АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ, 2004, том 50, № 4, с. 476–480

УДК 534.222+550.834

ИЗМЕРЕНИЕ МОМЕНТОВ СПЕКТРА ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ ЖИДКОСТЕЙ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОЙ АКУСТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2004 г. П. В. Зозуля, О. М. Зозуля

Акустический институт им. Н.Н. Андреева РАН

117036 Москва, ул. Шверника 4

E-mail: zozulya@mail.ru

Поступила в редакцию 29.12.2001 г.

На основе теоретических результатов по описанию распространения коротких акустических импульсов в релаксационных средах определены временны́е характеристики сигнала, которые несут информацию о первых пяти моментах спектра времен релаксации (СВР). Измерение этих характеристик положено в основу предлагаемого варианта импульсной акустической спектроскопии релаксационных сред. Создана экспериментальная установка, в которой возбуждение коротких акустических импульсов осуществляется лазером на неодимовом стекле. Проведены тестовые измерения моментов СВР для уксусной кислоты – жидкости с одним временем релаксации.

Традиционно акустическая спектроскопия релаксационных сред строилась на основе определения фазовой скорости и коэффициента затухания как функций частоты для гармонических сигналов. Эти данные позволяют определять дисперсионный скачок и среднее время релаксации в среде. Недавно были сформулированы теоретические основы импульсной спектроскопии [1], в которой релаксационные свойства среды определяются по эволюции формы короткого импульса при его распространении. Учет изменения формы импульса позволяет сделать спектроскопию более информативной: появляется возможность характеризовать релаксационные свойства среды более подробно на основе определения не только первого, но и других моментов спектра времен релаксации (СВР) среды.

Изменение формы короткого сигнала в среде с произвольным СВР определено в [1] по низкочастотной и высокочастотной асимптотике фундаментального решения, описывающего распространение δ-импульса. В общем случае СВР $g(\tau)$ определяется как высокая функция в дисперсионном соотношении для релаксационной среды следующим образом:

$$k(\omega) = \frac{\omega}{c_\infty}\left(1 + \frac{\Delta}{\langle\tau\rangle}\int\frac{\tau g(\tau)}{1 - i\omega\tau}d\tau\right),$$

где $\langle\tau\rangle$ – среднее время релаксации в среде, $\Delta = (c_\infty - c_0)/c_\infty$ – дисперсионный скачок фазовой скорости. Высокочастотная асимптотика фундаментального решения следующая:

$$G(t, x) = \left[\delta(t') + \beta\langle\tau^{-1}\rangle\theta(t') - \right.$$
$$\left. -\left(\beta\langle\tau^{-2}\rangle - \frac{1}{2}\beta^2\langle\tau^{-1}\rangle^2\right)t'\theta(t') + \ldots\right]\exp(-\beta), \quad (1)$$

где $t' = t - x/c_\infty$, $\beta = \alpha_\infty x$, $\alpha_\infty = \Delta/c_\infty\langle\tau\rangle$, $\langle\tau^n\rangle$ – момент функции СВР n-го порядка. Низкочастотная асимптотика отвечает условию $\beta \gg 1$ и имеет вид

$$G(t, x) =$$
$$= \frac{1}{2\sqrt{\pi\beta\langle\tau^2\rangle}}\left(1 - \beta\langle\tau^3\rangle\frac{d^3}{dt^3}\right)\exp\left(-\frac{(t - x/c_0)^2}{4\beta\langle\tau^2\rangle}\right). \quad (2)$$

Таким образом, по мере распространения в релаксационной среде короткого импульса – предвестника, за ним образуется релаксационный хвост, который затем переходит в длинный импульс гауссовой формы – тело (рис. 1). Если длительность предвестника мала по сравнению с минимальным временем релаксации, то он распространяется без изменения формы со скоростью c_∞, экспоненциально затухая с расстоянием с коэффициентом α_∞. Тело импульса распространяется со скоростью c_0, и на расстояниях $\alpha_\infty x \gg 1$ его эволюция сходна с эволюцией сигнала в обычной вязкой среде, т.е. его амплитуда уменьшается, а

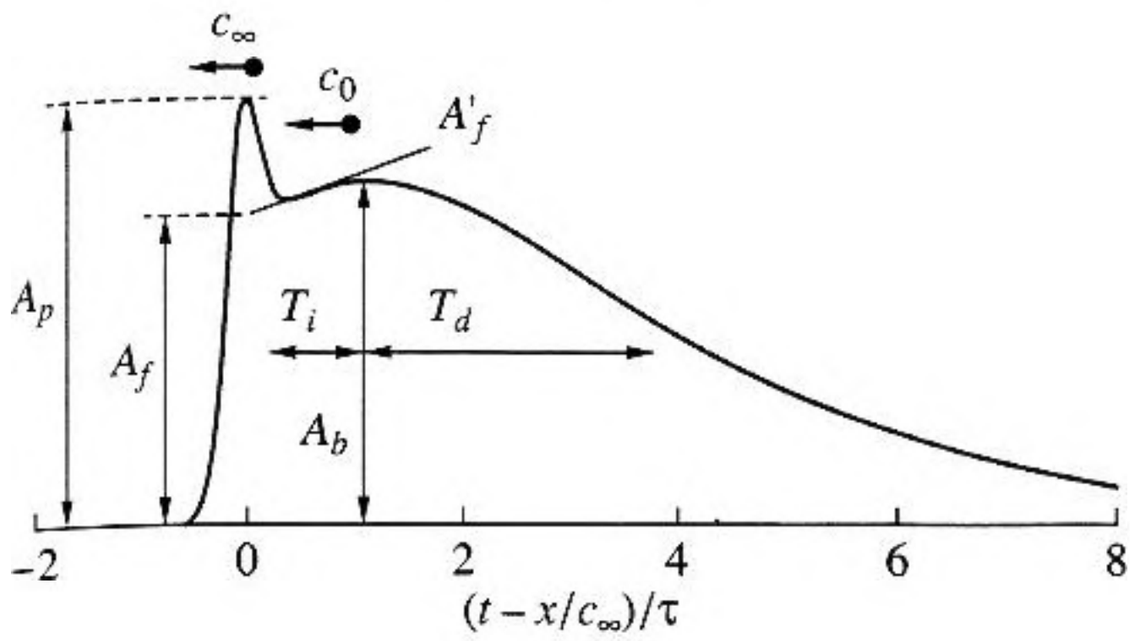

Рис. 1. Характеристики сигнала в релаксационной среде.

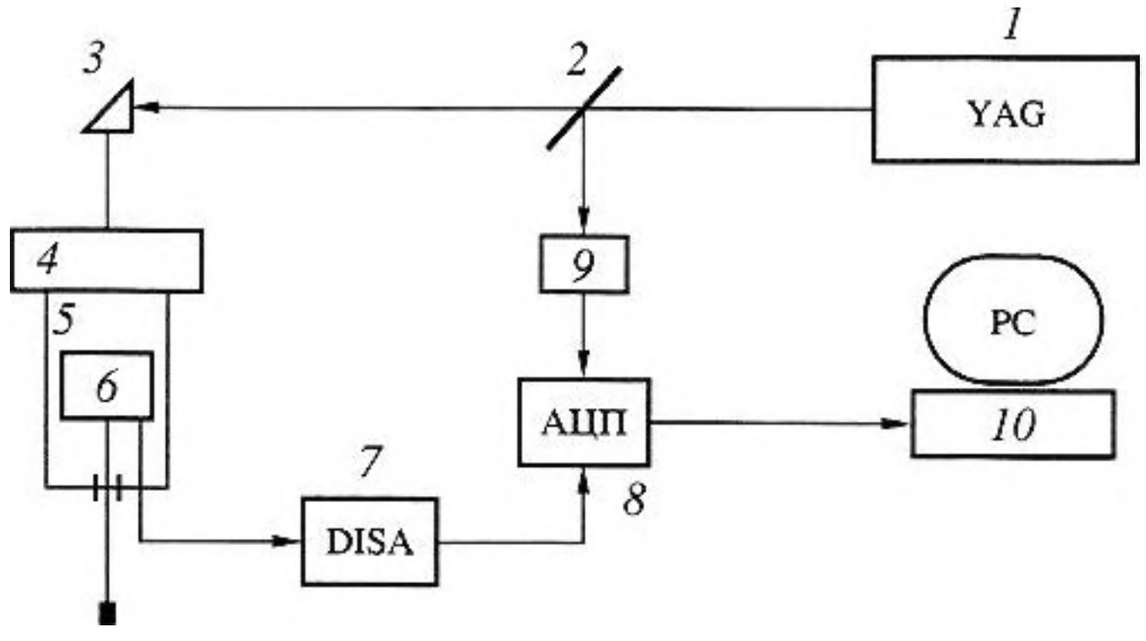

Рис. 2. Схема экспериментальной установки для исследования релаксационных свойств жидкостей.

длительность растет как корень из пройденного расстояния. Из этих результатов следует, что:

1) измеряя времена прихода предвестника и тела сигнала (по максимумам), можно определить скорости c_∞ и c_0, а также дисперсию Δ;

2) измеряя амплитуду предвестника на двух расстояниях, можно определить коэффициент затухания α_∞ и, следовательно, среднее время релаксации $\langle\tau\rangle$;

3) измеряя такие характеристики тела сигнала, как его амплитуду A_b, скачок на фронте A_f, производную на фронте A'_f, а также длительность T_b и ассиметрию ξ, можно определить еще четыре момента СВР в соответствии с выражениями:

$$T_b = 2\sqrt{\beta\langle\tau^2\rangle},$$

$$\xi = \frac{(T_d - T_i)}{T_b} = \frac{3}{2}\frac{\langle\tau^3\rangle}{(\sqrt{\beta\langle\tau^2\rangle})^3},$$

$$\frac{A_f}{A_b(T_b)} = \sqrt{\pi}\beta\langle\tau^{-1}\rangle\exp(-\beta), \qquad (3)$$

$$\frac{A'_f}{A_f} = \frac{1}{2}\beta\langle\tau^{-1}\rangle - \frac{\langle\tau^{-2}\rangle}{\langle\tau^{-1}\rangle},$$

где T_i и T_d – соответственно, времена нарастания и спада, $T_i + T_d = 2T_b$. Все пять моментов СВР $\langle\tau^n\rangle$, где $n = -2\ldots3$, определены здесь через параметры сигнала во временно́й области. В случае, когда предвестник имеет конечную длительность, более высокую точность в определении $\langle\tau\rangle$ обеспечивает спектральный подход, в котором α_∞ вычисляется по частотным спектрам сигнала на двух расстояниях (сравните с п. 2).

Решение (1), (2) получено для одномерного случая без учета дифракции. Реально же сигнал регистрируется на расстояниях $c_0T_bx/a^2 > 1$, где a – исходный радиус звукового пучка, то есть вне прожекторной зоны для тела импульса. Если предположить, что поперечное распределение поля в звуковом пучке является гауссовым, а регистрация сигнала осуществляется на оси пучка, то исключить из сигнала влияние дифракции можно с помощью преобразования

$$p_d(t', x) = p(t') - 2\frac{c_\infty x}{a^2}\int_{-\infty}^{t'} p(t)dt. \qquad (4)$$

Блок-схема экспериментальной установки для исследования релаксационных свойств жидкостей приведена на рис. 2. Для возбуждения в жидкости короткого акустического импульса используется ртутный опто-акустический генератор *4*, состоящий из двух параллельно сьюстированных стеклянных пластин, пространство между которыми заполнено ртутью. Толщина пластин и величина зазора между ними выбирались так, чтобы обеспечить неискаженную переотражениями регистрацию сигнала во временном окне 0–4 мкс. Сигнал возбуждается при поглощении в ртути излучения YAG : Nd^{3+}-лазера 1 длительностью 30 нс и энергией 30 мДж. Энергия лазерного импульса контролируется с помощью фотодиодного датчика *9*. Для уменьшения дифракционной расходимости звукового пучка диаметр лазерного луча увеличивается с помощью телескопа. Для сглаживания неравномерности лазерного излучения ртутный генератор накрывается светорассеивающей пластинкой. Распределение интенсивности за светорассеивающей пластинкой измерялось с помощью сканирования луча фотодиодным датчиком с размером чувствительного элемента 1×1 мм и разрядностью 8 бит. Измерения показывают, что распределение интенсивности близко к гауссовому, диаметр луча составляет 11 мм. При этих параметрах лазерного излучения амплитуда акустического импульса на выходе ртутного генератора не превышает 3 атм, его длительность составляет 35 нс. Сосуд для исследуе-

Таблица 1

Дистанция, мм	t_p, мкс	t_b, мкс	T_i, нс	T_d, нс	ξ	A_f/A_b	A_f/A_f, 10^6 с$^{-1}$
33.3	30.609	30.880	434	578	0.286	0.68	3.3
42.4	38.902	39.327	479	694	0.365	0.40	6.4

Таблица 2

Дистанция, мм	$\langle\tau^2\rangle^{1/2}$, нс	$\langle\tau^3\rangle^{1/3}$, нс	$\langle\tau^{-1}\rangle^{-1}$, нс	$\langle\tau^{-2}\rangle^{-1/2}$, нс	
33.3	136 ± 7	97	132 ± 9	113	137
42.4	137 ± 7	110	124 ± 9	102	128

мой жидкости представляет собой трубку *5*, в которой может свободно перемещаться поршень *6* со встроенными мембранным датчиком давления и предусилителем. Сверху трубка закрывается ртутным опто-акустическим генератором *4*. Перемещая поршень, можно проводить регистрацию сигнала на расстояниях 2–10 см, точность позиционирования датчика составляет 0.2 мм. Сильная зависимость СВР от температуры: $\langle\tau\rangle \sim$ $\sim \exp(W/kT)$, где W – энергия активации релаксационного перехода, требует термостатирования исследуемой жидкости и точного измерения ее температуры. Температура жидкости контролируется с точностью 0.1°C с помощью встроенного в трубку *5* ртутного термометра. Чувствительный элемент датчика давления представляет собой участок ПВДФ-пленки толщиной 9 мкм размером 2×2 мм. Для акустического согласования ПВДФ-пленка нагружена на слой глицерина, импеданс которого близок к импедансу поливинилиденфторида. Сигнал с датчика поступает на широкополосный усилитель *7* и далее на АЦП *8*, осуществляющий запись сигналов в память компьютера *10*. Частота оцифровки АЦП равна 200 Мгц, разрядность – 8 бит. Канал сбора данных, включающий в себя датчик, усилитель и АЦП обеспечивает неискажающую регистрацию сигнала в полосе 0.05–100 МГц (по уровню 3 дБ) при неравномерности АЧХ не более 0.35 дБ.

В данной работе приводятся результаты тестовых измерений, выполненных с целью определения точности измерений моментов СРВ и выявления недостатков как самого метода, так и реализующей его экспериментальной схемы. Тестирование проводилось на примере простой жидкости с хорошо изученными релаксационными свойствами – концентрированной уксусной кислоты. Эта жидкость характеризуется одним временем релаксации τ_0, соответствующим молекулярному переходу мономер-димер. СРВ и его моменты имеют простой вид: $g(\tau) = \delta(\tau - \tau_0)$ и $\langle\tau^n\rangle = \tau_0^n$. Кроме того, для среды с одним временем релаксации известно точное выражение для фундаментального решения

$$G_0(x, t) = \\ = \left[\delta(t') + \theta(t')\sqrt{\frac{\beta}{t'\tau_0}} I_1(2\sqrt{\beta t'/\tau_0})\right]\exp(-\beta), \quad (5)$$

где $I_1(t)$ – функция Бесселя мнимого аргумента, которое позволяет определить, на каких расстояниях асимптотическое представление (1)–(2) хорошо описывает эволюцию формы импульса. Регистрация сигнала в уксусной кислоте проводилась при температуре 35°C, которой соответствует время релаксации $\tau_0 = 140$ нс и дисперсия $\Delta =$ $= 1.79\%$ [2, 3]. Для повышения соотношения сигнал–шум проводилось накопление и усреднение 50 реализаций сигнала. На рис. 3 приведены: усредненные осциллограмы сигналов, зарегистрированных в уксусной кислоте на трех расстояниях от источника (кривые *1*). Там же приведены преобразованные осциллограммы, в которых устранено влияние дифракции в соответствии с (4) (кривые *2*), а также их аппроксимация: с использованием точного выражения (5) (кривые *3*) и асимптотики (1)–(2) (кривые *4*). Расчет скорости c_∞ и коэффициента поглощения α_∞, полностью определяющих динамикой предвестника, был выполнен по осциллограммам для дистанций 22.4 и 33.3 мм, на которых он отчетливо наблюдается. Расчет дает значения: $c_\infty = 1089 \pm 3$ м/с, $\alpha_\infty = 108 \pm$ ± 5 м$^{-1}$. Остальные вычисления были сделаны по осциллограммам для дистанций 33.3 и 42.4 мм, на которых отчетливо наблюдается максимум тела сигнала. Характеристики сигнала для этих дистанций приведены в таблице 1, где через t_p, t_b обозначены времена прихода предвестника и тела, соответственно. В начальный момент времени тело сигнала опережает предвестник на расстояние $d = \beta_0\Delta/\alpha_\infty$, где $\beta_0 = 2\langle\tau^{-2}\rangle/\langle\tau^{-1}\rangle^2$, поэтому расчет скорости c_0, в отличие от расчета c_∞, нельзя про-

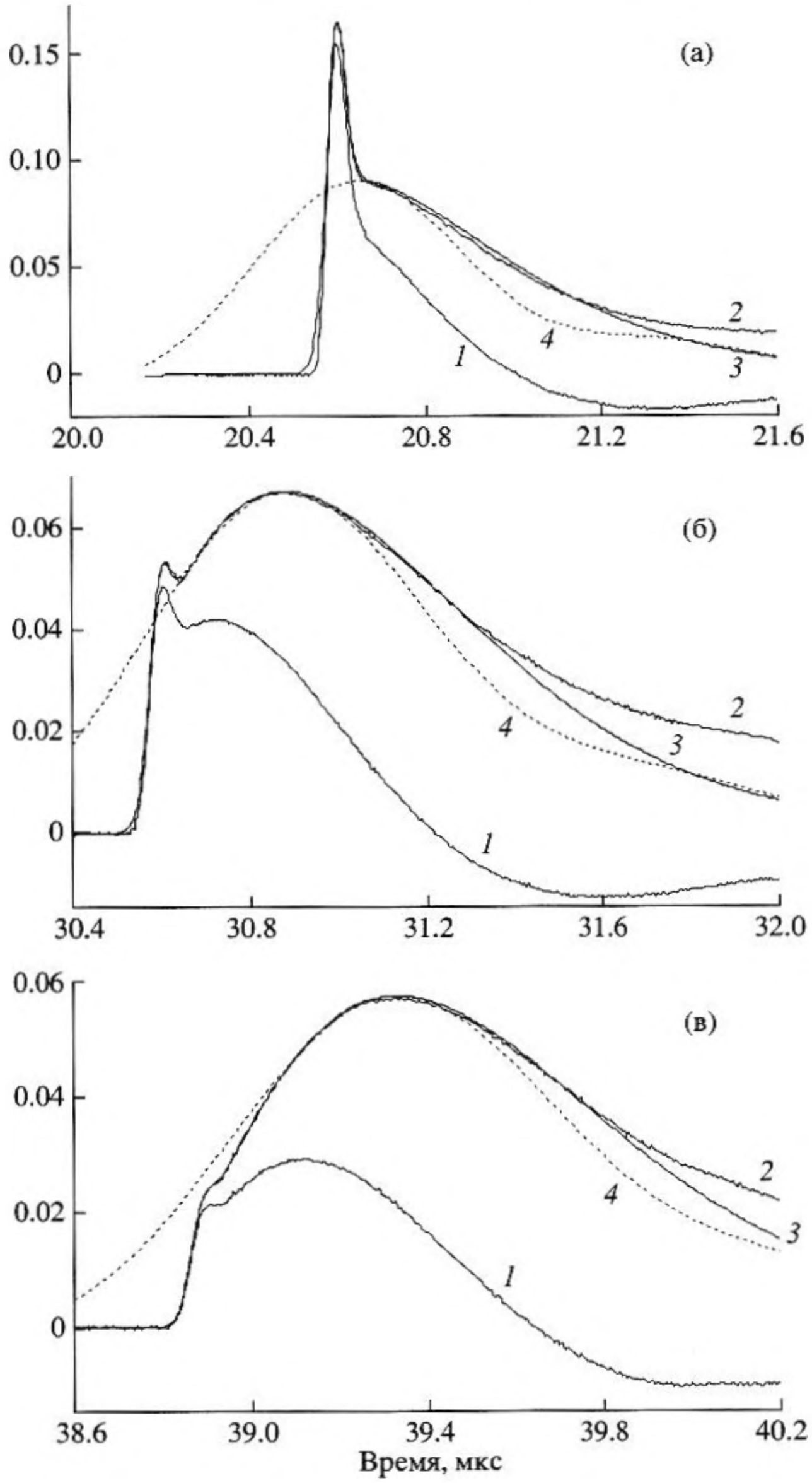

Рис. 3. Осциллограммы сигналов, прошедших расстояние x = 22.4 мм (а), 33.3 мм (б), 42.4 мм (в) в уксусной кислоте и их аппроксимация.

водить по абсолютному значению времени прихода. Определяя c_0 по разности t_b для двух дистанций, получаем $c_0 = 1069 \pm 9$ м/с (относительная ошибка возросла ввиду уменьшения в 3 раза длины пробега). Для дисперсии и первого момента это дает: $\Delta = 1.83 \pm 0.02\%$, $\langle\tau\rangle = 158 \pm 8$ нс. Значения старших моментов, вычисленные по выражениям (3), приведены в таблице 2. Большая ошибка в расчете момента $\langle\tau^{-2}\rangle$ объясняется большой неточностью при определении производной A'_f. Этот момент можно рассчитать точнее (второе значение в таблице), если использовать соотношение: $(1 - \beta_0/\beta)\Delta = (t_b - t_p)/t_b$. Погрешность в этом случае будет определяться точностью измерения $\langle\tau^{-1}\rangle$ и α_∞, и составляет 7%. Большая ошибка в рас-

чете $\langle\tau^3\rangle$ объясняется тем, что на рассматриваемых расстояниях асимптотика (1)–(2) дает слишком грубую аппроксимацию формы тела импульса, как это следует из сравнения кривых *3* и *4* на рис. 3. Полученные результаты позволяет рассматривать предложенный метод импульсной акустической спектроскопии в качестве перспективного при исследованиях релаксационных свойств жидкостей.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-02-16556).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Максимов Г.А.* О возможностях импульсной акустодиагностики однородных релаксационных сред // Акуст. журн. 1996. Т. 42. № 4. С. 541–550.
2. Физическая акустика, под ред. У. Мэзона. Том II. Часть А. Свойства газов, жидкостей и растворов. М.: Мир, 1968. С. 273.
3. *Бергман Л.* Ультразвук и его применение в науке и технике. М.: Иностр. лит., 1957. С. 303.

Measurement of the Moments of the Relaxation Time Spectrum of a Liquid by Pulsed Acoustic Spectroscopy

P. V. Zozulya and O. M. Zozulya

On the basis of theoretical results describing the propagation of short acoustic pulses in relaxation media, the temporal characteristics of a signal that carry the information on the first five moments of the relaxation time spectrum (RTS) are determined. The measurement of these characteristics forms the basis of the proposed variant of pulsed acoustic spectroscopy of relaxation media. An experimental setup was developed in which short acoustic pulses were excited by a neodymium glass laser. The test measurements of RTS moments for an acetic acid, the liquid with a single relaxation time, are carried out.