

УДК 535.34;535.36;635.4

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ И ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ГИПЕРЗВУКА В РАСТВОРАХ С ДВУМЯ КРИТИЧЕСКИМИ ТОЧКАМИ

К. В. Коваленко, С. В. Кривохижа, И. Л. Фабелинский, Л. Л. Чайков

Экспериментально изучена скорость распространения гиперзвука в растворах гваякол-глицерин некритической концентрации в широком интервале температур по спектрам рассеяния Мандельштама-Бриллюэна. Проведено сравнение результатов измерений с ранее полученными данными для таких же растворов критической концентрации. В концентрационной зависимости скорости гиперзвука наблюдается максимум скорости при критической концентрации раствора.

1. Акустические исследования вещества в различных агрегатных состояниях приносят обширные сведения о многих физических явлениях и в том числе о фазовых переходах и критических явлениях.

В этой короткой заметке будут приведены результаты измерения температурной зависимости скорости гиперзвука (звук частоты $\sim 10^{10}$ Гц) в растворе гваякол-глицерин при различных концентрациях, включая критическую концентрацию.

Измерения скорости гиперзвука и ультразвука при критической концентрации были выполнены нами недавно, при этом обнаружился ряд особенностей, которые все еще ожидают своего объяснения [1 – 5].

Измерения скорости гиперзвука тем более необходимы, что раствор гваякол-глицерин ведет себя несколько необычным образом. Мы имеем в виду следующие обстоятельства:

Если перед составлением раствора хорошо очистить его компоненты, то оказывается, что раствор гомогенен на всей фазовой плоскости температура (T) – концентрация

(с). Но если к такому гомогенному раствору добавить немного воды (1 молекулу на 27 молекул раствора) или четыреххлористого углерода (1 молекулу CCl_4 на 170 молекул раствора), то на фазовой плоскости раствора возникает замкнутая область (ЗОР) или петля, внутри которой компоненты раствора расслоены.

В таком растворе возникает сразу две критические точки – верхняя (ВКТ) и нижняя (НКТ) точки. Разность их температур $\Delta T = T_{ВКТ} - T_{НКТ}$ определяет ширину области расслаивания по температуре.

Температурная зависимость скорости гиперзвука и ультразвука выше верхней и ниже нижней критической точек линейные, но температурные коэффициенты скорости гиперзвука dV/dT различаются в два раза, между тем как температурные коэффициенты скорости ультразвука (частота 10^6 Гц) в тех же областях не различаются [1 – 5].

Отметим еще, что если к раствору, у которого есть замкнутая область расслаивания, добавить немного этилового спирта, то область расслаивания исчезнет.

В предлагаемом исследовании изучается раствор гваякол-глицерин с различной концентрацией гваякола, но результаты исследования несомненно могут быть распространены и на другие растворы и не только на них, учитывая изоморфизм критических явлений, а также явлений, происходящих вблизи критической области.

2. В наших экспериментальных исследованиях растворов гваякол-глицерин с замкнутой областью расслаивания с некритической концентрацией измерения скорости распространения гиперзвука выполнялись по спектрам теплового рассеяния Мандельштама-Бриллюэна на установке с многопроходным интерферометром Фабри-Перо фирмы "Burleigh" [1, 6]. В качестве источника света использовался аргоновый одночастотный лазер марки ПА-120, работающий на длине волне 514.5 мкм.

На рис. 1 схематически представлена фазовая диаграмма раствора гваякол-глицерин с замкнутой областью расслаивания. Внутри области расслаивания раствор гетерогенен, вне ее – гомогенен. Все измерения скорости гиперзвука выполнялись в гомогенной фазе. Замкнутая область расслаивания создавалась путем добавления воды в чистый глицерин, т.к. вода растворима в глицерине и не растворима в гваяколе.

Для того, чтобы концентрационные измерения выполнялись в растворах, соответствующих одной фазовой диаграмме, во всех измеренных образцах некритических растворов сохранялась постоянная концентрация воды в глицерине [7]. В наших образцах концентрация воды в глицерине соответствовала ширине ЗОР $\Delta T = T_{ВКТ} - T_{НКТ} = 10.5^\circ C$.

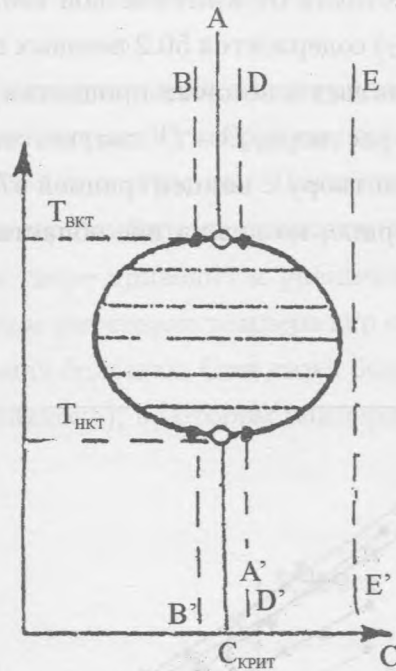


Рис. 1. Схематическая фазовая диаграмма раствора с замкнутой областью расслаивания гваякол – глицерин в координатах T – температура, c – концентрация. Линия, проведенная через точки $A - A'$ соответствует критической концентрации раствора. Линии, проведенные через точки $B - B'$, $D - D'$, и линия $E - E'$ соответствуют некритическим концентрациям раствора, при которых выполнялись измерения скорости гиперзвука.

Для сравнения полученных результатов с выполненными ранее измерениями скорости гиперзвука в критических растворах, мы использовали данные для раствора критической концентрации с $\Delta T = 7.2^\circ\text{C}$. Такое отклонение концентрации воды в критическом растворе не влияет на результат, поскольку в более ранних наших работах [1 – 5] показано, что величина скорости гиперзвука в критических растворах практически не зависит от размера замкнутой области расслаивания.

Пунктирные линии, проходящие через точки B и B' , D и D' , A и A' , и линия EE' на фазовой диаграмме соответствуют концентрациям гваякола в растворах, в которых изучалась температурная зависимость скорости гиперзвука. Точки A и A' соответствуют критической концентрации раствора. Из рисунка видно, что измерения выполнялись в растворах, в которых в одном случае содержалось больше гваякола ($D - D'$), в другом – больше глицерина ($B - B'$), причем концентрация гваякола подбирались так, чтобы рас-

творы примерно одинаково отстояли от критической концентрации $A - A'$. В растворе критической концентрации (c_c) содержится 50.2 весовых процентов гваякола (далее везде концентрации будут указываться в весовых процентах). Линия $B - B'$ соответствует концентрации 48% гваякола в растворе, $D - D'$ соответствует 52% гваякола в растворе. Линия $E - E'$ соответствует раствору с концентрацией 67% гваякола в растворе и с тем же содержанием воды в глицерине, но лежит вне области расслаивания.

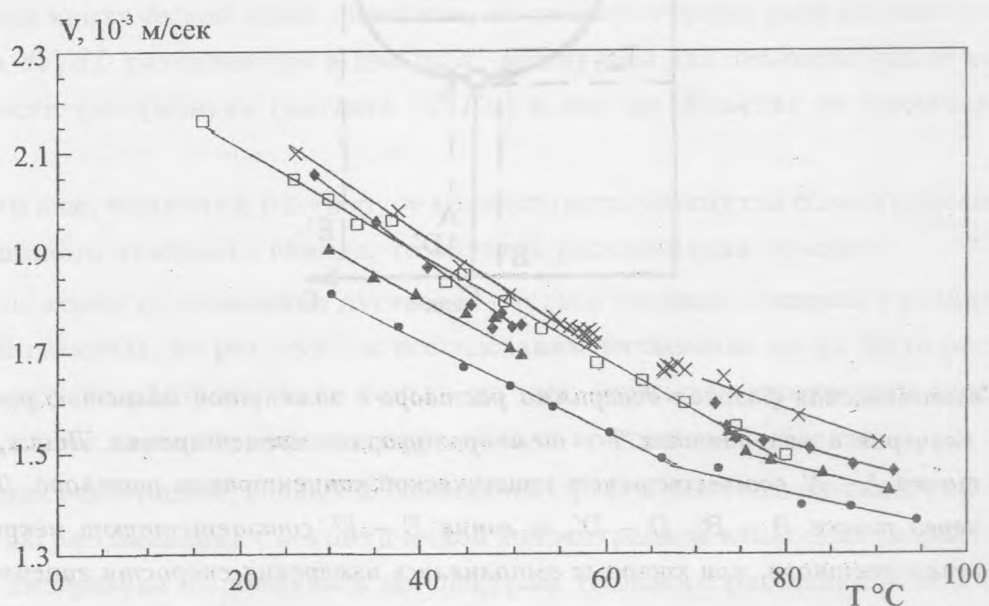


Рис. 2. Температурная зависимость скорости гиперзвука в растворах гваякол-глицерин при различных концентрациях раствора: \times — раствор критической концентрации, \square — "сухой" раствор, \circ — раствор с концентрацией на линии $E - E'$, \triangle — раствор с концентрацией $D - D'$, \diamond — раствор с концентрацией $B - B'$.

Исследования температурной зависимости скорости гиперзвука V в растворах гваякол-глицерин не критической концентрации с замкнутой областью расслаивания показали, что в них, так же как в растворах с критической концентрацией, скорость линейно зависит от температуры и одновременно имеется две области температур с существенно различными линейными температурными зависимостями скорости (рис. 2). Во всех изученных случаях величина dV/dT при температурах ниже области расслаивания примерно в два раза больше этой величины при температурах выше области расслаивания. Ранее было показано, что в растворах критической концентрации dV/dT

ведет себя таким же образом, т.е. этот коэффициент со стороны НКТ в два раза больше, чем со стороны ВКТ [1, 2, 5].

Из рисунка видно, что при максимальной концентрации глицерина в использованных нами не критических растворах скорость гиперзвука по абсолютной величине больше, чем при других не критических концентрациях. Последнее, по-видимому, определяется тем, что скорость звука в глицерине больше скорости звука в гваяколе и увеличение концентрации глицерина в растворе приводит к увеличению скорости звука в нем. Несмотря на это, во всем изученном интервале температур скорость гиперзвука в растворе критической концентрации самая большая. Они даже больше скорости гиперзвука в не критическом растворе (48% гваякола), в котором глицерина больше, чем в критическом растворе.

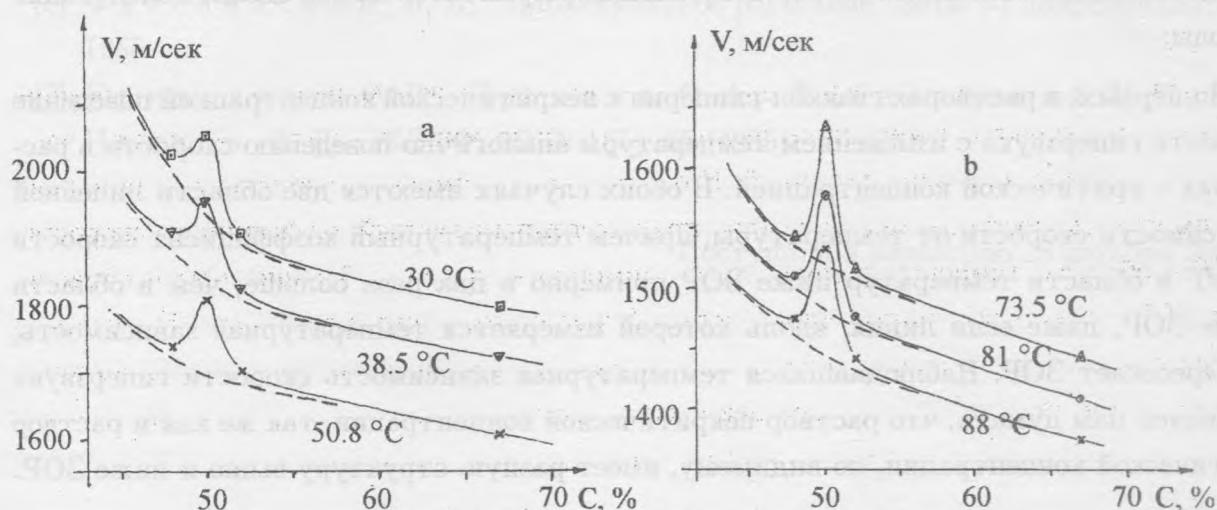


Рис. 3. Концентрационная зависимость скорости гиперзвука в растворе гваякол-глицерин при различных температурах. а – при температурах ниже ЗОР, б – при температурах выше ЗОР. Вертикальный масштаб различается в 2 раза.

Концентрационные зависимости скорости гиперзвука в критическом растворе ($\Delta T = 7.2^\circ\text{C}$) и не критических растворах гваякол-глицерин при нескольких температурах приведены на рис. 3.

Наши опыты показывают, что на концентрационной зависимости скорости гиперзвука имеется отчетливый максимум вблизи критической концентрации. Характерная ширина этого максимума по концентрации составляет примерно 3%, а его величина

меняется примерно от 4% до 7.5% от величины "фоновой" скорости гиперзвука – V_B . "Фоновой" скоростью мы называем скорость, с которой гиперзвук распространялся бы в данном растворе в отсутствие критических флуктуаций. Эту скорость мы оцениваем графически, зная для каждой температуры скорость гиперзвука в чистом гваяколе и в глицерине с добавлением того же количества воды, что и в растворе, а также учитывая, что разность $V - V_B$ быстро уменьшается при удалении от критической концентрации и становится малой при приближении к раствору с концентрацией 67% гваякола.

По этим трем точкам были проведены кривые $V_B(c)$, показанные на рис. 3 пунктиром. Полученная в результате графического вычитания разность значений скорости $\Delta V = V - V_B$ может быть объяснена ростом флуктуаций концентрации в растворе при приближении его к критической концентрации.

На основании описанных экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы:

Во-первых, в растворах гваякол-глицерин с некритической концентрацией поведение скорости гиперзвука с изменением температуры аналогично поведению скорости в растворах с критической концентрацией. В обоих случаях имеются две области линейной зависимости скорости от температуры, причем температурный коэффициент скорости dV/dT в области температур ниже ЗОР примерно в два раза больше, чем в области выше ЗОР, даже если линия, вдоль которой измеряется температурная зависимость, не пересекает ЗОР. Наблюдавшаяся температурная зависимость скорости гиперзвука позволяет нам думать, что раствор некритической концентрации, так же как и раствор критической концентрации, по-видимому, имеет разную структуру выше и ниже ЗОР.

Во-вторых, на концентрационной зависимости $V(c)$ имеется максимум при критической концентрации. Его величина составляет 4–7.5% от фоновой скорости и растет с приближением к критическим температурам. Ширина максимума примерно 3–4 весовых процента гваякола и уменьшается с приближением к критическим температурам. Такое поведение скорости дает основание полагать, что этот максимум обусловлен критическими флуктуациями концентрации.

Описание этого максимума с помощью имеющихся теорий лежит за рамками настоящей работы и будет предпринято в дальнейшем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект N 02-02-16118.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Коваленко К. В., Кривохижа С. В., Фабелинский И. Л., Чайков Л. Л. Письма в ЖЭТФ, **58**, N 5, 395 (1993).
- [2] Коваленко К. В., Кривохижа С. В., Фабелинский И. Л., Чайков Л. Л. ДАН, **347**, N 3, 327 (1996).
- [3] Коваленко К. В., Кривохижа С. В., Фабелинский И. Л., Чайков Л. Л. УФН, **166**, N 6, 683 (1996).
- [4] Кривохижа С. В., Фабелинский И. Л., Чайков Л. Л. Письма в ЖЭТФ, **64**, N 3, 166 (1996).
- [5] Кривохижа С. В., Фабелинский И. Л., Чайков Л. Л. Акустический журнал, **47**, N 2, 238 (2001).
- [6] Фабелинский И. Л. "Молекулярное рассеяние света", Главредфизматлит, 1965.
- [7] Кривохижа С. В., Луговая О. А., Фабелинский И. Л., Чайков Л. Л. ЖЭТФ, **89**, N 1(7), 85 (1985).

Поступила в редакцию 28 декабря 2002 г.