Etude ultrasonore de l'eau en surfusion jusqu'à - 26°C

J.-C. Bacri, R. Rajaonarison

► To cite this version:

J.-C. Bacri, R. Rajaonarison. Etude ultrasonore de l'eau en surfusion jusqu'à - 26°C. Journal de Physique Lettres, 1979, 40 (16), pp.403-405. 10.1051/jphyslet:019790040016040300 . jpa-00231654

HAL Id: jpa-00231654

<https://hal.science/jpa-00231654>

Submitted on 1 Jan 1979

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
 Physics Abstracts
 62.60 — 64.70D

Etude ultrasonore de l'eau en surfusion jusqu'à $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$

J.-C. Bacri et R. Rajaonarison

Laboratoire d'Ultrasons (*), Université Pierre-et-Marie-Curie,
 Tour 13, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

(Reçu le 8 mai 1979, révisé le 12 juin 1979, accepté le 20 juin 1979)

Résumé. — Nous avons mesuré l'atténuation et la vitesse d'une onde ultrasonore dans l'eau en surfusion jusqu'à $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nous en avons déduit les exposants critiques respectifs ainsi que l'existence d'un temps de relaxation structural.

Abstract. — We have measured the ultrasonic velocity and attenuation in supercooled water to $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$. We have deduced the respective critical exponents. The existence of a structural relaxation time has been observed.

1. Introduction. — Les propriétés physiques de l'eau en surfusion, telles la chaleur spécifique à pression constante [1], la compressibilité isotherme [2], la viscosité [3], montrent une rapide divergence quand la température s'abaisse ; différentes expériences montrent l'existence d'un pôle à une température $T_s \simeq 228\text{ K}$. Cette température peut être interprétée comme une température de transition du second ordre associée à la formation coopérative d'un réseau constitué de liaisons hydrogènes ouvertes [1]. Une autre interprétation est de dire que T_s est la température limite de la stabilité de la phase liquide en surfusion [2].

Récemment, deux expériences en diffusion Brillouin ont été entreprises : l'une jusqu'à $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$ [4], l'autre jusqu'à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ [5]. Une divergence critique de l'atténuation a été mise en évidence tandis que la vitesse ultrasonore tendait vers zéro. Ces expériences ont permis d'en déduire les exposants critiques respectifs. Une troisième expérience a mesuré la vitesse dans l'eau à 2 MHz jusqu'à $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$ [6].

Cette lettre rapporte les premières mesures ultrasonores dans l'eau surfondue jusqu'à $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$, à 925 MHz. La variation en fréquence de l'atténuation entre nos expériences et celles en Brillouin met en évidence l'existence d'un temps de relaxation structural de l'ordre de 15 ps à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2. Montage expérimental et résultats. — Nous avons utilisé un montage ultrasonore classique en

impulsion qui nous a permis de mesurer à la fois l'intensité et la phase du faisceau ultrasonore transmis à travers un faible volume d'eau. Ces résultats nous permettent d'accéder aux variations de vitesse et d'atténuation dans le liquide en fonction de la température.

Notre souci est de reculer le plus possible la température de solidification. Cette température est de $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour un volume d'eau ayant la forme d'un cylindre ($\varnothing = 3\text{ mm}$, $h = 18\text{ }\mu$). Le vecteur d'onde est parallèle à la génératrice du cylindre.

Pour augmenter la précision des mesures et éviter les oscillations de l'atténuation causées par des interférences dues à la variation de la vitesse avec la température, les mesures sont faites successivement avec deux épaisseurs d'eau différentes : $18\text{ }\mu$ de $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $44\text{ }\mu$ de $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$ à l'ambiante. (Pour une épaisseur de $44\text{ }\mu$, l'eau se solidifie à $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$.)

Sur la figure 1, nous avons porté l'atténuation et la vitesse en fonction de la température.

3. Interprétation des résultats. — Nous avons interprété nos résultats en admettant l'existence d'une singularité à $T_s = 228\text{ K}$. La figure 2 représente l'atténuation α et la vitesse v en fonction de $T - T_s$ en échelle logarithmique. La pente des droites nous donne l'exposant critique ; on trouve

$$\alpha \sim \varepsilon^{-2} \quad v \sim \varepsilon^{+0,17} \quad \text{avec } \varepsilon = (T - T_s)/T_s.$$

L'erreur sur les exposants est de l'ordre de 10 % dans une gamme de température variant de $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$

(*) Equipe de recherche associée au C.N.R.S.

Fig. 1. — Atténuation et vitesse en fonction de la température à 925 MHz. En trait tiré, les résultats à 5 GHz d'après [5] ; en trait plein, ceux à 2 MHz d'après [6].

[Attenuation and velocity versus temperature at 925 MHz. Dashed line are the results at 5 GHz from Ref. [5], the continuous line are the results at 2 MHz from Ref. [6].]

Fig. 2. — Atténuation, vitesse et αv^3 en fonction de $T - T_s$ en échelle logarithmique.

[Attenuation, velocity and αv^3 versus $T - T_s$ on a Ln-Ln scale.]

à -3°C . L'atténuation ultrasonore est donnée par l'expression suivante :

$$\alpha/f^2 = 2\pi^2 \left(\frac{4}{3}\eta + \xi \right) / \rho v^3.$$

f est la fréquence, ρ la densité, η et ξ respectivement les densités de cisaillement et de volume. Pour avoir la dépendance de la viscosité totale $\frac{4}{3}\eta + \xi$, nous avons porté sur la figure 2 αv^3 en fonction de $T - T_s$ en échelle logarithmique et nous avons trouvé :

$$\left(\frac{4}{3}\eta + \xi \right) \sim \varepsilon^{-1.5}.$$

Le tableau I compare les exposants critiques trouvés dans nos expériences avec ceux trouvés en Brillouin à plus haute fréquence.

Tableau I. — Comparaison des exposants critiques pour α , v et αv^3 entre nos résultats et ceux des Réfs. [4] et [5].

[Critical exponents for α , v and αv^3 from this work and from Refs. [4] and [5].]

Exposant critique	Réf. [4]	Réf. [5]	Nos résultats
α	- 1,788 2	- 1,73	- 2
v	0,152 3	0,156	0,17
αv^3	- 1,3	- 1,2	- 1,5
Zone de validité	+ 40 °C - 10 °C	+ 20 °C - 20 °C	- 3 °C - 26 °C

En négligeant les variations de la densité, l'exposant critique trouvé sur αv^3 est en fait l'exposant critique de la viscosité ($\xi + 4/3 \eta$). Hallet [3] a trouvé 1,476 comme exposant critique de la viscosité de cisaillement entre -24°C et 0°C . Cette valeur concorde bien avec nos résultats (1,5) si on suppose que η et ξ ont la même variation en température.

La compressibilité isotherme K_T [2] donne un exposant critique de 0,349 dans un domaine compris entre -26°C et 10°C . La vitesse ultrasonore est donnée par l'expression suivante en fonction de K_T :

$$v_0 = \sqrt{\gamma/\rho K_T} \quad (1)$$

où $\gamma = C_p/C_v$ est le rapport des chaleurs spécifiques. Sur l'intervalle de température -26°C à 0°C , on peut négliger la variation de ρ [7], C_v est constant et C_p commence à diverger mais faiblement [1, 8] (augmentation de 3 % de -26°C à 0°C). En fait, seule la compressibilité diverge notablement ; ce qui donne, d'après l'expression précédente,

$$v_0 \sim \sqrt{1/K_T} \sim \varepsilon^{0.175}.$$

Cette valeur de l'exposant critique est très proche de celle trouvée dans notre expérience.

4. Variation de l'atténuation avec la fréquence. —

Les expériences en Brillouin correspondent à la propagation d'ondes ultrasonores à 5 GHz. Entre 0,925 GHz et 5 GHz, aucune dispersion sur la vitesse n'est visible. Sur la figure 1, nous avons porté α/f^2 à 5 GHz d'après [5] : nous nous apercevons qu'il y a une forte dépendance en fréquence de α/f^2 . Cette dispersion peut s'expliquer par la présence d'un temps de relaxation structural τ_s dans l'expression suivante :

$$\alpha/f^2 = \frac{A}{1 + \omega^2 \tau_s^2}. \quad (2)$$

En considérant qu'à 0,925 GHz nous sommes dans le régime $\omega\tau \ll 1$, nos expériences déterminent la valeur de $A(T)$ dans l'expression (2). Les résultats à 5 GHz nous permettent de donner des variations de $\omega^2 \tau_s^2$ en fonction de la température, et par suite d'en déduire la valeur de τ_s . τ_s varie de 15 ps à 27 ps de 0 °C à - 15 °C. Cette valeur est à rapprocher du temps de relaxation diélectrique

$$\tau_D = 0,98 \varepsilon^{-1,79} \times 10^{-12} \text{ s}$$

mais valable de 0 °C à + 60 °C [9]. Sur la figure 3, nous avons extrapolé les valeurs de τ_D jusqu'à - 15 °C. Nous nous apercevons que les valeurs de τ_s et de τ_D sont du même ordre de grandeur, ce qui se comprend bien dans le cas de l'eau par le rôle des liaisons hydrogènes. L'existence de ce temps de relaxation τ_s fait apparaître l'exposant critique de l'atténuation plus faible à 5 GHz qu'à 0,925 GHz. En effet, à 5 GHz et 20 °C, nous sommes dans le régime $\omega\tau \sim 1$. Sur la figure 1, nous avons aussi porté la vitesse à 2 MHz et à 5 GHz d'après les résultats des références [5] et [6]. La précision des résultats ne fait pas apparaître une dispersion de la vitesse : ce qui signifie que $v_\infty - v_0$ est très faible. Par contre la prédiction de Trinh *et al.* [10] mettant en évidence un minimum de la vitesse à - 25 °C en utilisant l'expression (1) et les valeurs expérimentales de γ , K_T et ρ [1, 2], est infirmée par nos résultats.

Fig. 3. — Temps de relaxation structural déduit de l'expression (2) en fonction de la température. La courbe en continu correspond au temps de relaxation diélectrique extrapolée pour les températures inférieures à 0 °C ([8]).

[Structural relaxation time from eq. (2) versus temperature. The solid line corresponds to the dielectric relaxation time extrapolated for temperatures below 0 °C [8].]

5. Conclusion. — Nos valeurs trouvées sur les exposants critiques de l'atténuation et de la vitesse concordent bien avec celles trouvées sur la viscosité et la compressibilité isotherme. De plus la dispersion de α/f^2 met en évidence l'existence d'un temps de relaxation structural qui est du même ordre de grandeur que le temps de relaxation diélectrique.

Bibliographie

- [1] ANGELL, C. A., SHUPPER, J. and TUCKER, J. C., *J. Phys. Chem.* **77** (1973) 3092.
- [2] SPEEDY, R. J. and ANGEL, C. A., *J. Chem. Phys.* **65** (1976) 851.
- [3] HALLET, J., *Proc. Phys. Soc. London* **82** (1963) 1046.
- [4] ROUCH, J., LAI, C. C. and CHEN, S. H., *J. Chem. Phys.* **65** (1976) 4016 ; **66** (1977) 5031.
- [5] TEIXEIRA, J. and LEBLOND, J., *J. Physique Lett.* **39** (1978) L-83.
- [6] TRINH, E. and APFEL, R., *J. Acoust. Soc. Am.* **63** (1978) 777.
- [7] ZHELEZNYI, B. V., *Russ. J. Phys. Chem.* **43** (1969) 1311.
- [8] RASMUSSEN, D. H. and MACKENZIE, A. P., *J. Chem. Phys.* **59** (1973) 5003.
- [9] COLLIE, C. H., HASTED, J. B. and RISTON, D. M., *Proc. R. Soc. Ser. A* **60** (1948) 145.
- [10] TRINH, E., APFEL, R. and MARSTON, P., *J. Chem. Phys.* **68** (1978) 2997.