

УДК 535.36;536.4;535.34

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ГИПЕРЗВУКА В РАСТВОРЕ С "ОСОБОЙ ТОЧКОЙ"

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

Исследованы температурная зависимость скорости распространения гиперзвука и коэффициента поглощения в растворе с "особой точкой" гваякол-глицерин. Наблюдено, что в интервале температур вблизи "особой точки" скорость не зависит от температуры, а поглощение имеет максимум.

В частном случае бинарные растворы или смеси низкомолекулярных жидкостей образуют жидкую среду, достигающую термодинамического равновесия при неизменных внешних условиях.

На фазовой диаграмме $T-C$ (T – температура, C – концентрация) бинарных растворов можно выделить три группы растворов. В первой группе бинодали параболической формы имеет максимум, причем ниже параболы бинодали (по температуре) раствор расслоен на две компоненты. В максимуме температуры имеется критическая точка, называемая верхней критической точкой (ВКТ). Во второй группе растворов бинодали имеет минимум. В этом случае выше бинодали (по температуре) раствор расслоен и в минимуме имеется нижняя критическая точка (НКТ) [1].

В сравнительно немногочисленной третьей группе растворы гомогенны на всей фазовой плоскости. Но достаточно в такой раствор, например, в раствор гваякол с глицерином, внести 1 молекулу воды на 23 молекулы раствора или 1 молекулу четыреххлористого углерода на 170 молекул раствора, как на фазовой плоскости раствора возникает замкнутая область или петля, внутри которой раствор расслоен [1, 2]. В таком растворе¹

¹Столь ничтожное количество третьей компоненты позволяет считать раствор бинарным, т.к. она лишь меняет химический потенциал, растворяясь только в одной компоненте раствора.

возникают сразу две критические точки ВКТ и НКТ. Раствор гваякола в глицерине изучался нами раньше [2]. Для такого раствора построена трехмерная фазовая диаграмма (рис. 1). Из рисунка ясно, что ВКТ и НКТ превращаются в линии критических точек (1, 2), которые в минимуме трехмерного параболоида или купола образуют двойную критическую точку (ДКТ). Внутри купола раствор расслоен, а вне его – гомогенен и ниже ДКТ раствор никогда не расслаивается.

В таких нераслаивающихся растворах с концентрацией добавки, недостаточной для возникновения области расслаивания, экспериментально наблюдалось увеличение интенсивности рассеяния и рост радиуса корреляции при приближении к определенной точке плоскости $T-C$ (рис. 1). Такая точка, расположенная ближе всего к ДКТ в трехмерном фазовом пространстве (рис. 1), называется "особой точкой" [3].

Цель настоящей работы – экспериментальное изучение зависимости скорости и поглощения гиперзвука в "особой точке" раствора и ее окрестностях.

Скорость и поглощение гиперзвука определялись по спектрам молекулярного рассеяния Мандельштама–Бриллюэна [4]. Спектр рассеяния возбуждался светом одночастотного лазера ИЛ-120 ($\lambda = 5145 \text{ \AA}$) и анализировался пятипроходным интерферометром Фабри–Перо фирмы Burleigh. Полученный спектр регистрировался спектроанализатором DAS-1. Накопленные данные передавались и обрабатывались на персональном компьютере. Скорость гиперзвука определялась по положению компонент Мандельштама–Бриллюэна, а поглощение – по ширине этих компонент.

Измерение температурной зависимости скорости и поглощения гиперзвука выполнено в растворе гваякол-глицерин с "особой точкой", фазовая диаграмма которого на рис. 1 лежит в плоскости $T-C$ "ОТ", расположенной ниже ДКТ, где расслоение раствора невозможно. Максимальный радиус корреляции флуктуаций концентрации в этом растворе достигал 980 \AA .

Результаты измерения скорости гиперзвука представлены на рис. 2 – точки отмечены крестиками (\times). Для сравнения на том же рисунке приведены результаты измерений скорости для "сухого"² раствора (о) и для раствора с ДКТ (Δ).

На рис. 3 приведены результаты измерения амплитудного коэффициента поглощения гиперзвука α . Узкий максимум, связанный с флуктуациями концентрации, возникает в диапазоне температур $58 - 67^\circ\text{C}$. Он расположен на широком куполообразном

²Под "сухим" раствором подразумевается такой раствор, в глицерине которого содержится 0.2% воды, не поддающиеся удалению. "Сухой" раствор никогда не расслаивается [1].

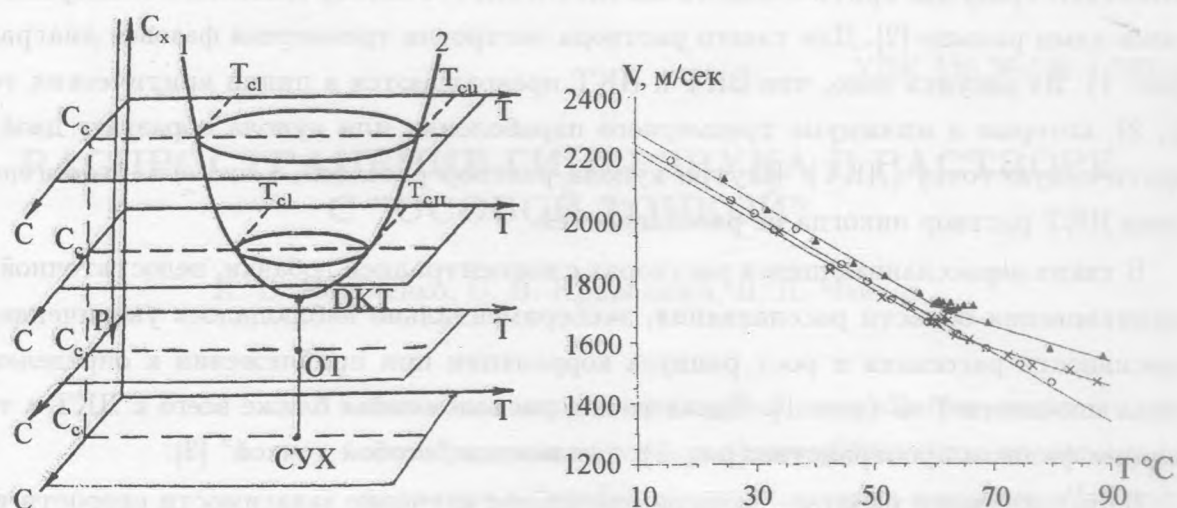


Рис. 1. Фазовая диаграмма раствора с областью расщепления в координатах: T – температура, C – концентрация гваякола, C_x – концентрация добавки. T_{cl} – температура НКТ, T_{cu} – температура ВКТ, 1 – линия НКТ, 2 – линия ВКТ. ДКТ – двойная критическая точка на плоскости $T - C$; ОТ – “особая точка” раствора на плоскости $T - C$; СУХ – “сухой” раствор на плоскости $T - C$.

Рис. 2. Температурная зависимость скорости распространения гиперзвука в растворах; Δ – ДКТ, \circ – в “сухом”, \times – в растворе с “особой точкой”.

максимуме, обычном для вязких жидкостей и не связанном с флуктуациями концентрации.

В “сухом” растворе, где флуктуационного максимума поглощения нет вообще [5], имеется такой же широкий максимум в виде “купола” на температурной зависимости поглощения звука. Эта часть поглощения для наших исследований является фоновой. На рис. 4 из температурной зависимости α , приведенной на рис. 3, удалена фоновая часть.

Температурная зависимость скорости гиперзвука, отмеченная на рис. 2 (\times), имеет практически такой же ход и величину, как скорость гиперзвука в “сухом” растворе [5]. Однако, если в “сухом” растворе во всем температурном интервале температурный коэффициент скорости $\mu = \frac{dV}{dT} = -11.5 \text{ м} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$, то температурный коэффициент скорости μ в растворе с “особой точкой” в области, расположенной ближе всего к ДКТ в плоскости $C-T$ в узком температурном интервале, равен нулю. Такое же явление наблюдается и в области ДКТ ($\mu = 0$), но в несколько большем температурном интервале

($\Delta T = 8^\circ$). Середина этого температурного интервала и есть "особая точка" или точка "ОТ" на плоскости $C-T$, расположенная ближе всего к ДКТ.

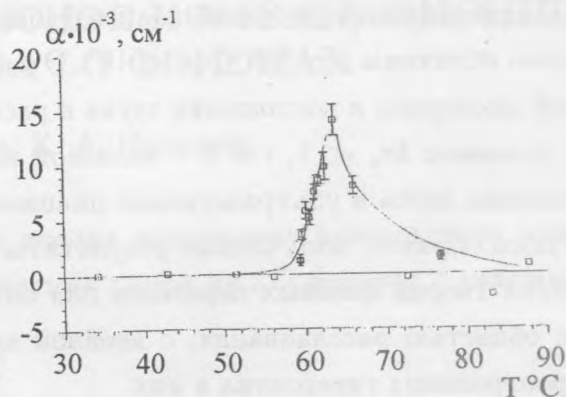
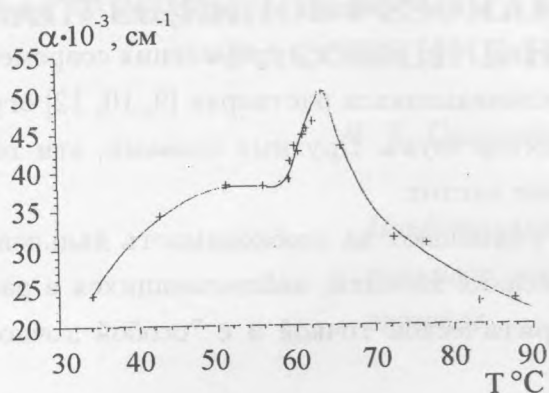


Рис. 3. Температурная зависимость поглощения гиперзвука в растворе с "особой точкой".

Рис. 4. Температурная зависимость поглощения гиперзвука в растворе с "особой точкой" после вычитания фоновой части поглощения.

В области температур, где раствор с областью расслаивания, с ДКТ или с "особой точкой" всегда гомогенен, μ – всегда отрицательная величина [6] (со стороны ВКТ $\mu \cong -6 \text{ м} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$, со стороны НКТ $\mu \cong -12 \text{ м} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$) и, таким образом, нет простого объяснения $\mu = 0$ в области ДКТ и в области "особой точки".

Температурная зависимость скорости звука V в гомогенном растворе линейна и поэтому может быть описана простым уравнением прямой

$$V = V_m + \mu(T - T_m), \quad (1)$$

где V_m – наибольшее значение скорости звука при температуре T_m на графике (рис. 2). Из (рис. 2) следует, что μ – всегда отрицательный температурный коэффициент скорости. Величина μ определяется свойством вещества.

По аналогии с описанием поведения ультразвука вблизи фазового перехода в жидком гелии [8], мы попытались описать поведение скорости и поглощения гиперзвука в растворе с помощью релаксационной теории Мандельштама–Леонтовича [7], используя для определения времени релаксации τ выражение Ландау–Халатникова [8]. Однако, вместо экспериментально наблюдавшегося максимума поглощения гиперзвука, релаксационная теория дает уменьшение поглощения при приближении к ДКТ или "особой"

точке. Последнее связано с большой частотой гиперзвука $\omega \sim 10^{11}$ Гц и с быстрым ростом τ . Величина $\omega\tau$ при таком описании изменяется от ~ 10 до 10^3 , в то время как в [8] $\omega\tau \leq 10^{-2}$. Использование $\tau = \frac{r_c^2}{D}$, полученного из ранее измеренных величин радиуса корреляции флуктуаций концентрации r_c и коэффициента диффузии D , дает еще большие величины $\omega\tau$: $10^4 \leq \omega\tau \leq 10^9$. Отметим, что область применения современных теорий дисперсии и поглощения звука в расслаивающихся растворах [9, 10, 12] ограничена условием $kr_c \ll 1$, где k – волновой вектор звука. Другими словами, эти теории применимы лишь в ультразвуковом диапазоне частот.

Таким образом, полученные результаты указывают на необходимость дальнейшего развития теории фазовых переходов для описания явлений, наблюдающихся в растворах с областью расслаивания, с двойной критической точкой и с "особой точкой", и распространения гиперзвука в них.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект N 99-02-18483.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кривохижа С. В., Луговая О. А., Фабелинский И. Л., Чайков Л. Л. ЖЭТФ, **85**, 1(7), 5 (1985).
- [2] Кривохижа С. В., Фабелинский И. Л., Чайков Л. Л. Письма в ЖЭТФ, **60**, 5, 333 (1994).
- [3] Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М., Наука, 1973, с. 350.
- [4] Фабелинский И. Л. Молекулярное рассеяние света. М., Наука, 1965.
- [5] Коваленко К. В., Кривохижа С. В., Фабелинский И. Л., Чайков Л. Л. УФН, **166**, 6, 653 (1996).
- [6] Коваленко К. В., Кривохижа С. В., Фабелинский И. Л., Чайков Л. Л. Письма в ЖЭТФ, **58**, 5, 395 (1995).
- [7] Мандельштам И. Л., Леонтович М. А. ЖЭТФ, **7**, 3, 489 (1937).
- [8] Ландау Л. Д., Халатников И. М. ДАН СССР, **96**, 469 (1954).
- [9] Fixman M. J. Chem. Phys., **36**, N 8, 1961 (1962).
- [10] Kawasaki K. Phys. Rev., **150**, N 1, 291 (1966).
- [11] Романов В. П., Соловьев В. А. Акустический журнал, **14**, вып. 2, 262 (1968).
- [12] Чабан И. А. Акустический журнал, **21**, вып. 1, 104; вып. 2, 283 (1975).

Поступила в редакцию 25 декабря 2000 г.