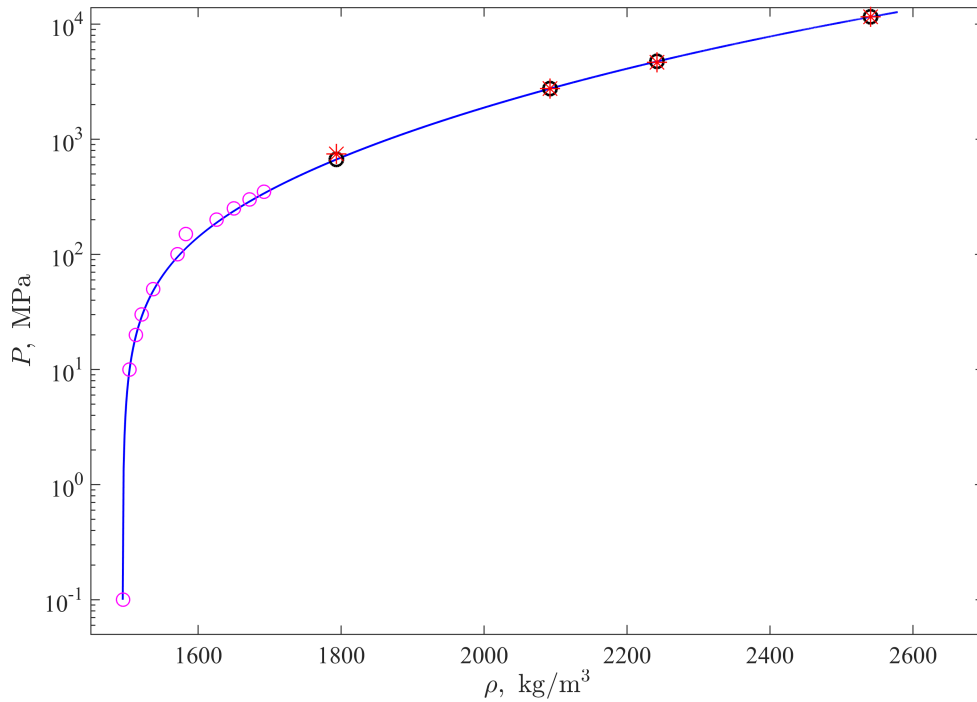


Рис. 3.9. Соотношение между плотностью и давлением в бромбензоле при высоких давлениях. Сплошная кривая соответствует изотермической плотности, предсказанной по формуле (3.36), фиолетовые кружки – экспериментальные данные при квазистатическом изотермическом сжатии [145], черные кружки – иллюстрируют решение обратной задачи поиска давления по экспериментальной плотности из работы [171] с использованием выражения (3.36), красные звездочки – пары “плотность-давление” из работы [171]

а не энтропия и температура. Кроме того, следует учесть слабый отклик по плотности среды на большие изменения давления – для примера в табл. 3.2 показаны модули относительного расхождения между плотностями, предсказываемыми формулами (3.36) и (3.44) при подстановке в них значений P_{emp} , графически значения из работы [171] показаны на рис. 3.9 звездочками. Однако, данное согласие не говорит об универсальности эмпирического метода, ведущего к формуле (3.2), т.к. выше для н-гексана было получено завышенное отклонение от экспериментальных данных. Напротив, метод, основывающийся на фоновой теории жидкостей, и учитывающий равновесные свойства конкретных веществ более полным образом, имеет результатом согласование в случае обоих рассмотренных жидкостей.

3.5. Выводы по главе

Таким образом, по результатам, изложенным в данной главе, можно сделать следующие выводы:

- уравнения Тейта и Мурнагана, известные ранее как надежные эмпирические соотношения, применяемые к сжатым жидкостям на основе феноменологического анализа экспериментальных данных, естественным образом получаются в слабонелинейном приближении для дифференциальных уравнений термодинамики при линеаризации отклика первого порядка на изменение давления по сравнению с равновесным (атмосферным), рассматриваемом как аргумент, задающий начальные условия соответствующих уравнений; их вид, как и вид уравнения FT-EoS, не зависит от рода жидкости и определяется выбором термодинамических переменных, отклик которых на изменение давления рассматривается;
- построенная по аналогии с теорией динамических систем (с заменой времени на давление) модель позволяет количественно предсказывать плотность в жидкости при высоких и сверхвысоких давлениях, создаваемых как квазистатически, так и ударной волной, а также решать обратную задачу определения давления, создаваемого ударной волной по оптически детектируемому изменению плотности среды, с использованием параметров, определенных при атмосферном давлении, что подтверждено сравнением с обширным массивом экспериментальных данных;
- единственный параметр модели, величина которого не может быть задана изобарно, как следствие математической структуры дифференциальных уравнений термодинамики, – изотермический параметр нелинейности – тем не менее может быть определен на основе модели фононной теории жидкости как параметр, связывающий изменения линейной скорости звука и плотности при нормальном давлении; использование его величины,

найденной таким образом, для расчета акустического параметра нелинейности согласуется также с величиной последнего, следующего из теории слабонелинейных акустических волн.

Автоматизированная система измерения скорости звука в жидкостях

4.1. Введение

Четвертая глава посвящена описанию разработки радиотехнического компонента экспериментальной установки для измерения скорости звука в жидкостях на основе импульсно-фазового метода фиксированного расстояния и дополняющего ее аппаратно-программного комплекса на базе ПЛИС для обработки и анализа данных зондирующего и отраженных сигналов с учетом высокого уровня помех, обусловленных сильным затуханием спектральных компонент зондирующих импульсов при измерениях в условиях высоких давлений жидкости. Данная ситуация обуславливает необходимость разработки подобной новой экспериментальной системы, способной осуществлять десятки тысяч измерений без участия оператора с целью накопления статистики, с последующей цифровой обработкой сигнала для повышения соотношения “сигнал/шум”.

Данная система, сопряженная с акустической ячейкой, разработанной ранее в лаборатории молекулярной акустики КГУ [174], и прессом высокого давления, использована для получения новых экспериментальных данных о скорости звука и рассчитанной на ее основе плотности ряда ионных жидкостей, для которых термодинамические величины при высоких давлениях не были представлены в научной литературе. Эти данные предназначены также для проверки утверждений и предсказательных выражений, сформулированных в третьей главе, в условиях квазистатического сжатия ионных жидкостей, отличающихся от рассмотренных в предыдущих главах молекулярных сред наличием существенного вклада электростатических межчастичных взаимодействий в силу полной ионизированности компонентов в жидкой фазе.

Материал главы основан на публикациях [175, 144].

4.2. Экспериментальная установка

Измерения скорости звука проводились с использованием импульсно-фазового метода фиксированного расстояния. Хотя данный метод имеет достаточно давнюю историю применения, он не теряет своей актуальности в настоящее время [87, 93]. На рис. 4.1 представлена схема экспериментальной установки для измерения скорости звука при повышенных давлениях.

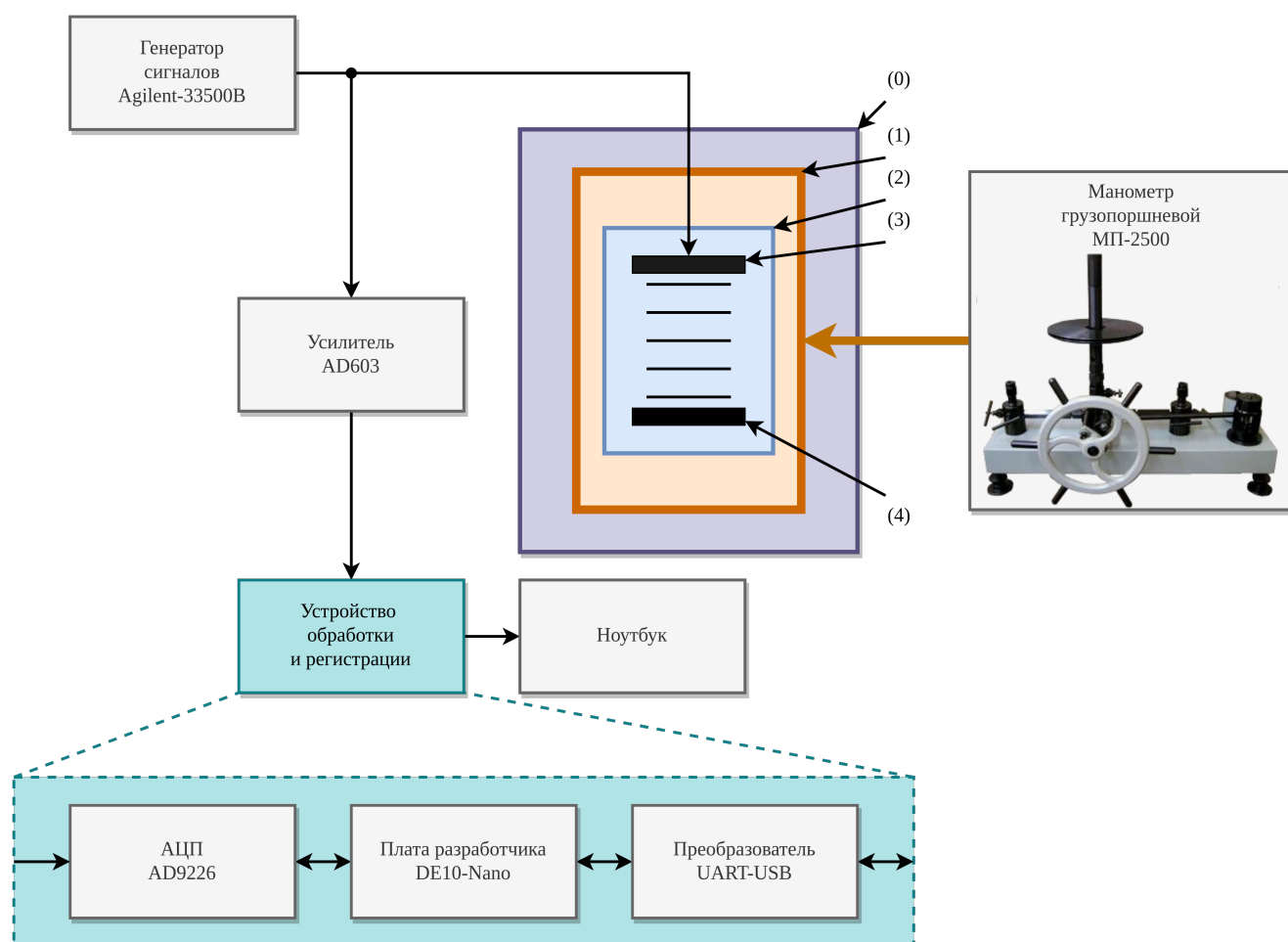


Рис. 4.1. Структурная схема экспериментальной установки. Здесь (0) – термостат, (1) – камера высокого давления, (2) – ультразвуковая ячейка, (3) – пьезокерамический преобразователь, (4) – отражатель

Центральным акустомеханическим элементом для измерений является акустическая ячейка, устройство которой представлено в работе [174]. В ячейке

с одной стороны закрепляется пьезокерамический преобразователь с резонансной частотой 1.5 МГц, с противоположной стороны закрепляется отражатель. Расстояние между отражателем и преобразователем постоянно и составляет $\ell \approx 29.997 \pm 0.001$ мм. В ячейку заливается исследуемая жидкость и герметично закрывается. Из ячейки выведен один проводник, подключенный к одной из обкладок пьезокерамики, вторая обкладка подключена к корпусу. Далее ячейка помещается в камеру высокого давления, соединяемую при помощи латунных трубок с прессом – грузопоршневым манометром МП-2500, позволяющим создавать избыточное давление до 200 МПа. Данное устройство имеет класс точности 0.05 и известно как надежный прибор, отличающийся высокой стабильностью и повторяемостью измерений. В качестве рабочего вещества в манометре используется машинное масло. Для поддержания требуемой температуры в ходе экспериментов камера высокого давления помещается в термостат, позволяющий проводить исследования при температурах до 150 °С.

Данная система обеспечивает поддержание высокого давления в достаточно большом объеме жидкости, возможность генерации и приема зондирующего ультразвукового импульса для исследования ее свойств. Однако, работа с данным импульсом с целью получения стабильных и надежных данных в этих условиях потребовала разработки новой радиотехнической схемы, сопрягаемой с описанным блоком, и соответствующего аппаратно-программного обеспечения, описанных ниже.

В качестве источника сигналов использовался генератор Agilent 33500B [176], работающий в режиме пакетной (burst) выдачи сигнала. Данный режим работает следующим образом: генератор выдает заданное количество периодов установленного сигнала, затем переводит выход генератора в высокоимпедансное состояние, позволяя наблюдать за откликом исследуемой системы. В экспериментах использовались следующие параметры генератора:

- Тип: синусоидальный;

- Амплитуда: 10 В;
- Частота: 1.5 МГц;
- Смещение: 0 В;
- Размер пакета: 5 периодов сигнала 1.5 МГц;
- Интервал между пакетами: 400 мкс.

Сигнал от генератора попадает на пьезокерамический преобразователь, излученная им ультразвуковая волна, отразившись от отражателя на противоположной стенке камеры, возвращается обратно и принимается той же пьезокерамикой. Отраженный сигнал, имеющий малую амплитуду, попадает на усилитель слабого сигнала, разработанный на основе малошумящего усилителя AD603 [177] (принципиальная электрическая схема усилителя соответствует представленной в документации).

На рис. 4.2 показан внешний вид печатной платы. В данном усилителе используется однополярное питание +10 В, что позволяет проводить усиление слабых сигналов вплоть до уровней ± 2.5 В. Усиление регулируется посредством переменного резистора R6, поскольку амплитуда принимаемых сигналов может значительно изменяться в зависимости от типа исследуемой жидкости.

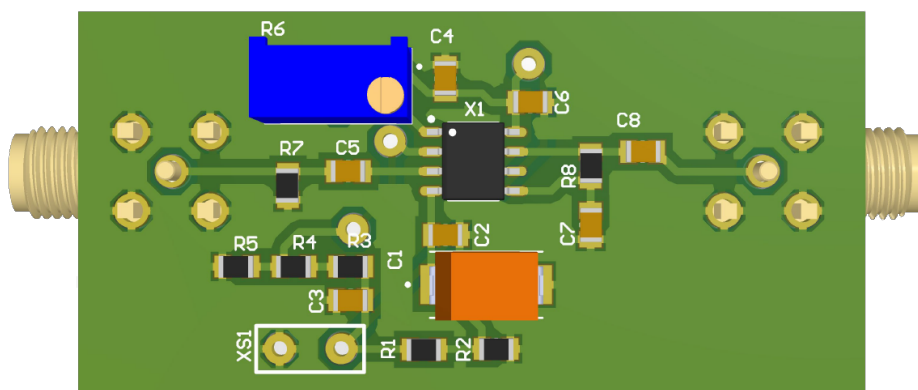


Рис. 4.2. Внешний вид платы усилителя

Моделирование усилителя проводилось в средах Proteus и Multisim. На

рис. 4.3 представлены основные характеристики усилителя, полученные по результатам моделирования.

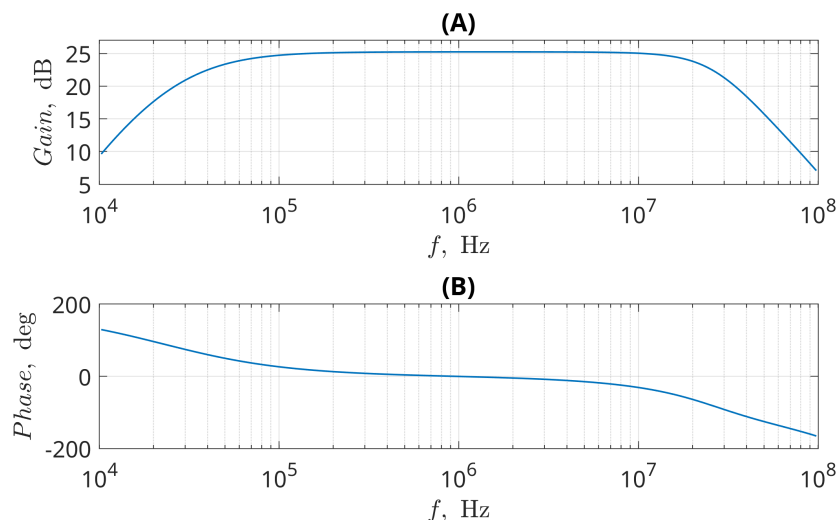


Рис. 4.3. Частотная (А) и фазовая (В) характеристики усилителя

Поскольку усилитель и генератор подключены непосредственно к пьезо-керамическому преобразователю, то наряду с отраженным сигналом на усилитель также попадает сигнал с генератора, который изначально имеет большую амплитуду и не нуждается в дополнительном усилении. В результате переусиления происходит искажение синусоидального сигнала на выходе усилителя до прямоугольных импульсов с ограничением до максимальной амплитуды 2.5 В как показано на рис. 4.4.

Данный факт никак не влияет на усиление оставшегося слабого сигнала, поэтому было решено не разрабатывать дополнительных решений по фильтрации переусиленного сигнала.

Устройство обработки и регистрации состоит из трех основных компонентов, рассмотрим каждый из них отдельно.

В качестве АЦП использовался монолитный 12-битный АЦП AD9226 [178] с частотой дискретизации 65 МГц, однополярным питанием, высококачественным устройством выборки-хранения (УВХ) и встроенным источником опорного напряжения (ИОН). Внешний вид отладочной платы с АЦП представлен на

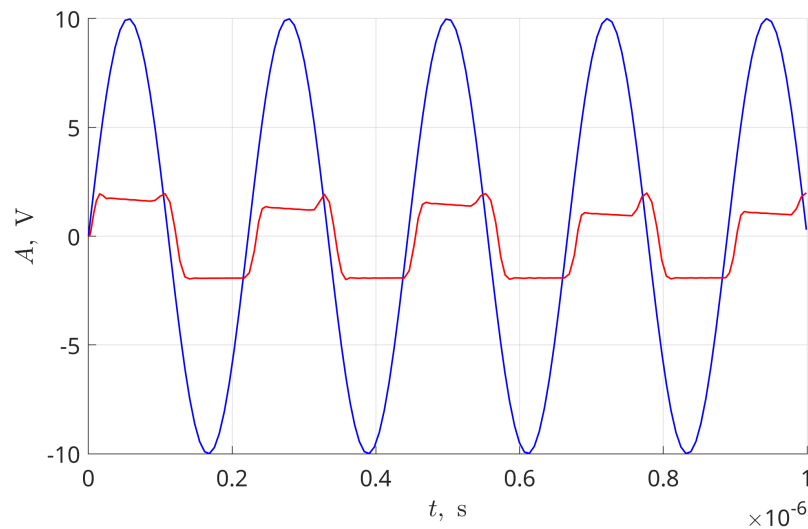


Рис. 4.4. Искажение сигнала вследствие переусиления. Синяя кривая – сигнал с генератора, красная – выходной сигнал с усилителя

рис. 4.5. Предусмотренные на данной плате масштабирующие каскады позволяют подавать на вход двухполярные сигналы с амплитудой до 10 В.

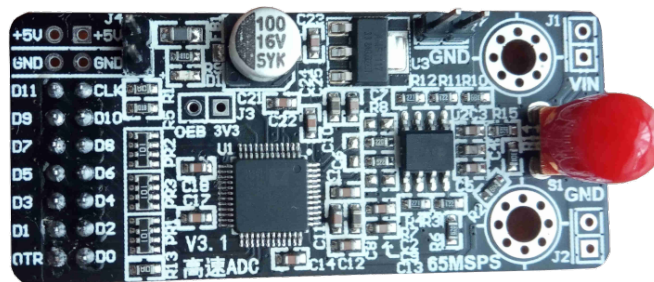


Рис. 4.5. Внешний вид платы с AD9226

Для обработки непрерывного высокоскоростного потока от АЦП использовалась отладочная плата DE10-Nano [179] с ПЛИС Cyclone V на борту.

Отладочная плата с ПЛИС DE10-Nano обеспечивает:

- непрерывный прием цифровых данных от АЦП;
- формирование пакетов, содержащих зондирующий и отраженный сигналы, длительностью до 128 мкс из непрерывного массива оцифрованных данных;
- проведение цифровой обработки сигнала: наложение оконной функции, фильтрация, построение огибающей;

- осуществление сбора статистики времени задержки распространения ультразвукового сигнала в акустической ячейке на основе анализа сигналов;
- формирование пакетов для передачи и их отправка на компьютер для дальнейшего анализа и обработки.

Структурная схема дизайна, реализующего в ПЛИС вышеперечисленные функции, представлена на рис. 4.6. Микросхема ПЛИС взаимодействует с АЦП через стандартные интерфейсы ввода-вывода, для этого модуль “Драйвер АЦП” генерирует тактовый сигнал величиной 65 МГц для работы АЦП и принимает от него 12-битные значения оцифрованного сигнала. Далее в модуле “Формирователь пакетов” непрерывный поток оцифрованных данных нарезается на пакеты – набор из $2^{13} = 8192$ 12-битных слов, в которых содержатся оцифрованный зондирующий и отраженный импульсы. Длительность пакета во временной области фиксирована и составляет $(8192/65) \cdot 10^{-6} \approx 126$ мкс. Детектирование зондирующего сигнала, и, соответственно, начала пакета, происходит при превышении заданного уровня амплитуды оцифрованного сигнала, которая ожидается и задается пользователем в графическом интерфейсе программы управления.

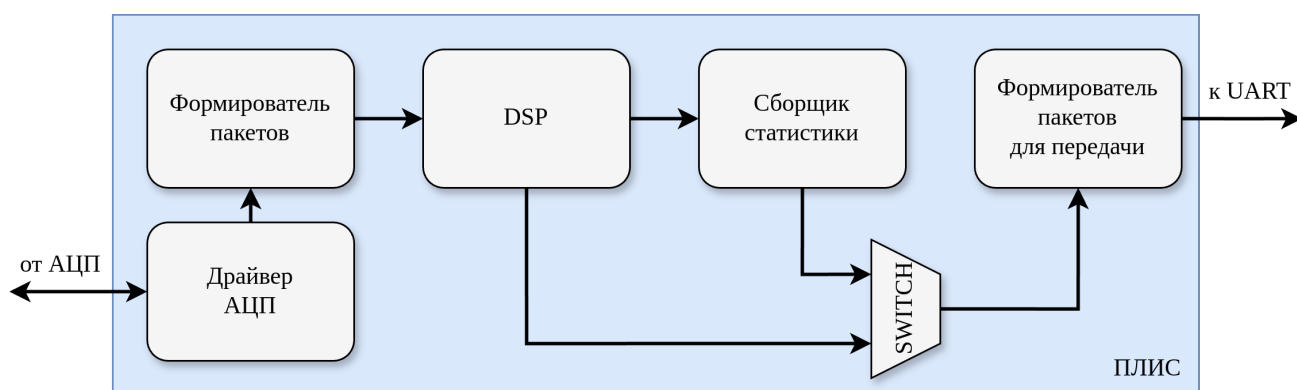


Рис. 4.6. Общая структурная схема взаимодействия модулей в ПЛИС

Далее сформированные пакеты для обработки попадают в модуль DSP, структура которого представлена на рис. 4.7. Разработка модулей проводилась в системе MATLAB® Simulink® с последующей конвертацией в HDL-код при

помощи инструмента Fixed Point Tool и имплементацией в ПЛИС.

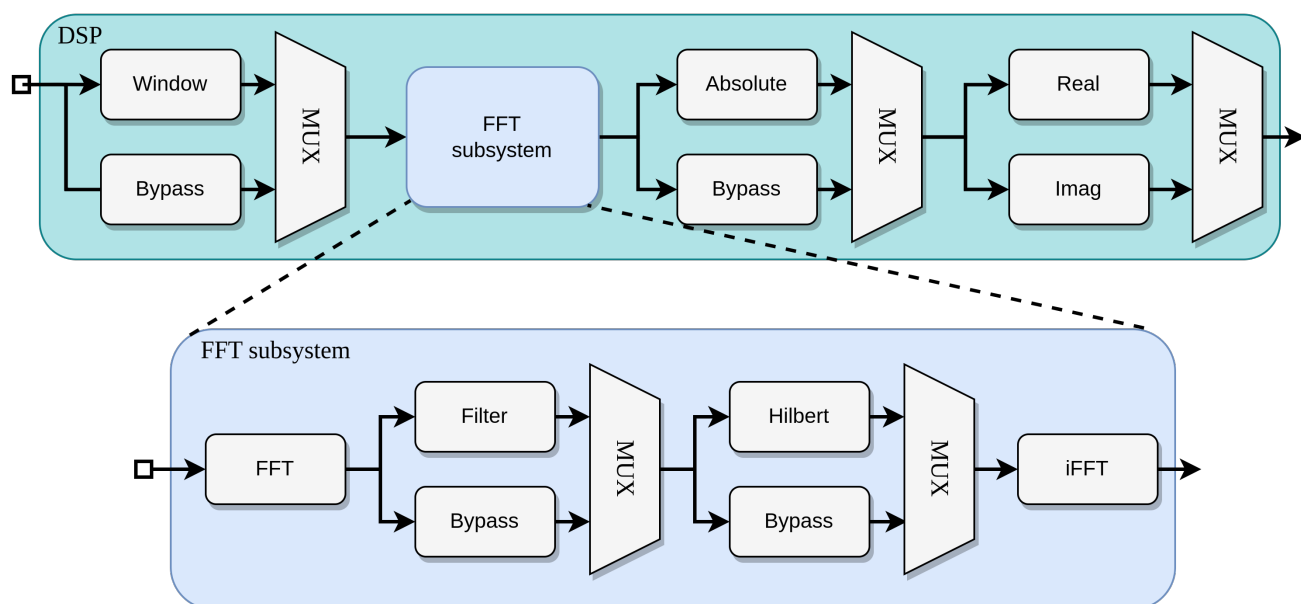


Рис. 4.7. Структура модуля цифровой обработки сигналов

Модуль **Window** осуществляет наложение оконной функции на сигнал. Оконное сглаживание применяется перед отправкой пакета на модуль быстрого преобразования Фурье **FFT Subsystem** и служит для уменьшения эффекта растекания спектра и увеличения динамического диапазона сигнала. В качестве оконной функции было выбрано окно Хемминга, задаваемое следующим выражением:

$$w(n) = 0.54 - 0.46 \cos(2\pi n/N), \quad (4.1)$$

где $n = [0; 8191]$, $N = 8192$. Окно Хемминга обладает хорошими частотными свойствами (низкий уровень боковых лепестков и малая ширина окна) и часто используется на практике [180].

Модуль **FFT** выполняет вычисление 2^{13} -точечного БПФ используя высокопроизводительную архитектуру Streaming Radix 2^2 [181], позволяющую выполнять вычисления в реальном времени для непрерывно поступающих входных данных.

Модуль **Filter** осуществляет фильтрацию сигнала в частотной области. В ряде экспериментов наблюдалось сильное влияние аддитивного шума на полез-

ный сигнал вплоть до полного исчезновения последнего. Это приводит к невозможности автоматизированного определения времени задержки вследствие отсутствия понимания границ отраженного импульса. На рис. 4.8 (А) представлена осциллограмма первых двух отраженных импульсов (зондирующий импульс был вырезан) с минимальным влиянием шума и соответствующий им спектр (В). Нетрудно заметить, что полезный сигнал занимает полосу до 6 МГц, при этом находящиеся в области 25 МГц гармоники представляют собой шумовую компоненту.

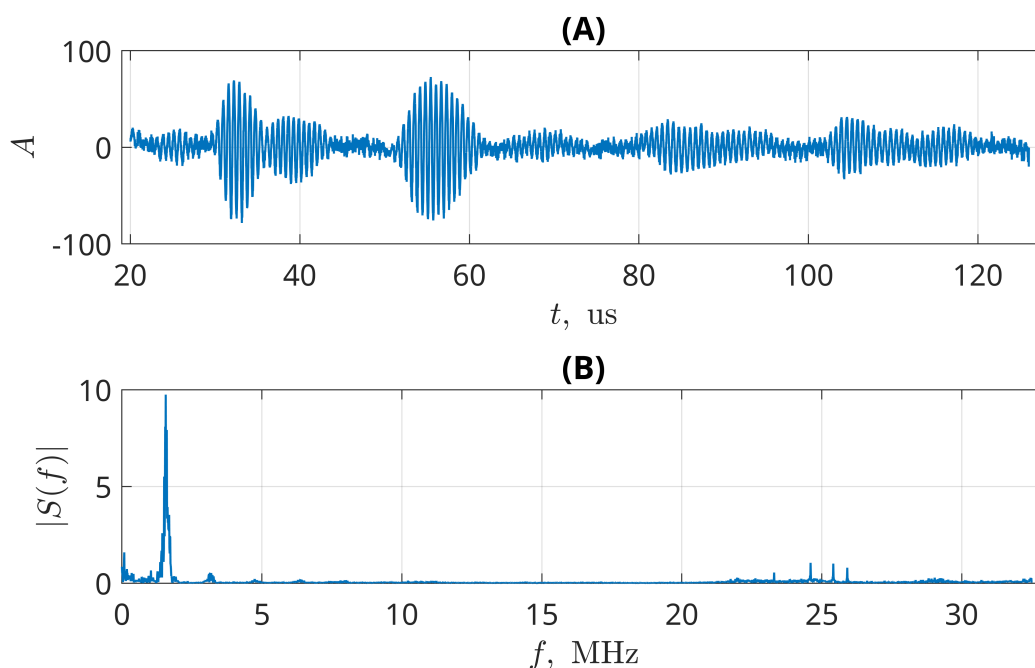


Рис. 4.8. Спектр незашумленного сигнала

Для подавления гармоник шума использовался КИХ-фильтр нижних частот. Коэффициенты фильтра были рассчитаны при помощи утилиты Filter Designer, входящей в пакет MATLAB®. Фильтр характеризуется следующими параметрами:

- частота среза 6 МГц;
- ширина полосы перехода 0.5 МГц;
- неравномерность в полосе пропускания 0.5 дБ;

- затухание в полосе подавления не более 100 дБ;
- линейная ФЧХ в полосе пропускания;
- количество коэффициентов: 439.

Частотные характеристики синтезированного фильтра представлены на рис. (4.9).

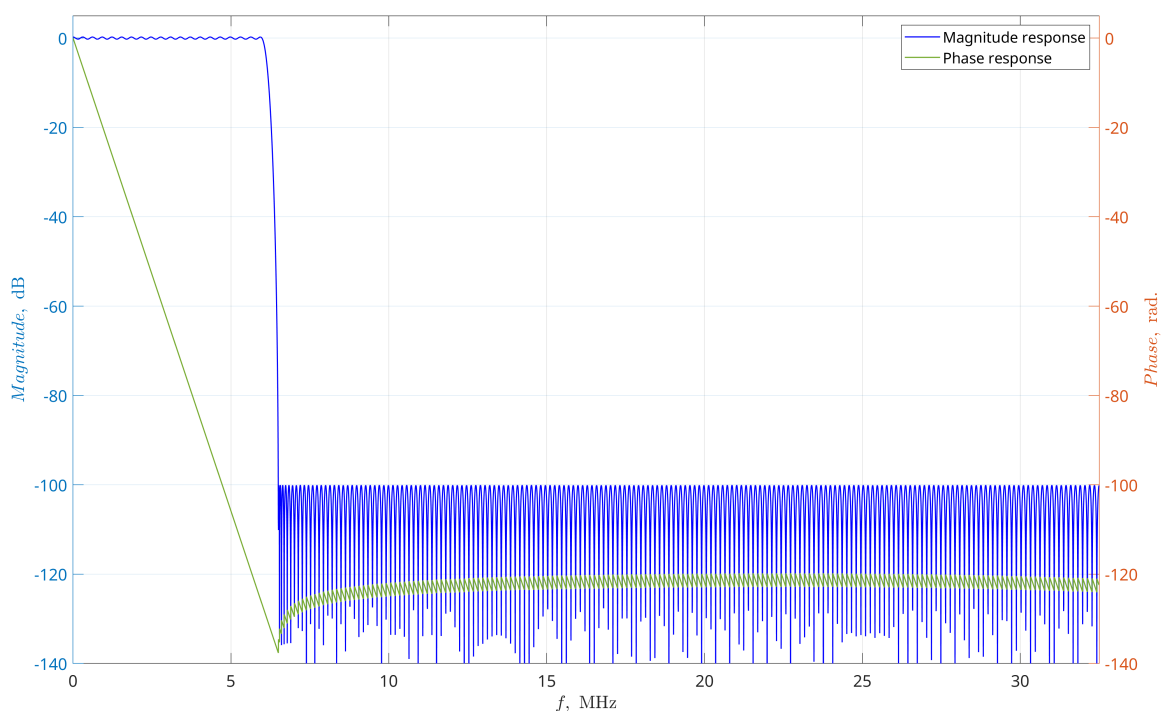


Рис. 4.9. АЧХ (синяя кривая) и ФЧХ (зеленая кривая) синтезированного фильтра

Модуль **Hilbert** осуществляет преобразование спектра сигнала $s(t)$ в соответствии с выражением (4.2) для получения спектра аналитического сигнала $Z(\omega)$, необходимого для вычисления огибающей [182]:

$$Z(\omega) = \begin{cases} 0 & \text{при } \omega < 0; \\ S(0) & \text{при } \omega = 0; \\ 2S(\omega) & \text{при } \omega > 0, \end{cases} \quad (4.2)$$

где $S(\omega)$ – спектр сигнала $s(t)$.

Модуль **Absolute** принимает от модуля **iFFT** комплексные числа $c = a + ib$ и вычисляет их абсолютное значение $d = |c| = \sqrt{a^2 + b^2}$. Операция вычисления квадратного корня является достаточно ресурсоемкой при реализации в ПЛИС, взамен прямому вычислению использовался алгоритм **alpha max plus beta min** [182], позволяющий заменить вычисление квадратного корня простой операцией суммирования:

$$d = |c| = \alpha_0 \mathbf{Max} + \beta_0 \mathbf{Min}, \quad (4.3)$$

где **Max** – максимальное абсолютное значение a и b , **Min** – минимальное абсолютное значение a и b , $\alpha_0 = 2 \cos(\pi/8)/(1 + \cos(\pi/8))$, $\beta_0 = 2 \sin(\pi/8)/(1 + \cos(\pi/8))$ – постоянные коэффициенты. Несомненно, результат, получаемый по выражению (4.3), будет несколько отличаться от результата при прямом использовании операции взятия квадратного корня. При квантовании значений α_0 и β_0 до 16-битных чисел средняя относительная ошибка составляет не более $\approx 2.5\%$. Этот факт не оказывает существенного влияния на результаты экспериментов, поскольку важное значение имеет не точность вычисления амплитуды сигнала в сравнении с оригинальной операцией взятия квадратного корня, а отсутствие фазового сдвига, вносимого модулем.

Модули **Real** и **Imag** служат для выделения действительной и мнимой частей комплексных чисел соответственно. Это необходимо для расширения функциональных возможностей (например для получения ортогонального дополнения сигнала).

Из рис. (4.7) видно, что каждый из модулей обработки может активироваться независимо от остальных благодаря наличию управляемых мультиплексоров **MUX** и модулей обхода **BYPASS**.

Для связи устройства с компьютером использован преобразователь USB-UART, построенный на основе чипа PL-2303 и работающего на скорости 115200 бод. Все пакеты, передаваемые на компьютер, формируются специальным образом в модуле “формирователь пакетов для передачи” и снабжаются контроль-

ной суммой CRC-8 с порождающим полиномом $x^8 + x^5 + x^4 + 1$ для проверки целостности на принимающей стороне, в случае повреждения пакет отбрасывается, перезапрос поврежденных пакетов не предусмотрен. Тип передаваемых данных – сигнал или статистика времен задержки – определяется настройками переключателя switch, режим работы которого настраивается пользователем в программе управления.

4.3. Автоматизация измерения времени задержки

Классическое измерение времени задержки распространения сигнала вручную выглядит следующим образом. На записанном сигнале (на экране осциллографа или другого оборудования) оператор находит два отраженных импульса (пример показан на рис. 4.10), выделяет в каждом из них первую (либо вторую, третью и т.д.) полуволну синусоиды и вычисляет между ними разницу во времени. Выполнив необходимое количество измерений процедура повторяется для других температур и давлений.

Подобный процесс измерений можно автоматизировать и вычисление времени задержки проводить непосредственно в ПЛИС. Для этого был разработан следующий алгоритм.

Пользователь задает параметры двух окон, в которых будет проходить анализ сигнала. Для каждого из окон задается время начала и его ширина. Помимо размеров указывается пороговая амплитуда сигнала (**Level 1** и **Level 2**). От модуля цифровой обработки сигнала в последовательном виде поступает пакет, содержащий зондирующий и отраженный импульсы. Как только модуль измерения времени задержки начинает принимать сигнал из временного интервала первого окна в работу включается конечный автомат, ожидающий превышения порогового уровня **Level 1**. В случае первого превышения фиксируется момент времени τ_1 и сигнал в данном окне больше не анализируется. При прохождении сигнала из временного интервала второго окна проводятся те же действия (но

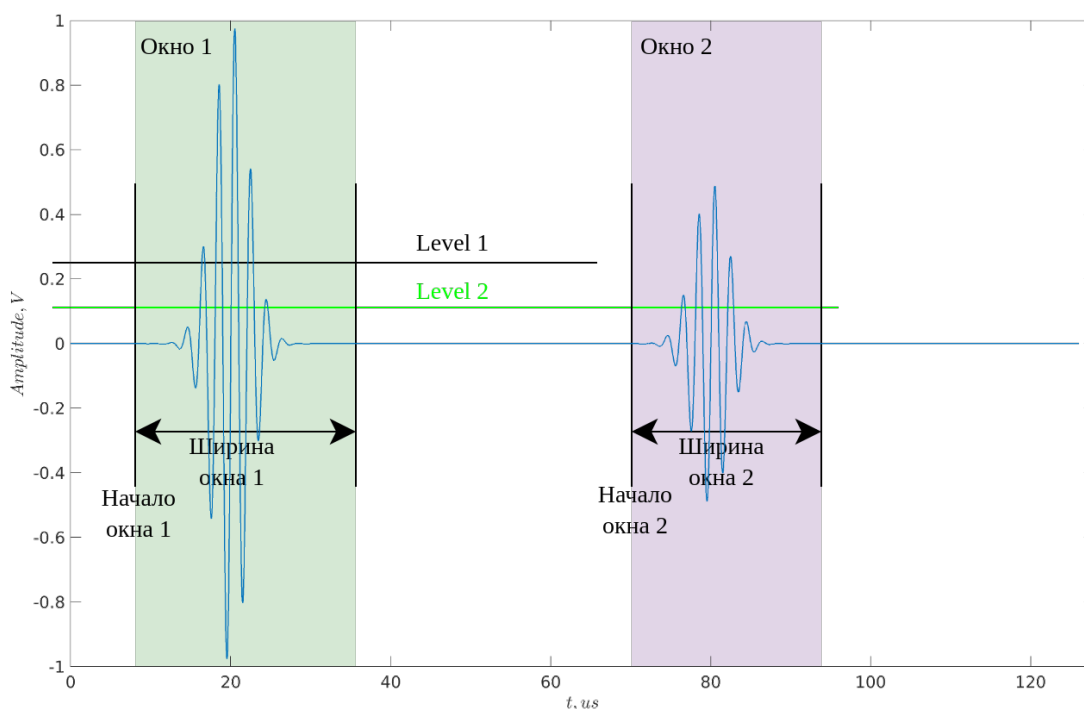


Рис. 4.10. К объяснению алгоритма работы сборщика статистики

для порога Level 2) и фиксация момента времени τ_2 . После чего производится определение времени задержки как разности $\Delta t = \tau_2 - \tau_1$ и запись результата в накопительную память, находящуюся в ПЛИС. Память имеет размер 2^{13} ячеек (по числу отсчетов в пакете), каждая ячейка соответствует своему времени задержки, например, ячейка с адресом 1 соответствует времени $1/F_s$, ячейка с адресом 2 – $2/F_s$, ячейка с адресом i – i/F_s , где $F_s = 65$ МГц – частота дискретизации АЦП. В каждой i -й ячейке хранится 16-битное число N_i , которое указывает сколько раз время задержки, соответствующее данной ячейке, было получено в результатах экспериментов. Размер ячейки накладывает ограничения на количество измерений, которое производит ПЛИС в автоматическом режиме, равное не более $2^{16} - 1 = 65535$.

После выполнения заданного пользователем количества измерений содержимое памяти отправляется на управляющий компьютер, его в дальнейшем будем называть “статистикой времени задержки” или просто “статистикой”. Таким образом пользователь задает только параметры окон и в дальнейшем не

участвует в процессе измерений. Весь перечисленный функционал реализуется в модуле “сборщик статистики” на рис. 4.6.

После приема статистики управляющий компьютер при помощи программы управления визуализирует данные и сохраняет их в файл. Затем при помощи MATLAB[®] проводится статистическая обработка данных, а именно вычисление среднего времени задержки $\bar{\tau}$ и среднеквадратического отклонения σ_{τ} согласно выражениям:

$$\bar{\tau} = \frac{\sum_{i=0}^{M-1} N_i \tau_i}{\sum_{i=0}^{M-1} N_i}, \quad (4.4)$$

$$\sigma_{\tau} = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^{M-1} N_i (\bar{\tau} - \tau_i)^2}{\left(\sum_{i=0}^{M-1} N_i\right) - 1}} \quad (4.5)$$

Дальнейшие расчеты включают метод Монте-Карло количественной оценки неопределенности [183]. При этом генерировался только ансамбль нормально распределенных длин базы $\{\ell_i\}$ (со стандартным отклонением σ_{ℓ}) в соответствии с количеством экспериментально полученных времен пролета $K = \sum_{i=0}^{M-1} N_i$, а массив времен полета $\{\tau_i\}$ получался распаковкой содержимого накопительной памяти. Далее для каждой пары вычислялась скорость звука:

$$v_i = 2\ell_i / \tau_i. \quad (4.6)$$

Итоговое значение скорости звука определялось из массива, заданного выражением (4.6), следующим образом:

$$\bar{v} = \sum_{i=1}^{i=K} v_i / K, \quad (4.7)$$

$$\sigma_v = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^K (\bar{v} - v_i)^2}{K - 1}}. \quad (4.8)$$

4.4. Программа управления

Для управления устройством была написана специальная программа, которая принимает пакеты от ПЛИС по UART, выполняет проверку их целостности на основе расчета контрольной суммы и визуализирует полученные данные. Внешний вид программы управления представлен на рис. 4.11.

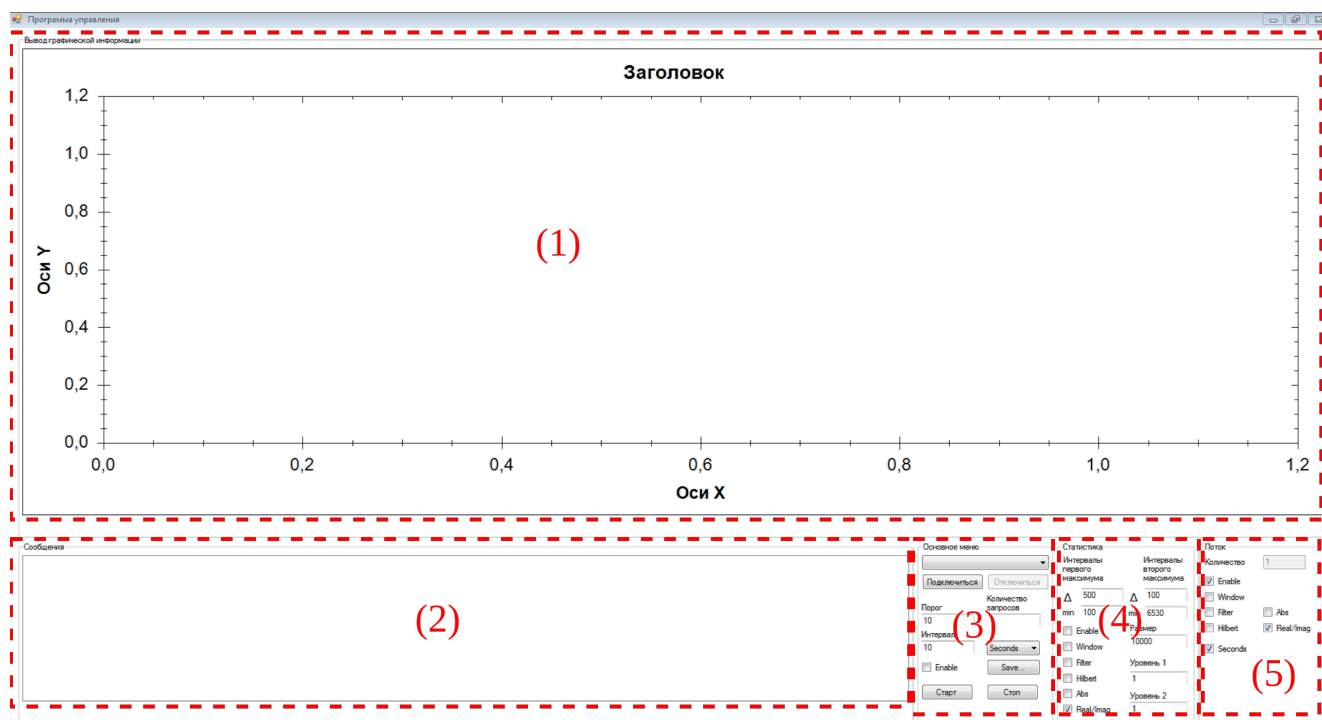


Рис. 4.11. Главное окно программы управления

Визуально окно программы можно разбить на 5 областей. Область (1) служит для визуализации принимаемых данных. Область (2) служит для информирования пользователя о текущем состоянии измерений и сообщения о критических ситуациях.

Программа управления получает от устройства блоки данных. Под блоком понимается совокупность N пакетов оцифрованного акустического сигнала, содержащего зондирующий и отраженные импульсы, и M пакетов с набором статистики. Параметр N принимает значение от 0 до 5, а M от 0 до 1.

Область (3) содержит основные настройки для подключения к устройству. Выпадающий список позволяет выбрать номер COM-порта, к которому подключено устройство обработки и регистрации. Поле **порог** задает средний уро-

вень амплитуды зондирующего сигнала в условных единицах в диапазоне 0-2047 относительно которого будет происходить формирование пакета, содержащего зондирующий и отраженный импульсы, из общего потока данных АЦП. Поле **количество запросов** определяет число блоков, которые будут отправлены пользователю устройством с интервалом, указанным в поле **интервал**. Галочка **Enable** включает сохранение полученных блоков в текстовые файлы по пути, указываемому при нажатии кнопки **Save**. Кнопки **START** и **STOP** служат, соответственно, для включения и принудительного выключения устройства.

Область (4) содержит поля для управления сбором статистики. Поле **min** указывает на начальную позицию окон, Δ задает ширину окон. Установка галочки **Enable** включает модуль сбора статистики, в противном случае статистика не собирается и не отправляется в блоки. Набор галочек от **Window** до **Real/Imag** включает соответствующие обработчики в модуле цифровой обработки сигнала (DSP), используемые при сборе статистики. Поле **Размер** задает количество измерений времени задержки в каждом из блоков, поле может принимать значения от 1 до $2^{16} - 1$. Поля **Уровень 1** и **Уровень 2** задают уровни срабатывания конечного автомата при поиске времени задержки (см. рис. 4.10)

Область (5) содержит поля для управления параметрами передачи пакетов, выдаваемых модулем цифровой обработки сигналов, в блоках. Данный режим был введен для визуального контроля сигналов после обработки и установки на основе их анализа параметров для сбора статистики. Таким образом, в случае активации галочки **Enable**, устройство добавляет в блок указанное в поле **количество** количество пакетов с модуля цифровой обработки, с параметрами, указанными в области (5).

4.5. Результаты экспериментов для ионных жидкостей

Разработанный аппаратно-программный комплекс был использован для импульсного ультразвукового зондирования ряда ионных жидкостей с целями

как получения данных о скорости звука в них при высоких давлениях, отсутствующих в современной научной литературе, расчета прочих термодинамических свойств при данных условиях на основе дифференциальных соотношений термодинамики, так и тестирования предсказательной способности разработанного метода расчета плотности с параметрами, зависящими от микроскопических осцилляционных и флуктуационных процессов в жидкости.

В качестве объектов исследования был выбран ряд ионных жидкостей с трифлат-анионом: 1-бутил-3-метилимидазол трифлат (также известный как 1-бутил-3-метилимидазол трифторметансульфонат, химическая формула $C_9H_{15}F_3N_2O_3S$, аббревиатура [BMIM][OTf], [C₄mim][OTf]), 1-этилпиридин трифлат (1-этилпиридин трифторметансульфонат, химическая формула $C_8H_{10}F_3NO_3S$, аббревиатура [EtPy][OTf], [C₂py][OTf]), и диэтилметиламмоний трифлат (диэтилметиламмоний трифторметансульфонат, химическая формула $C_6H_{14}F_3NO_3S$, аббревиатура [Dema][OTf]).

Ионные жидкости были приобретены у IoLiTec (Iolitec Ionic Liquids Technologies GmbH, Хайльбронн, Германия), номера продуктов: IL-0013-NP (для [BMIM][OTf]), IL-0186-NP (для [BMIM][OTf]) и IL-0326-NP (для [Dema][OTf]). Чистота жидкостей составляла 99%.

Дополнительные данные, перечисленные в сертификате анализа производителя для всех трех жидкостей, можно найти на веб-сайте IoLiTec <https://iolitec.de/> со ссылкой на номера продуктов. После открытия бутылок с ионными жидкостями контролировался показатель преломления и ионные жидкости использовались без дополнительной очистки. Показатели преломления также определялись после измерений и не показали изменений.

Измерения скорости звука проводились в диапазоне давлений от $P = 0.1$ МПа до $P = 196.2$ МПа с шагом $\Delta P = 9.7$ МПа. Диапазоны температур не стандартизировались, всё зависело от типа жидкости и её температуры замерзания, так в серии экспериментов минимальная и максимальная температуры составляли 296.7 К и 393.3 К соответственно. Полностью собранная экспери-

ментальная установка была испытана и откалибрована перед использованием для целевых измерений с использованием толуола в качестве стандартной жидкости. Не обнаружено никаких эффектов изменения скорости звука (времени пролета ультразвуковых импульсов) при изменении частоты возбуждения, подаваемой на пьезокерамический излучатель, в пределах от 0.5 до 3 величин его резонансной частоты (1.5 МГц).

Эксперименты проводились вдоль изотермы: термостат настраивался на определенную температуру, измеренную с точностью 0.1 К при помощи сертифицированного ртутного термометра. Далее последовательность действий была следующая (измерения при атмосферном давлении здесь не рассматриваем, поскольку они проводились без использования грузопоршневого манометра):

1. на грузопоршневом манометре устанавливался аттестованный груз, который приводил к созданию избыточного давления на величину $\Delta P = 9.7$ МПа;
2. проводилось ожидание определенного промежутка времени для термостабилизации. Сигналом окончания термостабилизации служило отсутствие изменений на регистрируемом прибором акустическом сигнале, это свидетельствовало об установлении теплового равновесия между акустической ячейкой и термостатом;
3. при помощи программы управления АПК настраивался на сбор статистики времени задержки между зондирующим и первым отраженным сигналом. Размер статистики составлял 65000 элементов, количество блоков, передаваемых устройством, устанавливалось равным пяти, активировался режим фильтрации. Таким образом суммарно АПК выполнял 325000 измерений времени задержки. Полученная статистика сохранялась на ПК в виде отдельных файлов для дальнейшей обработки в отложенном режиме;

4. после завершения сбора статистики на грузопоршневой манометр устанавливался следующий груз и последовательность 1–4 повторялась до тех пор пока не был достигнут предел $P = 196.2$ МПа. После достижения предела устанавливалось новое значение температуры в термостате и измерения продолжались от величины $P = 0.1$ МПа (нормальное атмосферное давление).

После завершения измерений времени задержки вся оставшаяся обработка производилась в отложенном режиме при помощи MATLAB®.

4.5.1. Скорость звука

На основе массива измерений времени задержки пролета акустических сигналов скорость звука вычислялась согласно выражениям (4.7-4.8).

Исходные данные вдоль каждой изотермы были аппроксимированы формулой, полученной из спинодальной модели:

$$c = c_0(1 + b_1(P - P_0))^{b_2}, \quad (4.9)$$

где P — давление, $P_0 = 0, 1$ МПа, c_0 — скорость звука при $P = P_0$, b_1 и b_2 — зависящие от температуры параметры. Они были аппроксимированы кубическими полиномами от температуры в градусах Кельвина

$$b_i = \sum_{j=0}^3 a_{ij}T^j, \quad (4.10)$$

при $i = 1, 2$ следующим образом.

Для [BMIM][OTf]: $a_{1,3} = -1.5222 \cdot 10^{-9}$ МПа $^{-1}$ К $^{-3}$, $a_{1,2} = 1.8566 \cdot 10^{-6}$ МПа $^{-1}$ К $^{-2}$, $a_{1,1} = -7.0939 \cdot 10^{-4}$ МПа $^{-1}$ К $^{-1}$, $a_{1,0} = 9.6045 \cdot 10^{-2}$ МПа $^{-1}$, $a_{2,3} = 1.1636 \cdot 10^{-7}$ К $^{-3}$, $a_{2,2} = -1.2551 \cdot 10^{-4}$ К $^{-2}$, $a_{2,1} = 4.5175 \cdot 10^{-2}$ К $^{-1}$, $a_{2,0} = -5.1258$. Соответствующее относительное среднее абсолютное отклонение значений, заданных уравнением (4.9), с этими коэффициентами от исходных экспериментальных данных $AAD = 0.05$ %.

Для [EtPy][OTf]: $a_{1,3} = 1,2399 \cdot 10^{-9} \text{ МПа}^{-1}\text{К}^{-3}$, $a_{1,2} = -1.5189 \cdot 10^{-6} \text{ МПа}^{-1}\text{К}^{-2}$, $a_{1,1} = 6,3898 \cdot 10^{-4} \text{ МПа}^{-1}\text{К}^{-1}$, $a_{1,0} = -8.2853 \cdot 10^{-2} \text{ МПа}^{-1}$, $a_{2,3} = -1.8259 \cdot 10^{-8} \text{ К}^{-3}$, $a_{2,2} = 2,5391 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-2}$, $a_{2,1} = -1,1107 \cdot 10^{-2} \text{ К}^{-1}$, $a_{2,0} = 1,8514$. Полученное воспроизведение исходных данных характеризуется $AAD = 0,04 \%$.

Для [Dema][OTf]: $a_{1,3} = 1,1966 \cdot 10^{-8} \text{ МПа}^{-1}\text{К}^{-3}$, $a_{1,2} = -1.165 \cdot 10^{-5} \text{ МПа}^{-1}\text{К}^{-2}$, $a_{1,1} = 3.7944 \cdot 10^{-3} \text{ МПа}^{-1}\text{К}^{-1}$, $a_{1,0} = -4.0385 \cdot 10^{-1} \text{ МПа}^{-1}$, $a_{2,3} = -1.2159 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-3}$, $a_{2,2} = 1,1533 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-2}$, $a_{2,1} = -3.5922 \cdot 10^{-2} \text{ К}^{-1}$, $a_{2,0} = 3.964$. Полученное воспроизведение исходных данных характеризуется $AAD = 0.04 \%$.

Графическое представление результатов экспериментов представлено на рис. 4.12–4.14 маркерами-кружками.

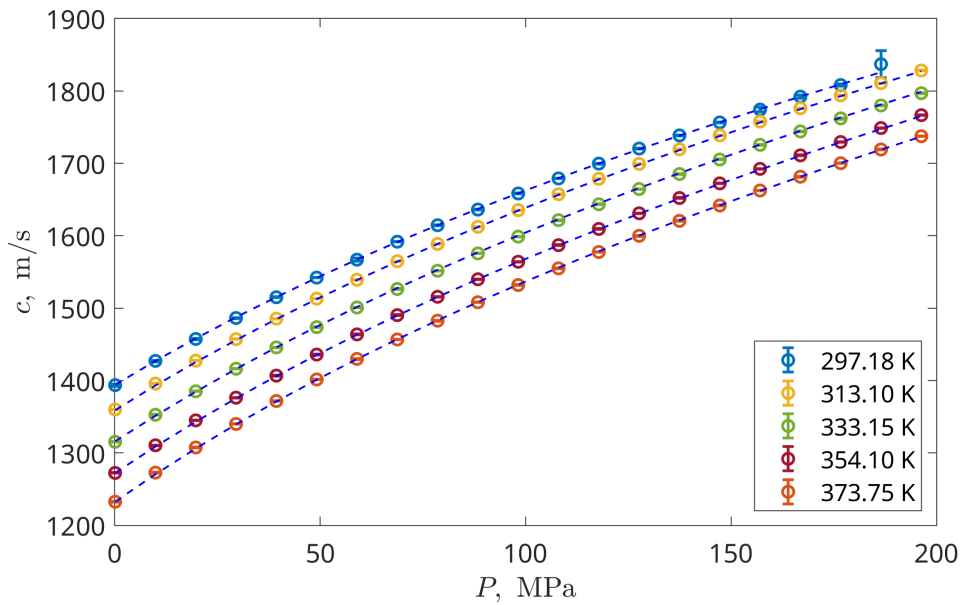


Рис. 4.12. Скорость звука в [BMIM][OTf]. Кружки обозначают экспериментальные данные, синие пунктирные кривые — их аппроксимации с помощью уравнения (4.9)

Ионная жидкость [BMIM][OTf] является единственной из исследованного набора, для которой известны множественные акустические данные из различных источников, а также набор данных ультразвуковых измерений при умеренно повышенных давлениях. Графическое представление сравнения с множе-

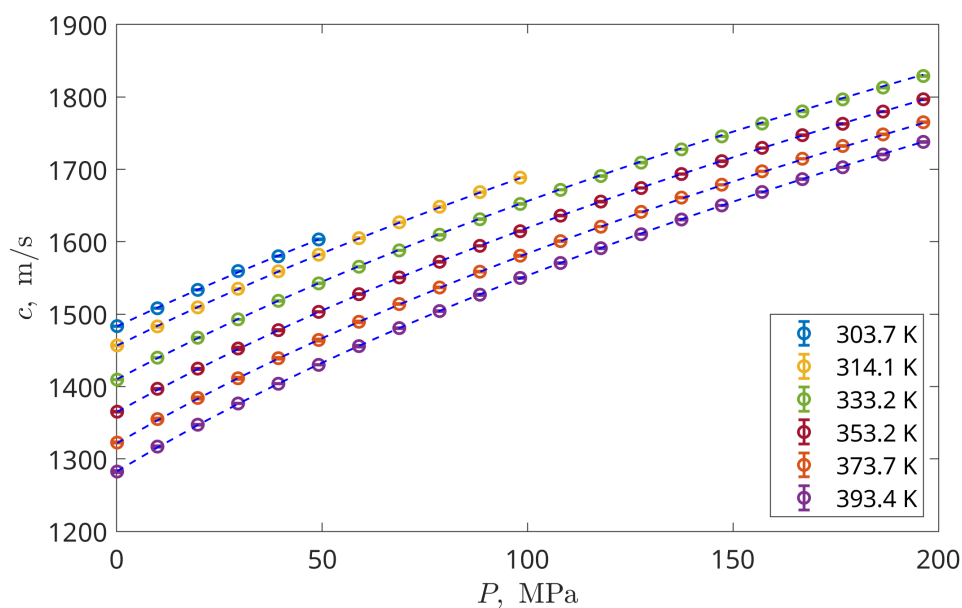


Рис. 4.13. Скорость звука в $[\text{EtPy}][\text{OTf}]$. Кружки обозначают экспериментальные данные, синие пунктирные кривые – их аппроксимации с помощью уравнения (4.9)

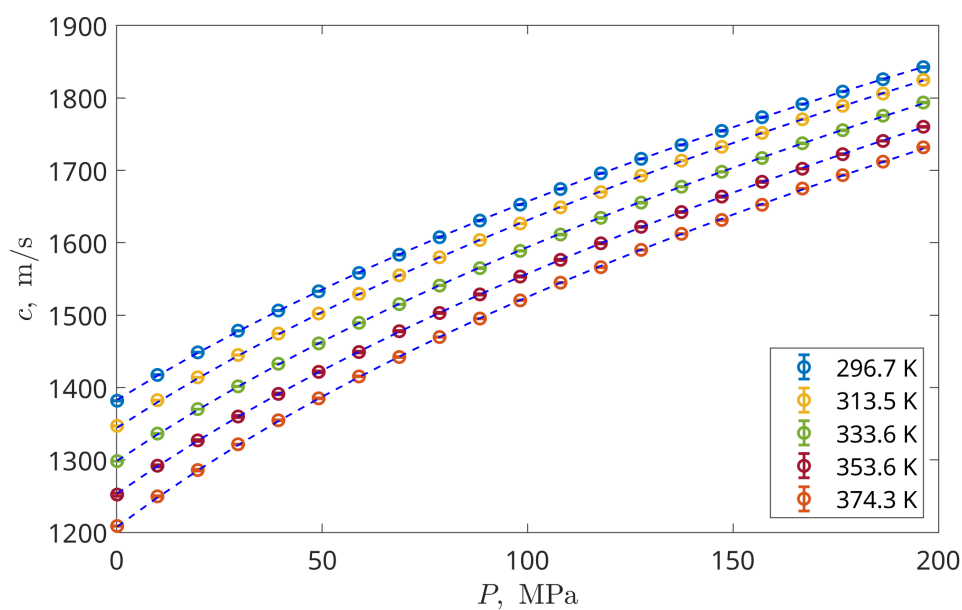


Рис. 4.14. Скорость звука в $[\text{Dema}][\text{OTf}]$. Кружки обозначают экспериментальные данные, синие пунктирные кривые – их аппроксимации с помощью уравнения (4.9)

ственными данными других авторов при атмосферном давлении окружающей среды изображено на рис. 4.15 (А) в виде комбинированных относительных отклонений.

Можно видеть достаточно хорошее согласование между нашими данными

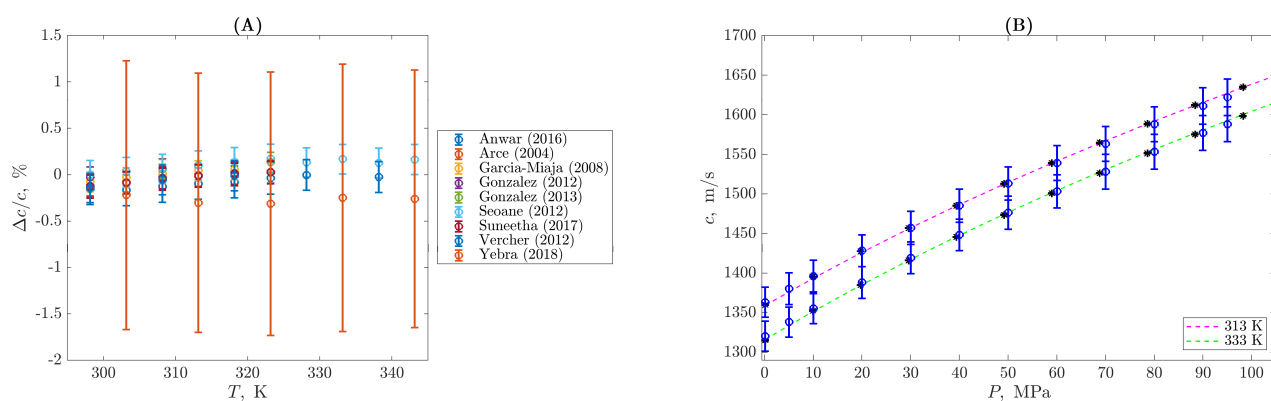


Рис. 4.15. Сравнение результатов по скорости звука для [BMIM][OTf]. (А): относительные отклонения данных при атмосферном давлении, полученных в данной работе, и данных, представленных ранее другими авторами (в легенде указаны имя первого автора и год публикации): Anwar (2016) [184], Arce (2004) [185], Garcia-Miaja (2008) [186], Gonzalez (2012) [187], Gonzalez (2013) [188], Seoane (2012) [189], Suneetha (2017) [190], Vercher (2012) [191], Yebra (2018) [192]. Общий $AAD = 0.1 \%$ для всего набора данных, использованного для сравнения. (В) – сравнение экспериментальных данных, полученных в данной работе (черные звездочки), и их аппроксимация по уравнению (4.9) с данными, представленными в работе [192]. Примечание: Исходные данные из [192], имеющие сообщенную неопределенность около 20 м/с, смещены на -16.5 м/с для согласования со всем массивом всех данных, представленных в литературе

и альтернативными наборами данных в пределах диапазонов неопределенности таких измерений. Особое замечание следует дать данным из работы [192], имеющим очень большую неопределенность. Средние значения, приведенные в этом источнике, значительно отклоняются от средней тенденции, построенной на основе общего массива доступных данных, хотя и повторяют температурную зависимость. По этой причине, основываясь на упомянутой обработке данных других источников, эти данные были сдвинуты на 16.5 м/с (это меньше, чем неопределенность данных в [192]) ради единообразия. Сравнение, показанное на рис. 4.15 (А), работает именно со смещенными данными. Стоит отметить, что [192] сообщает также о скорости звука при повышенных давлениях. Сравнение с этими данными в их смещенном варианте дает $AAD = 0.17 \%$, наглядные примеры для двух изотерм с одинаковыми температурами сырых измерений, округленных до целых чисел, показаны на рис. 4.15 (В). Они наглядно пока-

зывают соответствие между зависимостями скорости звука от давления, что также говорит в пользу введенной поправки на постоянное значение к данным из работы [192].

Для $[\text{EtPy}][\text{OTf}]$ существует единственный известный набор данных по скорости звука [193], и только при нормальном атмосферном давлении. Его сравнение с нашими данными показано на рис. 4.16 и указывает на хорошее согласование ($AAD = 0.21 \%$).

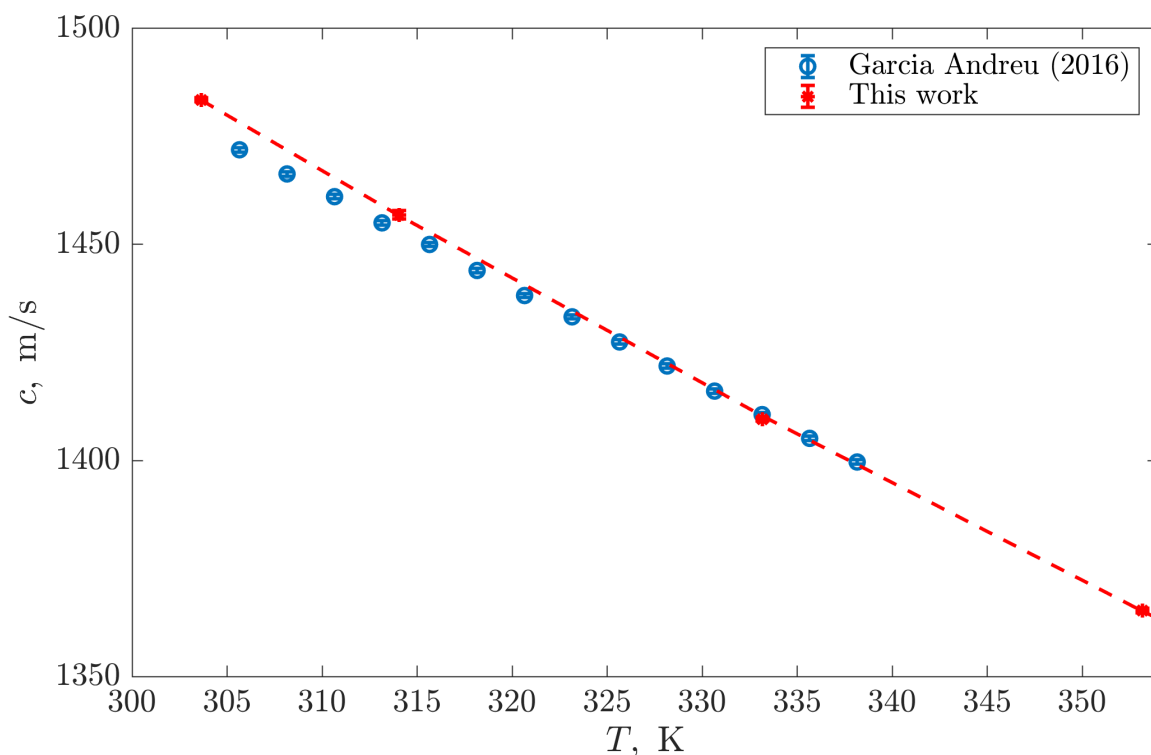


Рис. 4.16. Сравнение значений скорости звука в $[\text{EtPy}][\text{OTf}]$ при нормальном атмосферном давлении, полученных в настоящей работе (красные кружки) и сообщенных в работе [193] (синие кружки)

Для $[\text{Dema}][\text{OTf}]$ не было обнаружено альтернативных источников по экспериментальному измерению скорости звука.

Для ионных жидкостей $[\text{BMIM}][\text{OTf}]$ и $[\text{EtPy}][\text{OTf}]$ был зафиксирован эффект замерзания 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, см., например, работу [194]. На графиках 4.12, 4.13 некоторые изотермы содержат значения измеренной скорости не для полного набора давлений, отсутствующие точки сигнализируют о жидкости в состоянии замерзания, для которой измерения скорости звука не могли быть проведены. Явление замерзания продемонстрировано на рис. 4.17 на примере осциллограмм для двух жидкостей.

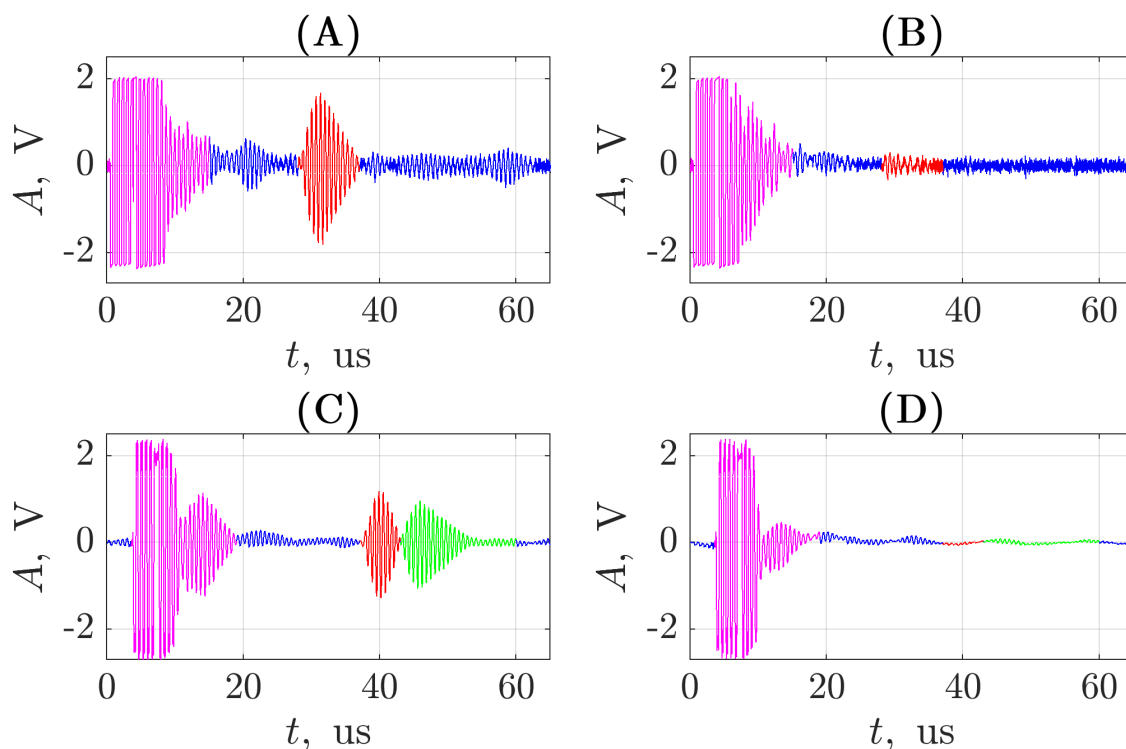


Рис. 4.17. Иллюстрации акустического обнаружения замерзания для [BMIM][OTf] при $T = 297.2$ К (сигнал проходит при отражении через жидкую среду при $P = 186.5$ МПа (А) и исчезает при $P = 196.2$ МПа, что указывает на затвердевшее состояние (В)) и для [EtPy][OTf] при $T = 292.2$ К (сигнал проходит при отражении через жидкую среду при $P = 0.1$ МПа, исчезает в интервале 0, 1 МПа, что указывает на затвердевшее состояние (D)). 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 обозначает вспомогательный сигнал, отраженный от торца подвижного отражателя

Чтобы подтвердить, что этот эффект уже возникает из-за затвердевания, а не из-за каких-то инструментальных проблем, рассмотрим также случай

[EtPy][OTf] при низких давлениях. Хорошо изучено [195], что эта жидкость имеет широкий диапазон возможных температур замерзания при окружающем атмосферном давлении из-за ее высокой метастабильности. Таким образом, мы заполнили акустическую ячейку этим жидким веществом и медленно охладили его до $T = 292.2$ К (в пределах возможного диапазона замерзания вблизи его верхней границы), запустили запись, см. рис. 4.17 (С) и начали нагнетать давление в ячейке. Сигнал немедленно исчезает, см. рис. 4.17 (D), а ячейка содержит твердое вещество.

Таким образом на основе вышеприведенных сравнений полученных в рамках нашего эксперимента данных с результатами других авторов можно утверждать о работоспособности автоматизированного метода измерения скорости звука и достоверности представляемых данных.

4.5.2. Плотность

Для получения плотности при повышенном давлении в точках измерения скорости звука использовался расчетный метод, основанный на интегрировании термодинамических равенств (1.6)–(1.7) с использованием результатов п. 4.5.1:

Расчеты плотности акустическим путем требуют не только экспериментальных значений скорости звука при высоких давлениях, но также изобарной теплоемкости C_P^0 и плотности ρ_0 при окружающем атмосферном давлении, которые играют роль начальных условий для процесса интегрирования. Для [BMIM][OTf] и [EtPy][OTf] эти данные были получены из ILThermo (v2.0) (<https://ilthermo.boulder.nist.gov/>), для [Dema][OTf] известных достоверных данных обнаружено не было, поэтому они были измерены дополнительно в лаборатории. Измерения плотности проводились с помощью капиллярного кварцевого пикнометра объемом $V_{pic} = 52.536$ мл (стандартная неопределенность $u(V_{pic}) = 0.003$ мл), подробности см. в [13]. Изобарная удельная теплоемкость определялась с помощью дифференциального сканирующего калориметра (Micro DSC III Setaram, Франция) по эталонному методу со скоростью

сканирования 0,35 К/мин для температурного интервала (295 – 354) К, в котором в качестве эталонного вещества использовался н-ундекан [196].

Полученные методом интегрирования результаты для плотности хорошо согласуются с чисто денсиметрическими измерениями при высоких давлениях для тех ионных жидкостей, для которых они существуют. В частности, для наиболее изученного [BMIM][OTf] соответствующие отклонения: $AAD = 0.08 \%$ [197], $AAD = 0.05 \%$ [198], $AAD = 0.04 \%$ [199], $AAD = 0.07 \%$ [200], $AAD = 0.08 \%$ [201]. Для [EtPy][OTf] известны только данные о плотности: изотерма $T = 303.15$ К до 40 МПа, представленная в работе [193] с $AAD = 0.06 \%$.

Для исследуемых ионных жидкостей регрессия по уравнению (3.39) дает $k' = 8.83$ для [BMIM][OTf], $k' = 9.17$ для [EtPy][OTf] и $k' = 9.51$ для [Dema][OTf]. Однако подстановка этих значений в полусумму уравнения (3.36) приводит к значительным отклонениям от фактических экспериментальных значений, полученных на основе метода интегрирования: $AAD = 0.22 \%$ для [BMIM][OTf], $AAD = 0.13 \%$ для [EtPy][OTf] и $AAD = 0.21 \%$ для [Dema][OTf].

С другой стороны, использование FT-EoS (уравнение (3.21)), которое формально является пределом низкого давления этой полусуммы, но расширено на весь диапазон давлений, дает довольно точные прогнозы с $AAD = 0.07 \%$ для [BMIM][OTf], $AAD = 0.01\%$ для [EtPy][OTf] и $AAD = 0.04 \%$ для [Dema][OTf].

Следует также отметить, что при значении эмпирически подогнанного параметра $k = 12$ для всех трех ионных жидкостей, дает удовлетворительные результаты и уравнение Тейта (3.29): $AAD = 0.012 \%$ и максимальное абсолютное отклонение $\max(AD(T_{ait})) = 0,05 \%$ для [BMIM][OTf]; $AAD = 0.02 \%$, $\max(AD) = 0.10 \%$ для [EtPy][OTf]; и $AAD = 0.03\%$, $\max(AD) = 0.06\%$ для [Dema][OTf].

Этот результат – различие величин параметров k' и k более чем на две единицы – указывает на определенное качественное различие в реакции ионных

жидкостей на повышение давления по сравнению с молекулярными жидкостями, для которых оно составляет одну безразмерную единицу. Физические причины столь различного поведения можно обсудить, обратившись к экспериментальным методам, которые напрямую предоставляют информацию о микроскопических колебательных свойствах жидкой среды. Искомую информацию дает фемтосекундная оптическая гетеродинная спектроскопия эффекта Рамана-Керра [31], работающая в низкочастотном диапазоне, соответствующем волновым числам в интервале $(0 - 200) \text{ см}^{-1}$.

В настоящий момент существует представительное количество спектров для различных ионных жидкостей, относящихся к различным их классам в этом диапазоне длин волн, см. систематизированные списки в работах [202, 203]. Пример такого спектра для [BMIM][OTf] показан на рис. 4.18. Он имеет типичную форму довольно гладкого широкого “горба”, который может быть разложен в комбинации омического входа ($\sim \exp(-\omega/\omega_{Ohm})$) и нескольких антисимметризованных гауссовых функций. Последняя возникает из комбинации мгновенных колебаний ионов, колебаний водородной связи между катионом и анионом (если она существует) и мгновенных либраций несферических ионов. Для общей (мезо/макроскопически усредненной) картины основной величиной, представляющей интерес, является первый момент спектрального распределения Рамана-Керра, т.е. среднее значение волновых чисел, соответствующих межчастичным колебаниям, определяемое как $\langle \omega_{R-K} \rangle = \int_{\Omega} \omega I(\omega) d\omega / \int_{\Omega} \omega d\omega$ для интервала Λ волновых чисел $\lambda < 200 \text{ см}^{-1}$. Типичный диапазон этой величины составляет около $(40 - 100) \text{ см}^{-1}$, что соответствует частоте микроскопических колебаний $(1.2 - 3) \text{ ТГц}$.

Характерное волновое число межмолекулярных колебаний на основе акустических и денситометрических данных определяется как

$$\omega_{c\rho^{1/3}} = \left(c^3 \rho \frac{N_A}{M} \right)^{1/3} \frac{1}{c_\ell}, \quad (4.11)$$

где N_A – число Авогадро, M – молярный вес, а c_ℓ – скорость света в вакууме.

Полученное значение $\omega_{cp^{1/3}} = 65 \text{ см}^{-1}$ показано на рис. 4.18 синей линией и близко к среднему спектральному волновому числу в низкочастотных областях $\langle \omega_{R-K} \rangle = 71 \text{ см}^{-1}$, полученному методом спектроскопии Рамана-Керра. Стоит отметить, что уравнение (4.11) работает с приближением среднего межчастичного расстояния, рассматриваемого как обратный кубический корень из плотности, без учета фактической доли упаковки частиц, особенно с учетом смешивания двух типов ионов с разными непроницаемыми объемами.

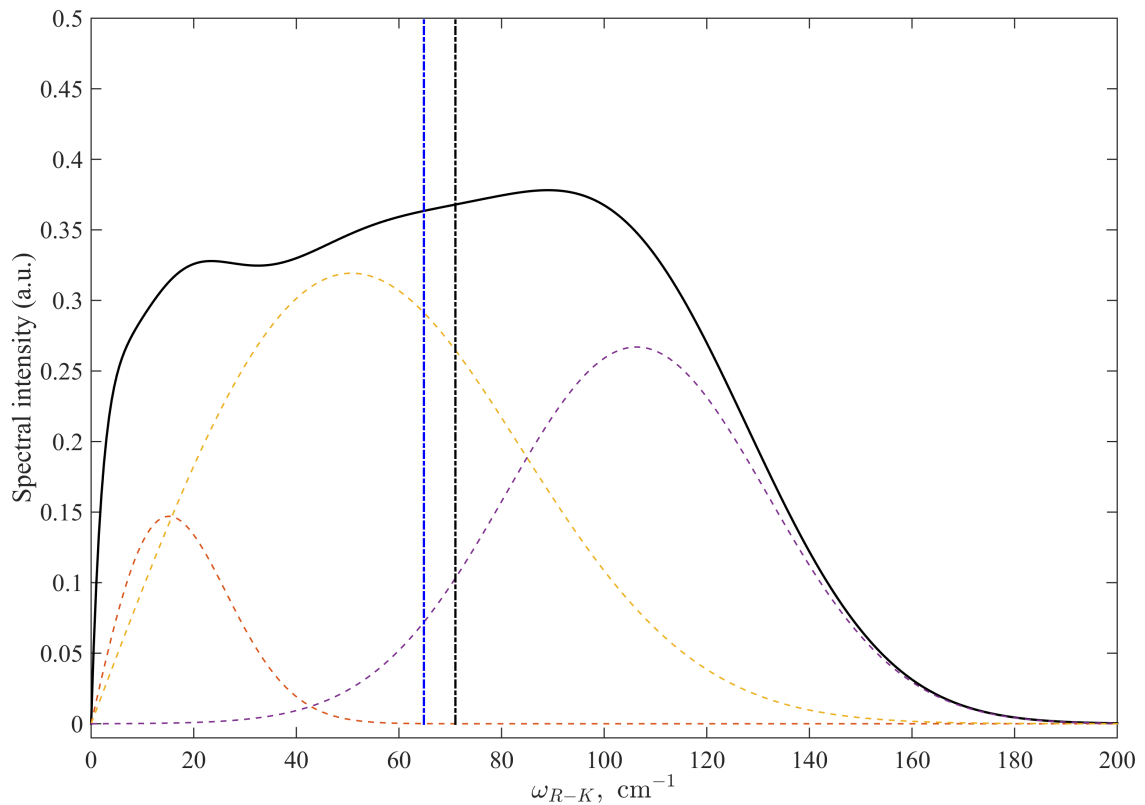


Рис. 4.18. Низкочастотные спектры Рамана-Керра для [BMIM][OTf] (черная кривая) и его гауссовы компоненты (штриховые кривые) согласно работе [204] при 297.15 K. Вертикальные штрихпунктирные линии указывают положения среднего спектрального волнового числа в низкочастотных областях $\langle \omega_{R-K} \rangle$ (черный) и характерного волнового числа, рассчитанного по акустическим данным $\omega_{cp^{1/3}}$ для той же температуры (синий)

Следует отметить, что первый момент характерного распределения частот для части спектров, соответствующих межмолекулярным (межионным) колебаниям, зависит от температуры. Этот факт был также четко установлен экспе-

риментально для различных видов ионных жидкостей с использованием фемто-секундной спектроскопии эффекта Керра, вызванного комбинационным рассеянием света [205, 206]. Соответствующая температурная зависимость является почти линейной для диапазона температур (293 — 353) К. Используя параметры линейных аппроксимаций для нескольких ионных жидкостей, приведенные в работах [205, 206], и значения, рассчитанные с помощью уравнения (4.11), мы построили их взаимозависимость на рис. 4.19. Видно, что они линейно коррелируют с высокой точностью, что указывает на пропорциональность и взаимозависимость микро- и макроскопически определяемых изменений межчастичных колебательных свойств. Однако наклоны прямых линий, показанных на рис. 4.19, отличаются от единицы и варьируются от 1,75 до 3,53. Но, как уже отмечалось выше, средние спектральные моды Рамана-Керра состоят из множества смешанных процессов, которые включают линейные колебания, либрации и вращения по-разному в зависимости от зависящей от температуры плотности упаковки. В то же время измеренная скорость звука регистрирует только продольные волны, которая практически линейно зависит от макроскопической плотности в этом температурном интервале. В результате температура влияет на эту колебательную моду более явно, в то время как другие (либрационные, вращательные) компоненты микроскопически определенного низкочастотного спектра могут быть различными функциями температуры, влияющими на общую спектральную смесь, рассматриваемую как целое. Кроме того, имеются указания на межионную кластеризацию [207], менее резко зависящую от температуры. Поэтому эффект Рамана-Керра может преобладать за счет межчастичных колебаний внутри таких кластеров, микроскопический размер которых изменяется меньше, чем средняя макроскопическая плотность. Но все эти эффекты не устраняют общую линейную пропорциональность между $\langle \omega_{R-K} \rangle$ и $\omega_{cp}^{1/3}$.

Еще один аргумент дает попарное сравнение ионных жидкостей, разделяющих либо анионы, либо катионы. На рис. 4.19 можно увидеть закономерность

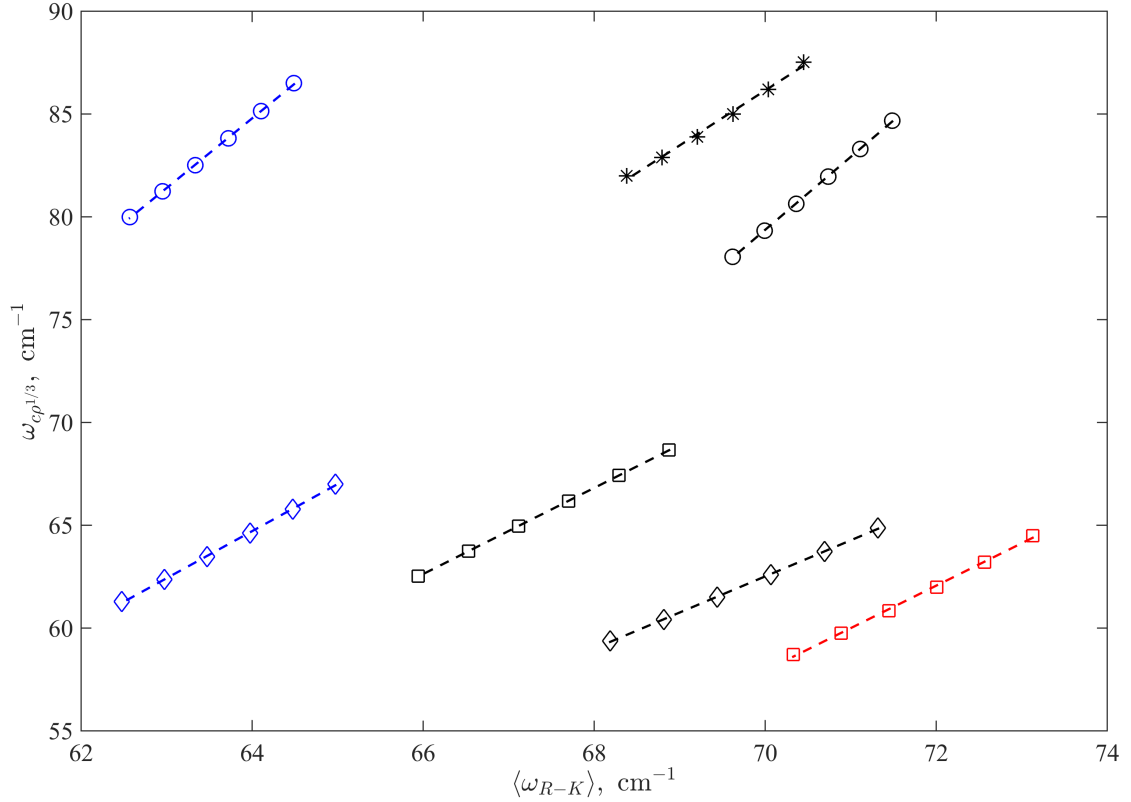


Рис. 4.19. Взаимосвязь первых $\langle \omega_{R-K} \rangle$ для низкочастотных спектров Рамана-Керра и характеристических межмолекулярных волновых чисел $\omega_{cp}^{1/3}$, определенных из акустических измерений. Одинаковые цвета соответствуют одним и тем же катионам: [BMIM][OTf] (черный), 1-бутил-1-метилпирролидиний (синий), 1-гексил-3-метилимидазолий (красный). Одинаковые маркеры соответствуют одним и тем же анионам: трифторметансульфонат (ромбы), дицианамид (круги), гексафторфосфат (квадраты), тиоцианат (звездочки). Температурный интервал (293.15 – 353.15) К одинаков для всех графиков

для разных пар: изменение катиона (одинаковые цвета, разные маркеры) больше влияет на температурно-независимый сдвиг Рамана-Керра вдоль $\langle \omega_{R-K} \rangle$, тогда как изменение аниона (одинаковые маркеры, разные цвета) сдвигает прямую линию вдоль оси $\omega_{cp}^{1/3}$. Таким образом, отклики на средние частоты межмолекулярных колебаний указывают на особенности ионного состава жидкости обоими способами, акустическим и оптическим. В то же время, различный температурный отклик при постоянном давлении будет неявно подразумевать разницу между параметрами, которые определяют акустическую частоту и флуктуации плотности локально при заданном состоянии ρPT (следует обратить

внимание, что как адиабатическая, так и изотермическая сжимаемость ионных жидкостей различаются практически на постоянный множитель) и их изменение в ответе на изменения ρRT , т.е. поправки второго порядка, необходимые для перехода от изобары, определяющей начальные условия в предсказательных расчетах, к изотермическим изменениям, т. е. выявленную разницу между параметром Тейта k и параметром k' , участвующим в прогнозировании плотности. Этот вывод также согласуется с аргументами, обсуждаемыми в недавней работе [208], в которой рассматривалась вязкость ионных жидкостей и утверждалось, что дополнительные электростатические ограничения влияют на движение ионов даже в условиях фиксирования значений плотности эквивалентных однокомпонентных молекулярных жидкостей.

4.6. Выводы по главе

Таким образом, основными результатами работ, представленных в четвертой главе, являются следующие:

- разработано устройство для высокоточного измерения скорости звука в жидкостях на основе импульсно-фазового метода фиксированного расстояния, в котором для обработки сигналов акустического зондирования с несущей частотой 1.5 МГц использовался АЦП с частотой дискретизации 65 МГц, оцифрованный акустический сигнал после которого обрабатывался при помощи ПЛИС Cyclone V с реализацией в ней алгоритмов цифровой обработки сигналов, таких как БПФ, фильтрации, преобразования Гильберта, ОБПФ. Установка, после первоначальной настройки, позволяет выполнять до $2^{16} - 1$ последовательных измерений скорости звука без участия оператора, автоматически проводя повышение уровня “сигнал–шум” до значений, позволяющих проводить автоматизированную обработку полученных данных, исключая артефакты, вызванные высоким уровнем зашумленности низкоамплитудного быстро затухающего сигнала

в вязких жидкостях при высоких давлениях;

- разработанное устройство было применено для практического исследования ряда ионных жидкостей с трифлат-анионом: 1-бутил-3-метилимидазол трифлат ($[\text{BMIM}][\text{OTf}]$), 1-этилпиридин трифлат ($[\text{EtPy}][\text{OTf}]$), диэтилметиламмоний трифлат ($[\text{Dema}][\text{OTf}]$) для диапазона давлений от 0.1 МПа до 196.2 МПа и температур от 296.7 К до 393.3 К. Стандартное отклонение измерений скорости звука составили не более 3 м/с; достоверность полученных данных подтверждается сравнением литературными данными (имеющимися, однако, в ограниченном интервале термодинамических параметров): относительное отклонение скорости $\Delta c/c$ от данных, полученных другими авторами, составляло не более 1.5 %;
- для $[\text{Dema}][\text{OTf}]$ были впервые получены экспериментальные данные для плотности и скорости звука, так как известных экспериментальных данных (по состоянию на июнь 2024 г.) не обнаружено;
- было установлено, что $[\text{BMIM}][\text{OTf}]$ замерзает при давлении около 190 МПа, что значительно ниже значения давления около 1 ГПа, о котором сообщалось в работе [194]; аргументами в пользу достоверности полученного скорректированного значения служит воспроизводимость новых данных на основе полученной в работе предсказательной модели, базирующейся на рассмотрении дифференциальных уравнений термодинамики с точки зрения динамических систем и статистической радиофизики, а также выявленным соответствием ее управляющего параметра картине межчастичных ионных осцилляций, проявляемых в эффекте Рамана-Керра.

Заключение

Таким образом, по результатам исследований, проведенных в ходе данной работы, можно сделать следующие основные выводы.

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 получить 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 литературы

1. Carathéodory C. Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik // Mathematische Annalen. 1909. Vol. 67. P. 355–386.
2. Peterson M. A. Analogy between thermodynamics and mechanics // American Journal of Physics. 1979. Vol. 47. P. 488–490.
3. Rajeev S. G. A Hamilton–Jacobi formalism for thermodynamics // Annals of Physics. 2008. Vol. 323. P. 2265–2285.
4. Baldiotti M. C., Fresneda R., Molina C. A Hamiltonian approach to Thermodynamics // Annals of Physics. 2016. Vol. 373. P. 245–256.
5. Podio-Guidugli Paolo, Virga Epifanio G. Analytical Thermodynamics // Journal of Elasticity. 2023. Vol. 153. P. 787–812.
6. Gurbatov S. N., Rudenko O. V., Saichev A. I. Waves and Structures in Nonlinear Nondispersive Media. Springer, Berlin, Heidelberg, 2012.
7. A review on B/A measurement methods with a clinical perspective / Panfilova A., van Sloun R. J. G., Wijkstra H., Sapozhnikov O. A., and Misch M. // Journal of the Acoustical Society of America. 2021. Vol. 149. P. 2200–2237.
8. Фортов В. Е. Термодинамика динамических воздействий на вещество. М. : Физматлит, 2019.
9. Sychev V.V. The differential equations of thermodynamics. CRC Press, 1991.
10. Crease J. The specific volume of sea water under pressure as determined by recent measurements of sound velocity // Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts. 1962. Vol. 9. P. 209–213.
11. Davis L. A., Gordon R. B. Compression of Mercury at High Pressure // Journal of Chemical Physics. 1967. Vol. 46. P. 2650–2660.
12. Acoustic and Thermodynamic Properties of Benzene and Cyclohexane as a Function of Pressure and Temperature / Sun T. F., Kortbeek P. J., Trap-

- peniers N. J., and Biswas S. N. // *Physics and Chemistry of Liquids*. 1987. Vol. 16. P. 163–178.
13. High-temperature and high-pressure thermophysical property measurements and thermodynamic modelling of an international oil standard: RAVENOL diesel rail injector calibration fluid / Lowe A. R., Jasiok B., Melent'ev V. V., Ryshkova O. S., Korotkovskii V. I., Radchenko A. K., Postnikov E. B., Spinnler M., Ashurova U., Safarov J., Hassel E., and Chorążewski M. // *Fuel Processing Technology*. 2020. Vol. 199. P. 106220.
 14. Tait P. G. *Physics and Chemistry of the Voyage of HMS Challenger* // Vol. II, Part IV, SP LXI. 1888.
 15. Tammann G. Über die Abhängigkeit der volumina von Lösungen vom Druck // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1895. Vol. 17. P. 620–636.
 16. Dymond J. H., Malhotra R. The Tait equation: 100 years on // *International journal of thermophysics*. 1988. Vol. 9. P. 941–951.
 17. Macdonald J. R. Some Simple Isothermal Equations of State // *Reviews of Modern Physics*. 1966. Vol. 38. P. 669–679.
 18. Macdonald J. R. Review of Some Experimental and Analytical Equations of State // *Reviews of Modern Physics*. 1969. Vol. 41. P. 316–349.
 19. Murnaghan F. D. The compressibility of media under extreme pressures // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 1944. Vol. 30. P. 244–247.
 20. Jasiok B., Postnikov E. B., Chorążewski M. The prediction of high-pressure volumetric properties of compressed liquids using the two states model // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019. Vol. 21. P. 15966–15973.
 21. 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.
 22. A Fluctuation Equation of State for Prediction of High-Pressure Densities of Ionic Liquids / Chorążewski M., Postnikov E. B., Jasiok B., Nedyalkov Y. V., and Jacquemin J. // *Scientific Reports*. 2017. Vol. 7. P. 5563.

23. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Часть 1. М: Наука, Физматлит, 1995.
24. Prediction of high pressure properties of complex mixtures without knowledge of their composition as a problem of thermodynamic linear analysis / Postnikov E. B., Jasiok B., Melent'ev V. V., Ryshkova O. S., Korotkovskii V. I., Radchenko A. K., Lowe A. R., and Chorążewski M. // Journal of Molecular Liquids. 2020. Vol. 310.
25. Frenkel J. Kinetic Theory of Liquids. Oxford : Clarendon Press, 1946.
26. Bolmatov D., Brazhkin V. V., Trachenko K. The phonon theory of liquid thermodynamics // Scientific Reports. 2012. Vol. 2. P. 421.
27. Trachenko K. Theory of Liquids: From Excitations to Thermodynamics. Cambridge University Press, 2023.
28. Slater J. C. Introduction to Chemical Physics. New York & London : McGraw Hill Book Company, Inc., 1939.
29. Ландау Л. Д., Станюкович К. М. Об изучении детонации конденсированных взрывчатых веществ // Доклады Академии наук СССР. 1944. Т. 46. С. 399–406.
30. Rao M. R. Temperature Dependence of Adiabatic Compressibility // Nature. 1941. Vol. 147. P. 268–269.
31. Castner Jr E. W., Wishart J. F., Shirota H. Intermolecular dynamics, interactions, and solvation in ionic liquids // Accounts of chemical research. 2007. Vol. 40. P. 1217–1227.
32. Beyer R. T. Lord Rayleigh and nonlinear acoustics // Journal of the Acoustical Society of America. 1995. Vol. 98. P. 3032–3034.
33. Nonlinear ultrasonics for in situ damage detection during high frequency fatigue / Kumar A., Torbet C. J., Jones J. W., and Pollock T. M. // Journal of Applied Physics. 2009. Vol. 106.
34. Experimental characterization of fatigue damage in a nickel-base superalloy using nonlinear ultrasonic waves / Kim J.-Y., Jacobs L. J., Qu J., and Lit-

- ties J. W. // The Journal of the Acoustical Society of America. 2006. Vol. 120. P. 1266–1273.
35. Cantrell J. H. Substructural organization, dislocation plasticity and harmonic generation in cyclically stressed wavy slip metals // Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 2004. Vol. 460. P. 757–780.
 36. Finite amplitude measurements of the nonlinear parameter B/A for liquid mixtures spanning a range relevant to tissue harmonic mode / Wallace K. D., Lloyd C. W., Holland M. R., and Miller J. G. // Ultrasound in medicine & biology. 2007. Vol. 33. P. 620–629.
 37. Bjørnø, L. Characterization of biological media by means of their non-linearity // Ultrasonics. 1986. Vol. 24. P. 254–259.
 38. Feasibility of second harmonic imaging in active sonar: measurements and simulations / Prieur F., Nasholm S. P., Austeng A., Tichy F., and Holm S. // IEEE Journal of Oceanic Engineering. 2012. Vol. 37. P. 467–477.
 39. Nomoto O. Nonlinearity parameter of the “Rao liquid” // Journal of the Physical Society of Japan. 1966. Vol. 21. P. 569–571.
 40. Lagemann R. T., Corry J. E. Velocity of sound as a bond property // Journal of Chemical Physics. 1942. Vol. 10. P. 759–759.
 41. Wada Y. On the relation between compressibility and molal volume of organic liquids // Journal of the Physical Society of Japan. 1949. Vol. 4. P. 280–283.
 42. Novel data and a group contribution method for the prediction of the speed of sound and isentropic compressibility of pure fatty acids methyl and ethyl esters / Daridon J.-L., Coutinho J. A. P., Ndiaye E. H. I., and Paredes M. L. L. // Fuel. 2013. Vol. 105. P. 466–470.
 43. Gupta A. K., Gardas R. L. The constitutive behavior of ammonium ionic liquids: a physiochemical approach // RSC Advances. 2015. Vol. 5. P. 46881–46889.

44. Lauterborn W., Kurz T., Akhatov I. Nonlinear Acoustics in Fluids // Springer Handbook of Acoustics. New York : Springer, 2007. P. 257–297.
45. Schaaffs W. Molekularakustische Ableitung einer Zustandsgleichung für Flüssigkeiten bei hohen Drucken // Acustica. 1974. Vol. 30. P. 275–280.
46. Kudryavtsev B. B., Samgina G. A. Use of ultrasonic measurements in the study of molecular interactions in liquids // Soviet Physics Journal. 1966. Vol. 9. P. 5–8.
47. Aziz R. A., Bowman D. H., Lim C. C. An examination of the relationship between sound velocity and density in liquids // Canadian Journal of Physics. 1972. Vol. 50. P. 646–654.
48. Westervelt P. J. Parametric acoustic array // The Journal of the acoustical society of America. 1963. Vol. 35. P. 535–537.
49. Hamilton M. F., Morfey C. L. Model equations // Nonlinear acoustics. Springer Nature Switzerland Cham, 2024. P. 39–61.
50. Wu J. Handbook of Contemporary Acoustics and Its Applications. World Scientific, Singapore, 2016.
51. Burgers J. M. A mathematical model illustrating the theory of turbulence // Advances in applied mechanics. 1948. Vol. 1. P. 171–199.
52. Zabolotskaya E. A. Quasi-plane waves in the nonlinear acoustics of confined beams // Sov. Phys. Acoust. 1969. Vol. 15. P. 35–40.
53. Kuznetsov V. P. Equations of nonlinear acoustics // Akust. Zh. 1970. Vol. 16. P. 548–553.
54. Kuznetsov N. M. Stability of shock waves // Soviet Physics Uspekhi. 1989. Vol. 32. P. 993.
55. Brinkley Jr S. R., Kirkwood J. G. Theory of the propagation of shock waves // Physical Review. 1947. Vol. 71. P. 606–611.
56. Greenspan M. Speed of sound in water by a direct method // J, Res. Natl. Bur. Stand. 1957. Vol. 59. P. 249–254.
57. Greenspan M., Tschiegg C. E. Tables of the speed of sound in water // The

- Journal of the Acoustical Society of America. 1959. Vol. 31. P. 75–76.
58. Wilson W. D. Speed of sound in distilled water as a function of temperature and pressure // The Journal of the Acoustical Society of America. 1959. Vol. 31. P. 1067–1072.
 59. Zorebski E., Zorebski M., Ernst S. Speed of ultrasound in liquids measured at a constant acoustic pathlength. Comparison and discussion of errors // Journal de Physique IV (Proceedings) / EDP sciences. 2005. Vol. 129. P. 79–82.
 60. Emery J. Coefficient de nonlinearité acoustique dans les mélanges eau-méthanol e eau-ethanol // J. Phys. 1979. Vol. 40. P. 231–234.
 61. Sehgal C. M., Porter B. R., Greenleaf J. F. Ultrasonic nonlinear parameters and sound speed of alcohol–water mixtures // The Journal of the Acoustical Society of America. 1986. Vol. 79. P. 566–570.
 62. Measurement under high pressure of the nonlinearity parameter B/A in glycerol at various temperatures / Khelladi H., Plantier F., Daridon J. L., and Djelouah H. // Ultrasonics. 2009. Vol. 49. P. 668–675.
 63. Zhang Z., Chen G., Zhang D. Molecular structure dependence of acoustic nonlinearity parameter B/A for silicone oils // Chinese Physics B. 2014. Vol. 23. P. 054302.
 64. Zhang J., Dunn F. A small volume thermodynamic system for B/A measurement // The Journal of the Acoustical Society of America. 1991. Vol. 89. P. 73–79.
 65. Everbach E. C., Apfel R. E. An interferometric technique for B/A measurement // Journal of the Acoustical Society of America. 1995. Vol. 98. P. 3428.
 66. Davies J. R., Tapson J., Mortimer B. J. P. A novel phase locked cavity resonator for B/A measurements in fluids // Ultrasonics. 2000. Vol. 38. P. 284–291.
 67. Takahashi S. Measurement of acoustic nonlinearity parameter of liquids by

- the observation of waveforms // Japanese Journal of Applied Physics. 1995. Vol. 34. P. 2790–2792.
68. Zarembo L. K., Krasilnikov V. A. Some problems in the propagation of ultrasonic waves of finite amplitude in liquids // Soviet Physics Uspekhi. 1959. Vol. 2. P. 580.
 69. Nomoto O., Negishi K. Diffraction of light by ultrasonic waves of finite amplitude // Acta Acustica united with Acustica. 1965. Vol. 15. P. 223–235.
 70. An ultrasonic caliper device for measuring acoustic nonlinearity / Hunter C., Sapozhnikov O. A., Maxwell A. D., Khokhlova V. A., Wang Y.-N., MacConaghy B., and Kreider W. // Physics procedia. 2016. Vol. 87. P. 93–98.
 71. Jackson E. J., Coussios C. C., Cleveland R. O. Nonlinear acoustic properties of ex vivo bovine liver and the effects of temperature and denaturation // Physics in Medicine & Biology. 2014. Vol. 59. P. 3223.
 72. Significance of accurate diffraction corrections for the second harmonic wave in determining the acoustic nonlinearity parameter / Jeong H., Zhang S., Barnard D., and Li X. // AIP Advances. 2015. Vol. 5.
 73. Fubini-Ghiron E. Anomalies in the propagation of an acoustic wave of large amplitude // Alta Freq. 1935. Vol. 4. P. 532–581.
 74. Thuras A. L., Jenkins R. T., O’Neil H. T. Extraneous frequencies generated in air carrying intense sound waves // Bell System Technical Journal. 1935. Vol. 14. P. 159–172.
 75. Blackstock D. T. Convergence of the Keck-Beyer perturbation solution for plane waves of finite amplitude in a viscous fluid // The Journal of the Acoustical Society of America. 1966. Vol. 39. P. 411–413.
 76. Hamilton M. F. Nonlinear acoustics. Springer Nature, 1998.
 77. Kaatz U., Eggers F., Lautscham K. Ultrasonic velocity measurements in liquids with high resolution—techniques, selected applications and perspectives // Measurement Science and Technology. 2008. Vol. 19.
 78. Forgacs R. L. Improvements in the Sing-Around Technique for Ultrasonic

- Velocity Measurements // The Journal of the Acoustical Society of America. 1960. Vol. 32. P. 1697–1698.
79. McSkimin H. J. Pulse superposition method for measuring ultrasonic wave velocities in solids // The Journal of the acoustical society of America. 1961. Vol. 33. P. 12–16.
 80. Blume R. J. Instrument for continuous high resolution measurement of changes in the velocity of ultrasound // Review of Scientific Instruments. 1963. Vol. 34. P. 1400–1407.
 81. Kamm G. N., Bohm H. V. Instrumentation for Ultrasonic Attenuation Studies // Review of Scientific Instruments. 1962. Vol. 33. P. 957–960.
 82. Tong J., Povey M. J. W. Pulse echo comparison method with FSUPER to measure velocity dispersion in n-tetradecane in water emulsions // Ultrasonics. 2002. Vol. 40. P. 37–41.
 83. Скорость звука в жидких углеводородах / Зотов В. В., Мелихов Ю. Ф., Мельников Г. А. и Неручев Ю. А. // Курск: КГПУ. 1995. Т. 77.
 84. Tardajos G., Gonzalez Gaitano G., Montero de Espinosa F. R. Accurate, sensitive, and fully automatic method to measure sound velocity and attenuation // Review of scientific instruments. 1994. Vol. 65. P. 2933–2938.
 85. High-Pressure Sound Velocity Measurements of Liquids Using In Situ Ultrasonic Techniques in a Multianvil Apparatus / Jing Z., Yu T., Xu M., Chantel J., and Wang Y. // Minerals. 2020. Vol. 10. P. 126.
 86. Sound velocity measurement using transfer function method / Li B., Chen K., Kung J., Liebermann R. C., and Weidner D. J. // Journal of Physics: Condensed Matter. 2002. Vol. 14.
 87. 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.
 88. Taki S., Furuta Y., Takemura T. New instrument for rapid measurement of changes in ultrasonic velocity // Review of Scientific Instruments. 1981.

- Vol. 52. P. 1388–1391.
89. Jin C. A continuous wave method for simultaneous sound velocity and attenuation measurements // Review of scientific instruments. 1996. Vol. 67. P. 271–273.
 90. Papadakis E. P. New, compact instrument for pulse-echo-overlap measurements of ultrasonic wave transit times // Review of Scientific Instruments. 1976. Vol. 47. P. 806–813.
 91. Kiyohara O., Halpin C. J., Benson G. C. Ultrasonic velocities, compressibilities, and heat capacities for binary mixtures of benzene, cyclohexane, and tetrachloromethane at 298.15 K // The Journal of Chemical Thermodynamics. 1978. Vol. 10. P. 721–730.
 92. Horváth-Szabó G., Ho/iland H., Ho/gseth E. An automated apparatus for ultrasound velocity measurements improving the pulse-echo-overlap method to a precision better than 0.5 ppm in liquids // Review of scientific instruments. 1994. Vol. 65. P. 1644–1648.
 93. A technique and a method for the continuous, simultaneous, and automatic measurement of density and speed of sound in pure liquids and solutions / Junquera E., Ruiz M., López S., and Aicart E. // Review of scientific instruments. 2002. Vol. 73. P. 416–421.
 94. Papadakis E. P. Ultrasonic phase velocity by the pulse-echo-overlap method incorporating diffraction phase corrections // The Journal of the Acoustical Society of America. 1967. Vol. 42. P. 1045–1051.
 95. Masala T., Harvel G., Chang J. Separated two-phase flow regime parameter measurement by a high speed ultrasonic pulse-echo system // Review of Scientific Instruments. 2007. Vol. 78.
 96. A digital, constant-frequency pulsed phase-locked-loop instrument for real-time, absolute ultrasonic phase measurements / Haldren H. A., Perey D. F., Yost W. T., Cramer K. E., and Gupta M. C. // Review of Scientific Instruments. 2018. Vol. 89.

97. Williams J., Lamb J. On the measurement of ultrasonic velocity in solids // The Journal of the Acoustical Society of America. 1958. Vol. 30. P. 308–313.
98. May Jr J. E. Circuit Theory; Ultrasonic Engineering // IRE. Natl. Conv. Rec. 1958. Vol. 6.
99. Junquera E., Peña L., Aicart E. Binding of sodium salicylate by β -cyclodextrin or 2, 6-di-O-methyl- β -cyclodextrin in aqueous solution // Journal of pharmaceutical sciences. 1998. Vol. 87. P. 86–90.
100. New instrument for continuous and simultaneous recording of changes in ultrasonic attenuation and velocity / Odru R., Riou C., Vacher J., Deterre P., Peguin P., and Vanoni F. // Review of Scientific Instruments. 1978. Vol. 49. P. 238–241.
101. New instrument for rapid and accurate measurement of ultrasonic velocity and attenuation using a minicomputer system / Nakajima H., Tanaka H., Shimazaki O., Yamanaka K., Kinoshita T., and Wada Y. // Japanese journal of applied physics. 1979. Vol. 18. P. 1379.
102. McClements D. J., Fairley P. Ultrasonic pulse echo reflectometer // Ultrasonics. 1991. Vol. 29. P. 58–62.
103. Ho/gseth E., Hedwig G., Ho/iland H. Rubidium clock sound velocity meter // Review of Scientific Instruments. 2000. Vol. 71. P. 4679–4680.
104. Gómez-Tejedor J.A., Castro-Palacio J. C., Monsoriu J.A. Direct measurement of the speed of sound using a microphone and a speaker // Physics Education. 2014. Vol. 49. P. 310–313.
105. Feng H. Q. The Design of Ultrasonic Distance Measurement System for Auto Reversing Anti-Collision. 2014. Vol. 602. P. 1546–1549.
106. Hull D. R., Kautz H. E., Vary A. Ultrasonic velocity measurement using phase-slope cross-correlation methods. 1984. no. E-2290.
107. Hirata S., Kurosawa M. K., Katagiri T. Accuracy and resolution of ultrasonic distance measurement with high-time-resolution cross-correlation function obtained by single-bit signal processing // Acoustical science and technology.

2009. Vol. 30. P. 429–438.
108. Digital time-of-flight measurement for ultrasonic sensors / Marioli D., Narduzzi C., Offelli C., Petri D., Sardini E., and Taroni A. // IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement. 1992. Vol. 41. P. 93–97.
 109. Fundamental limits on the digital phase measurement method based on cross-correlation analysis / Liang Y. R., Duan H. Z., Yeh H. C., and Luo J. // Review of Scientific Instruments. 2012. Vol. 83.
 110. Frénois C. A new method for sensitive and automatic measurements of sound velocity and attenuation // Review of scientific instruments. 1993. Vol. 64. P. 495–500.
 111. Hubbard J. C. The acoustic resonator interferometer: I. The acoustic system and its equivalent electric network // Physical Review. 1931. Vol. 38. P. 1011.
 112. High resolution and small volume automatic ultrasonic velocimeter for liquids / Lautscham K., Wente F., Schrader W., and Kaatz U. // Measurement Science and Technology. 2000. Vol. 11. P. 1432.
 113. Pethrick R. A. The swept frequency acoustic resonant interferometer: measurement of acoustic dispersion parameters in the low megahertz frequency range // Journal of Physics E: Scientific Instruments. 1972. Vol. 5. P. 571.
 114. Dev S. B., Sarkar S., Pethrick R. A. Model calculations for the swept frequency acoustic resonator // Journal of Physics E: Scientific Instruments. 1973. Vol. 6. P. 139.
 115. Nakajima H. N. H., Arakawa K. A. K. VHF ultrasonic resonator for soft materials // Japanese journal of applied physics. 1993. Vol. 32.
 116. Ng Y., Mak S. Measurement of the speed of sound in water // Physics Education. 2001. Vol. 36. P. 65.
 117. Takagi K., Negishi K. Measurement of ultrasonic velocity and absorption in liquids up 1.5 GHz by the high-resolution Bragg reflection technique // Journal of Physics D: Applied Physics. 1982. Vol. 15. P. 757.

118. Montrose C. J., Solov'yev V. A., Litovitz T. A. Brillouin scattering and relaxation in liquids // The Journal of the Acoustical Society of America. 1968. Vol. 43. P. 117–130.
119. Chiao R. Y., Townes C. H., Stoicheff B. P. Stimulated Brillouin scattering and coherent generation of intense hypersonic waves // Physical review letters. 1964. Vol. 12. P. 592.
120. Grubbs W. T., MacPhail R. A. High resolution stimulated Brillouin gain spectrometer // Review of scientific instruments. 1994. Vol. 65. P. 34–41.
121. Sonehara T., Tanaka H. Forced Brillouin spectroscopy using frequency-tunable continuous wave lasers // Physical Review Letters. 1995. Vol. 75.
122. Nonlinear Acoustics / ed. by Hamilton M. F., Blackstock D. T. Academic Press, San Diego, 1998.
123. Hartmann B. Potential energy effects on the sound speed in liquids // Journal of the Acoustical Society of America. 1979. Vol. 65. P. 1392–1396.
124. Rao M. R. Velocity of sound in liquids and chemical constitution // Journal of Chemical Physics. 1941. Vol. 9. P. 682–685.
125. Belenkov R. N., Postnikov E. B. Approach to nonlinearity parameter in liquids calculation based on the scaling theory of thermodynamic fluctuations // Izvestiya VUZ. Applied Nonlinear Dynamics. 2023. Vol. 31. P. 45–62.
126. Бельников Р. Н., Постников Е. Б. Уточнение расчета параметра нелинейности акустических волн в органических жидкостях на основе теории термодинамических флуктуаций // Сборник трудов XXXV сессии российского акустического общества. Москва. 2023.
127. Shklovskaya-Kordi V. V. An acoustic method of determining the internal pressure in a liquid // Akusticheskii Zhurnal. 1963. T. 9. S. 107–111. Режим доступа: http://www.akzh.ru/pdf/1963_1_107-111.pdf.
128. Beyer R. T. Parameter of nonlinearity in fluids // Journal of the Acoustical Society of America. 1960. Vol. 32. P. 719–721.

129. Sharma B. K. Relationship between the molecular constant, isothermal volume derivative of thermodynamic Grüneisen parameter, nonlinearity parameter and intermolecular forces in liquids // *Pramana*. 1991. Vol. 37. P. 489–496.
130. Kor S. K., Tandon U. S. Scattering of Sound by Sound From Beyer's (B/A) Parameters. 1973.
131. Swamy K. M., Narayana K. L., Swamy P. S. Non-Linear Acoustical Properties of Liquids and Liquid Mixtures // *Acta Acustica united with Acustica*. 1975. Vol. 33. P. 52–54.
132. Zarembo L. K., Krasilnikov V. A., Shklovskaya-Kordi V. V. On the propagation of ultrasonic waves of finite amplitude in liquids // *Akusticheskii Zhurnal*. 1957. Т. 3. С. 29–36. Режим доступа: http://www.akzh.ru/pdf/1957_1_29-36.pdf.
133. Lemmon E. W., Span R. Short fundamental equations of state for 20 industrial fluids // *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2006. Vol. 51. P. 785–850.
134. Dukhin A. S., Goetz P. J. Bulk viscosity and compressibility measurement using acoustic spectroscopy // *Journal of Chemical Physics*. 2009. Vol. 130. P. 124519.
135. Reference data for the thermal conductivity of saturated liquid toluene over a wide range of temperatures / Ramires M. L. V., Nieto de Castro C. A., Perkins R. A., Nagasaka Y., Nagashima A., Assael M. J., and Wakeham W. A. // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 2000. Vol. 29. P. 133–139.
136. ThermoData Engine (TDE): Software Implementation of the Dynamic Data Evaluation Concept. 2. Equations of State on Demand and Dynamic Updates over the Web / Diky Vladimir, Muzny Chris D., Lemmon Eric W., Chirico Robert D., and Frenkel Michael // *Journal of Chemical Information and Modeling*. 2007. Vol. 47. P. 1713–1725.

137. The NIST REFPROP database for highly accurate properties of industrially important fluids / Huber M. L., Lemmon E. W., Bell I. H., and McLinden M. O. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2022. Vol. 61. P. 15449–15472.
138. Prediction of the speed of sound in ionic liquids as a function of pressure / Jasiok B., Postnikov E. B., Pikalov I. Yu., and Chorążewski M. // Journal of Molecular Liquids. 2022. P. 119792.
139. Lafarge T., Possolo A. The NIST Uncertainty Machine // NCSLI Measure. 2015. Vol. 10. P. 20–27.
140. Lemmon E. W., Bell I.H. Huber M. L., Mc Linden M. O. "Thermophysical Properties of Fluid Systems" in NIST Chemistry Webbook NIST Standard Reference Database Number 69 / ed. by Linstrom P. J., Mallard W. G. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899,, 2022.
141. Jain R. P., Pandey J. D., Thakur K. P. Non Linearity Acoustic Parameter in Heptane, Octane, Nonane, Dodecane and Hexadecane // Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge. 1975. Vol. 94. P. 211–216.
142. Lu Z., Lagourette B., Daridon J. L. Acoustic nonlinearity parameter of liquid alkanes as a function of temperature, chain length and isomerism // Physics and Chemistry of Liquids. 2001. Vol. 39. P. 255–266.
143. Endo H. Determination of the nonlinearity parameters for liquids using thermodynamic constants // Journal of the Acoustical Society of America. 1982. Vol. 71. P. 330–333.
144. Acoustic and volumetric properties of triflate-based ionic liquids at high pressures / Belenkov R. N., Melent'ev V. V., Sychev A. V., Ryshkova O. S., Wasiak M., Chorążewski M., and Postnikov E. B. // Fluid Phase Equilibria. 2024. Vol. 586. P. 114179.
145. Verveiko V.N., Belenkov R. N., Postnikov E. B. Direct and inverse problem of interrelation between the high pressure and the density: The case study of

- liquid bromobenzene's acoustic sounding // *Applied Acoustics*. 2024. Vol. 223. P. 110078.
146. Trachenko K., Brazhkin V. V. Collective modes and thermodynamics of the liquid state // *Reports on Progress in Physics*. 2015. Vol. 79. P. 016502.
 147. Bolmatov D. The Phonon Theory of Liquids and Biological Fluids: Developments and Applications // *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2022. Vol. 13. P. 7121–7129.
 148. Grüneisen E. Theorie des festen Zustandes einatomiger Elemente // *Annalen der Physik*. 1912. Vol. 344. P. 257–306.
 149. Debye P. Zustandsgleichung und Quantenhypothese mit einem Anhang über Wärmeleitung // *Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität*. Leipzig : B.G. Teubner, 1914. P. 19–60.
 150. Daniels W. B. The pressure derivatives of elastic constants: microscopic Grüneisen parameters // *Lattice Dynamics* / ed. by Wallis R. F. Oxford : Pergamon Press, 1965. P. 273–280.
 151. Moelwyn-Hughes E. A. The Determination of Intermolecular Energy Constants from Common Physicochemical Properties of Liquids // *Journal of Physical Chemistry*. 1951. Vol. 55. P. 1246–1254.
 152. Moelwyn-Hughes E. A. *Physical Chemistry*. London–New York–Paris : Pergamon Press, 1961.
 153. Rao M. R. A Relation Between Velocity of Sound in Liquids and Molecular Volume // *Indian Journal of Physics*. 1940. Vol. 14. P. 109–116.
 154. Swamy K. M. Study of Rao's Constant // *Acustica*. 1973. Vol. 29. P. 179–182.
 155. Grzybowski A., Paluch M. Universality of Density Scaling // *The Scaling of Relaxation Processes* / ed. by Kremer F., Loidl A. Cham : Springer, 2018. P. 77–119.
 156. Aitken F., Foulc J.-N. From Deep Sea to Laboratory 3: From Tait's Work on the Compressibility of Seawater to Equations-of-State for Liquids. Hoboken,

- NJ, USA : John Wiley & Sons, 2019.
157. Adachi K., Suga H., Seki S. Calorimetric study of the glassy state. VI. Phase changes in crystalline and glassy-crystalline 2, 3-dimethylbutane // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1971. Vol. 44. P. 78–89.
 158. Kashkooli H. A., Dolan Jr P. J., Smith C. W. Measurement of the acoustic nonlinearity parameter in water, methanol, liquid nitrogen, and liquid helium-II by two different methods: A comparison // Journal of the Acoustical Society of America. 1987. Vol. 82. P. 2086–2089.
 159. Bridgman P. W. The Volume of Eighteen Liquids as a Function of Pressure and Temperature // Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. 1931. Vol. 66. P. 185–233.
 160. ThermoData Engine (TDE): software implementation of the dynamic data evaluation concept / Frenkel M., Chirico R. D., Diky V., Yan X., Dong Q., and Muzny C. // Journal of Chemical Information and Modeling. 2005. Vol. 45. P. 816–838.
 161. Velocity of Sound and Equations of State for Methanol and Ethanol in a Diamond-Anvil Cell / Brown J. M., Slutsky L. J., Nelson K. A., and Cheng L.-T. // Science. 1988. Vol. 241. P. 65–67.
 162. Marks G. W. Acoustic velocity with relation to chemical constitution in alcohols // Journal of the Acoustical Society of America. 1967. Vol. 41. P. 103–117.
 163. Pruzan Ph. Pressure dependence of expansivity in the liquid hexane as a model for liquids // Journal de Physique Lettres. 1984. Vol. 45. P. 273–278.
 164. n-Hexane as a model for compressed simple liquids / Randzio S. L., Grolier J. P. E., Quint J. R., Eatough D. J., Lewis E. A., and Hansen L. D. // International Journal of Thermophysics. 1994. Vol. 15. P. 415–441.
 165. Pribylov A. A., Postnikov E. B. Effects of mixing and molecular packing on the isobaric expansivity of mixtures of n-hexane and 1-hexanol as modelled by FT-EoS, PC-SAFT and SAFT- γ Mie // Journal of Molecular Liquids.

2022. Vol. 365. P. 120165.
166. Lysne P. C. Nonlinear U(u) Hugoniot of Liquids at Low Pressures // Journal of Chemical Physics. 1972. Vol. 57. P. 492–494.
167. Dick R. D. Shock compression data for liquids. I. Six hydrocarbon compounds // Journal of Chemical Physics. 1979. Vol. 71. P. 3203–3212.
168. Postnikov E. B., Belenkov R. N., Chorążewski M. Combining the Tait equation with the phonon theory allows predicting the density of liquids up to the Gigapascal range // Scientific Reports. 2023. Vol. 13. P. 3766.
169. Qiao Erwei, Zheng Haifei. An experimental investigation of n-hexane at high temperature and pressure // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2018. Vol. 203. P. 210–213.
170. Schaaffs W. Untersuchungen an Funkenschallwellen mit Hilfe von Röntgenblitzen // Zeitschrift für Naturforschung A. 1949. Vol. 4. P. 463–472.
171. Schaaffs W., Krehl P. Röntgenographische Untersuchungen über das Verhalten kondensierter Materie bei sehr hohen Verdichtungen und Drucken // Zeitschrift für Naturforschung. 1972. Vol. 27. P. 804–808.
172. Schaaffs W. A Phase Equation for Liquids at High Pressures Deduced from Molecular Acoustical Considerations // Acta Acustica united with Acustica. 1974. Vol. 30. P. 275–280.
173. Бельников Р. Н., Вервейко В. Н., Постников Е. Б. Обратная задача восстановления достигнутого давления при искровом ударно-волновом зондировании жидкостей // Актуальные проблемы прикладной математики, информатики и механики: сборник трудов Международной научной конференции. 2024. С. 1235–1240.
174. Bolotnikov M. F., Verveiko V. N., Verveiko M. V. Speeds of Sound, Densities, and Isentropic Compressibilities of Poly (propylene glycol)-425 at Temperatures from (293.15 to 373.15) K and Pressures up to 100 MPa // Journal of Chemical & Engineering Data. 2004. Vol. 49. P. 631–634.
175. Бельников Р. Н., Мелентьев В. В. Автоматизированная система измерения

- скорости ультразвука в жидкостях. 2020. С. 118.
176. Agilent Technologies, Inc. Agilent 33500 Series Operating and Service Guide : 2012.
 177. Analog Devices, Inc. AD603 Low Noise 90 MHz Variable-Gain Amplifier : 2005.
 178. Analog Devices, Inc. AD9226 Complete 12-Bit 65 MSPS ADC Converter : 2000.
 179. Terasic, Inc. DE10-Nano User Manual : 2019.
 180. Ifeachor E. C., Jervis B. W. Digital signal processing: a practical approach. Pearson Education, 2002.
 181. Novel architecture of pipeline Radix 2² SDF FFT Based on digit-slicing technique / Algnabi Y. S., Aldaamee F. A., Teymourzadeh R., Othman M., and Islam M. S. 2012. P. 470–474.
 182. Lyons R. G. Understanding digital signal processing, 3/E. Pearson Education India, 1997.
 183. Cox D. R. Principles of statistical inference. Cambridge university press, 2006.
 184. Anwar N., Riyazuddeen. Interaction of 1-Butyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate with Ethyl Acetate/1-Butanol: Thermophysical Properties // Journal of Solution Chemistry. 2016. Vol. 45. P. 1077–1094.
 185. Arce A., Rodríguez O., Soto A. tert-Amyl Ethyl Ether Separation from Its Mixtures with Ethanol Using the 1-Butyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate Ionic Liquid: Liquid-Liquid Equilibrium // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2004. Vol. 43. P. 8323–8327.
 186. García-Miaja G., Troncoso J., Romaní L. Excess properties for binary systems ionic liquid+ethanol: Experimental results and theoretical description using the ERAS model // Fluid Phase Equilibria. 2008. Vol. 274. P. 59–67.
 187. González E. J., Domínguez Ángeles, Macedo E. A. Physical and Excess Properties of Eight Binary Mixtures Containing Water and Ionic Liquids //

- Journal of Chemical & Engineering Data. 2012. Vol. 57. P. 2165–2176.
188. Osmotic and apparent molar properties of binary mixtures alcohol+1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ionic liquid / González E. J., Calvar N., Domínguez Ángeles, and Macedo E. A. // The Journal of Chemical Thermodynamics. 2013. Vol. 61. P. 64–73.
189. Temperature Dependence and Structural Influence on the Thermophysical Properties of Eleven Commercial Ionic Liquids / Seoane R. G., Corderí S., Gómez E., Calvar N., González E. J., Macedo E. A., and Domínguez Ángeles // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2012. Vol. 51. P. 2492–2504.
190. Volumetric, acoustic and spectroscopic study of 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate with alkoxyalkanols at different temperatures / Suneetha P., Srinivasa K. T., Gowrisankar M., and Ramachandran D. // Journal of Molecular Liquids. 2017. Vol. 238. P. 170–183.
191. Volumetric and Acoustic Properties of Aqueous Solutions of Trifluoromethanesulfonate-Based Ionic Liquids at Several Temperatures / Vercher E., Miguel P. J., Llopis F. J., Orchillés A. V., and Martínez-Andreu A. // Journal of Chemical & Engineering Data. 2012. Vol. 57. P. 1953–1963.
192. Yebra F., Zemánková K., Troncoso J. Speed of sound in ionic liquids with a common ion as a function of pressure and temperature // The Journal of Chemical Thermodynamics. 2018. Vol. 116. P. 235–240.
193. Thermophysical characterization of 1-ethylpyridinium triflate and comparison with similar ionic liquids / García-Andreu M., Castro M., Gascón I., and Lafuente C. // The Journal of Chemical Thermodynamics. 2016. Vol. 103. P. 395–402.
194. Faria L. F. O., Ribeiro M. C. C. Phase transitions of triflate-based ionic liquids under high pressure // Journal of Physical Chemistry B. 2015. Vol.

119. P. 14315–14322.
195. The curious case of 1-ethylpyridinium triflate: Ionic liquid exhibiting the Mpemba effect / Chorążewski M., Wasiak M., Sychev A. V., Korotkovskii V. I., and Postnikov E. B. // Journal of Solution Chemistry. 2024. Vol. 53. P. 80–90.
196. Zábanský M., Ružička V., Domalski E. S. Heat Capacity of Liquids: Critical Review and Recommended Values. Supplement I // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 2001. Vol. 30. P. 1199–1689.
197. High-Pressure Densities and Derived Thermodynamic Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids / Gardas Ramesh L., Freire Mara G., Carvalho Pedro J., Marrucho Isabel M., Fonseca Isabel M. A., Ferreira Abel G. M., and Coutinho João A. P. // Journal of Chemical & Engineering Data. 2006. Vol. 52. P. 80–88.
198. Klomfar Jaroslav, Součková Monika, Pátek Jaroslav. P – ρ – T Measurements for 1-Alkyl-3-methylimidazolium-Based Ionic Liquids with Tetrafluoroborate and a Trifluoromethanesulfonate Anion // Journal of Chemical & Engineering Data. 2012. Vol. 57. P. 708–720.
199. Safarov Javid, Guluzade Aytakin, Hassel Egon. Thermophysical Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate in a Wide Range of Temperatures and Pressures // Journal of Chemical & Engineering Data. 2019. Vol. 64. P. 2247–2258.
200. Viscosity and Density of Two 1-Alkyl-3-methyl-imidazolium Triflate Ionic Liquids at High Pressures: Experimental Measurements and the Effect of Alkyl Chain Length / Sequeira Maria C. M., Avelino Helena M. N. T., Caetano Fernando J. P., and Fareleira João M. N. A. // Journal of Chemical & Engineering Data. 2021. Vol. 66. P. 1763–1772.
201. Troncoso Jacobo. Effect of hydrophobic phenomena over the volumetric behavior of aqueous ionic liquid solutions // Journal of Molecular Liquids. 2021. Vol. 333. P. 115962.

202. Ultrafast dynamics in aromatic cation based ionic liquids: a femtosecond Raman-induced Kerr effect spectroscopic study / Shiota H., Kakinuma S., Takahashi K., Tago A., Jeong H., and Fujisawa T. // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 2016. Vol. 89. P. 1106–1128.
203. Ultrafast dynamics in nonaromatic cation based ionic liquids: a femtosecond Raman-induced Kerr effect spectroscopic study / Shiota H., Ando M., Kakinuma S., and Takahashi K. // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 2020. Vol. 93. P. 1520–1539.
204. Fukazawa H., Ishida T., Shiota H. Ultrafast dynamics in 1-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids: a femtosecond Raman-induced Kerr effect spectroscopic study // Journal of Physical Chemistry B. 2011. Vol. 115. P. 4621–4631.
205. Kakinuma S., Ishida T., Shiota H. Femtosecond Raman-induced Kerr effect study of temperature-dependent intermolecular dynamics in imidazolium-based ionic liquids: effects of anion species and cation alkyl groups // Journal of Physical Chemistry B. 2017. Vol. 121. P. 250–264.
206. Kakinuma S., Shiota H. Femtosecond Raman-induced Kerr effect study of temperature-dependent intermolecular dynamics in pyrrolidinium-based ionic liquids: effects of anion species // Journal of Physical Chemistry B. 2019. Vol. 123. P. 1307–1323.
207. Free and bound states of ions in ionic liquids, conductivity, and underscreening paradox / Feng G., Chen M., Bi S., Goodwin Z. A. H., Postnikov E. B., Brilliantov N., Urbakh M., and Kornyshev A. A. // Physical Review X. 2019. Vol. 9.
208. Pressing matter: why are ionic liquids so viscous? / Philippi F., Rauber D., Eliassen K. L., Bouscharain N., Niss K., Kay C. W. M., and Welton T. // Chemical Science. 2022. Vol. 13. P. 2735–2743.