АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ, 1996, том 42, № 5, с. 639–643

УДК 534.2

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЗВУКА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ТРЕТИЧНОГО БУТИЛОВОГО СПИРТА

© 1996 г. Л. М. Кашаева, Н. Ш. Омонова, Л. М. Сабиров, Р. Л. Сабиров, Я. Т. Туракулов, Т. М. Утарова

Государственный университет им. Алишера Навои
703004 Самарканд, Университетский бульвар, 15

Поступила в редакцию 15.06.95 г.

Исследован характер распространения гиперзвука в водном растворе третичного бутилового спирта. Наблюдаемая температурная зависимость дисперсии скорости, максимум поглощения гиперзвука, изменение температурного коэффициента скорости объясняются существованием структурного фазового перехода между областями предкритического состояния раствора с верхней и нижней недостижимыми критическими температурами расслаивания.

Разбавленные водные растворы третичного бутилового спирта (ТБС) – предмет интенсивных исследований различными методами, что объясняется многочисленностью особенностей их физических характеристик. Тем не менее единого взгляда на весь комплекс явлений, наблюдаемых в этой системе, в настоящее время не существует. Обзор различных интерпретаций экспериментальных результатов, выполненный в [1], показал, что они предполагают близость состояния раствора при нормальных давлениях к фазовому переходу жидкость–жидкость [2, 3], или образование надмолекулярных структур типа клатратов [$(H_2O)_{17}$ТБС] (см. например, [4]), либо эффекты упрочнения. Концентрационные и температурные исследования теплоемкости, проведенные в [5, 6], дают основания говорить о существовании в водных растворах ТБС структурного фазового перехода типа порядок–беспорядок на масштабах ближнего кристаллического порядка [6]. Наконец, в работах [7, 8] развита концепция существования недостижимых критических точек в водных растворах неэлектролитов.

Наши температурные исследования скорости распространения и коэффициента поглощения гиперзвука (2–9 ГГц) в водном растворе с концентрацией 0.19 мол. долей ТБС, в сочетании с экспериментальными и теоретическими результатами, полученными другими авторами, дают основания предложить качественно картину наблюдаемых явлений, объединяющую вышеперечисленные интерпретации.

Акустические характеристики водных растворов ТБС экспериментально изучались в основном в зависимости от концентрации в ограниченной области частот и температур [1, 9–12]. Максимум поглощения ультразвука был обнаружен на частотах порядка десятков мегагерц в растворах с концентрациями 0.1–0.12 мол. долей ТБС [9]. В гиперзвуковых экспериментах на частотах 3 и 6 ГГц в интервале температур 5–45°С и концентраций от 0.03 до 0.5 мол. долей ТБС выявлена заметная (5–7%) дисперсия скорости звука [11]. При этом экспериментальных данных о поведении амплитудного коэффициента поглощения гиперзвука в [11] не сообщалось ввиду большой погрешности измерения полуширины компонент Мандельштама–Бриллюэна (КМБ). Величина дисперсии скорости гиперзвука, представленная в [11], не типична для обычных растворов и жидкостей.

Чтобы сделать какие-либо конкретные выводы, необходимо было (1) расширить температурный интервал исследований; (2) увеличить частотный диапазон гиперзвука; (3) исследовать коэффициент амплитудного поглощения гиперзвука. В нашей работе температурный интервал исследований составляет –10 … +85°С. Интервал частот гиперзвука включает частоты от 2 до 9 ГГц. Точность измерения полуширины КМБ обеспечивается применением высококонтрастного двухпроходного интерферометра Фабри–Перо.

Определение скорости V и амплитудного коэффициента поглощения гиперзвука α проводилось по смещению $\Delta\nu$ и ширине $\delta\nu$ компонент Мандельштама-Бриллюэна (КМБ) в спектрах молекулярного рассеяния света на соответствующей частоте $f = 2\pi c\Delta\nu$ гиперзвука [13]:

$$V = \frac{\Delta\nu}{n}\frac{c\lambda}{2\sin\theta/2}; \quad \alpha = \frac{\pi c\delta\nu}{V},$$

где c и λ – скорость и длина волны возбуждающего света; n – показатель преломления среды; θ – угол рассеяния света.

Описание принципиальной оптической схемы нашей установки и методики наблюдения спектров рассеянного света, использованных в экспе-

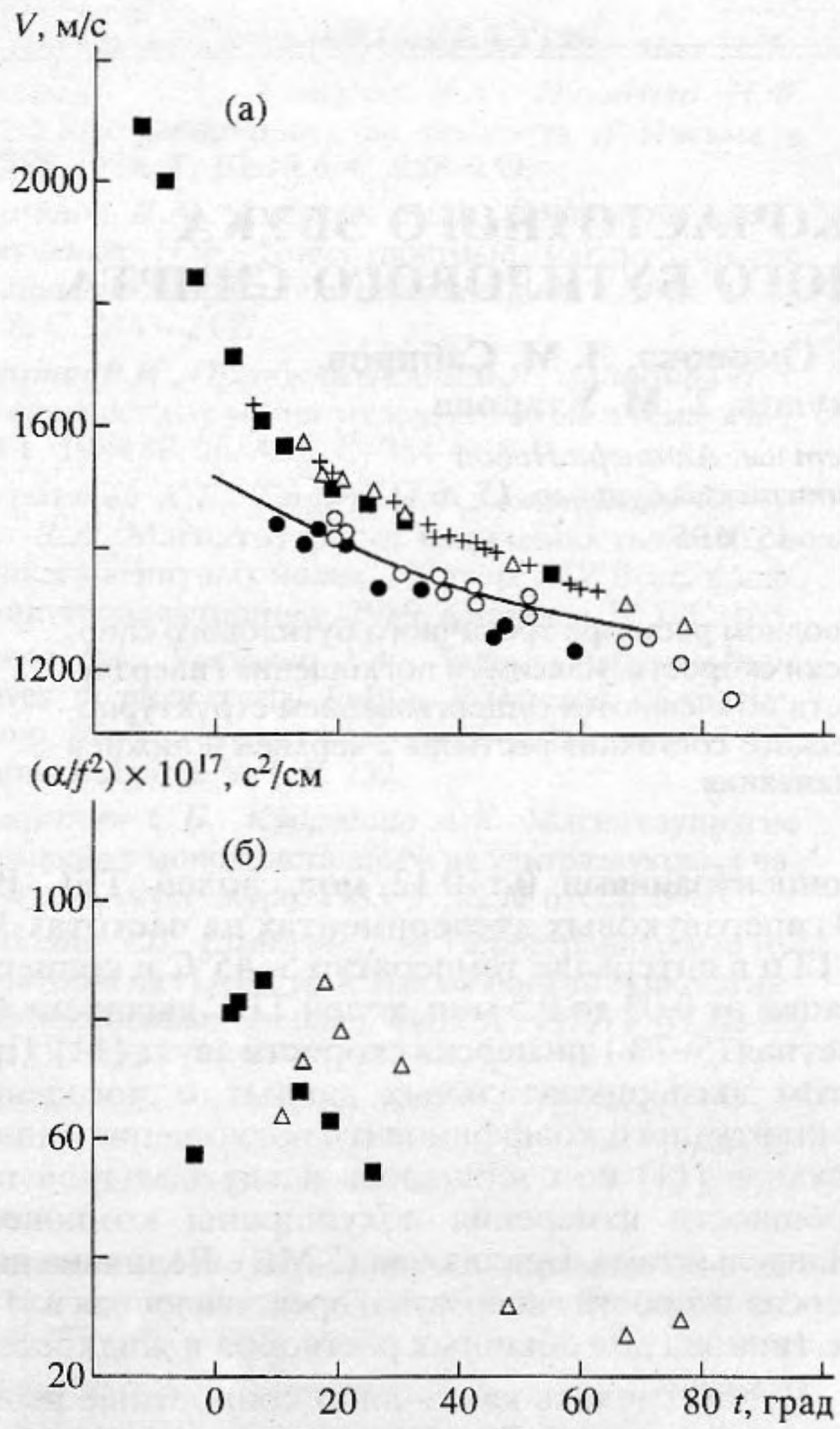

Рис. 1. Температурные зависимости скорости V (а) и амплитудного коэффициента поглощения гиперзвука α/f^2, отнесенного к квадрату частоты (б), полученные для различных углов рассеяния света: (■) – 180°; (△ – 135°; (+) – 90°; (○) – 47.6°; (●) – 45°. Линия – скорость ультразвука (4 МГц) [10].

риментах, приведены в работе [14]. В качестве диспергирующего спектрального прибора был использован двухпроходной интерферометр Фабри–Перо с остротой 40 и контрастом интерференционной картины 4×10^5. Указанные параметры интерферометра позволили регистрировать спектры в интервале температур от –10 до +84°С, включая область температур, на которую приходится максимум интенсивности концентрационного рассеяния, наблюдавшийся в [14]. Ошибка в определении скорости гиперзвука на частотах от 4 до 9 ГГц не превышала 0.5%, а на частотах порядка 2 ГГц достигала в отдельных случаях 1%.

Учет аппаратной функции интерферометра при измерении ширины спектральной линии проводился в соответствии с методикой, изложенной в работе [15], с исследованием формы спектрального контура и аппроксимацией его функциями Фойгта. Ошибка в определении полуширины КМБ и, следовательно, коэффициента поглощения гиперзвука для углов рассеяния 90°–180° не превышала 10%, а для 45° и 47.6° – увеличивалась до 20%.

Система термостатирования кюветы позволила поддерживать температуру исследуемого раствора с точностью, не хуже 0.2°.

На рис. 1 приведены результаты исследования температурной зависимости скорости V и коэффициента поглощения гиперзвука α/f^2, отнесенного к квадрату частоты, полученных из измерений смещения $\Delta\nu$ и полуширины $\delta\nu$ КМБ в спектрах рассеянного света для различных углов рассеяния. Здесь же линией представлена температурная зависимость скорости ультразвука, полученная в [10]. Для углов рассеяния 90°, 135° и 180° в температурной зависимости ширины $\delta\nu$ в области температур 10°С–20°С наблюдается максимум. Точность измерения полуширины КМБ для малых углов рассеяния была недостаточной, чтобы однозначно утверждать о существовании максимума на меньших частотах. Наблюдаемая в эксперименте температурная динамика поглощения гиперзвука по характеру зависимости от температуры аналогична поведению α/f^2 в процессах релаксации типа структурных.

Рассмотрим подробнее температурную зависимость скорости гиперзвука. Согласно экспериментальным результатам, ее условно можно разбить на две температурные области. В высокотемпературной области ($t \geq 20$°С) температурный коэффициент изменения скорости dV/dt намного меньше, чем в низкотемпературной области. Переход от одной температурной области зависимости $V(t)$ к другой совпадает по температуре с положением максимума в зависимости $[\alpha/f^2](t)$.

В водных растворах неэлектролитов изменение скорости в основном определяется сжимаемостью среды вследствие образования ассоциированных комплексов, обусловленных водородными связями. Существование двух температурных областей поведения скорости указывает, что структура раствора и его динамика существенно различны в этих температурных интервалах.

Значения скорости звука в интервале частот 4–9 ГГц совпадают по величине в пределах точности измерений $\Delta\nu$ и изменяются с температурой одинаково. Так как ошибка в определении скорости на высоких частотах невелика, совпадение значений скорости на различных частотах при определенной температуре можно интерпретировать как отсутствие дисперсии в этом частотном интервале. Скорость звука для частот 1.9–2.5 ГГц, полученная по спектрам рассеяния света на малых углах, имеет заметно меньшие значения, чем более высокочастотный звук по всей температурной области измерений и совпадает в пределах

ошибок опыта со значениями скорости ультразвука с частотой 3–5 МГц [12, 13] в области температур ниже 40°С.

Обратим внимание на характер дисперсии скорости гиперзвука. Как видно из рис. 1, в области высоких температур, т.е. при $t > 50$°С скорости звука для частот $f > 4$ ГГц ложатся на одну прямую. Значения скорости гиперзвука на частотах $f < 2$ ГГц и ультразвука также совпадают в пределах погрешности эксперимента и образуют другую прямую. Эти прямые сходятся при $t > 80$°С. Таким образом при $t > 80$°С дисперсия гиперзвука в пределах ошибок эксперимента не обнаружена. Она постепенно нарастает от нулевого значения при $t = 70$–80°С до примерно 12% при 0°С.

Такой ход дисперсии не типичен для обычных жидкостей и растворов и поэтому оценивать время релаксации по формулам релаксационной теории с одним временем релаксации [16] мы считаем некорректным.

Обратимся к имеющимся в литературе результатам исследований водных растворов ТБС различными физическими методами, выявивших ряд интересных явлений: рост длины корреляции флуктуаций концентрации, как при повышении, так и при понижении температур, причем положение минимума длины корреляции меняется с концентрацией [2]; два максимума в концентрационной зависимости интенсивности релеевского рассеяния света на концентрациях 0.03–0.05 мол. долей и 0.17–0.2 мол. долей ТБС [17], которые имеют различную температурную зависимость; максимум в температурной зависимости теплоемкости C_p для растворов с концентрациями 0.07–0.1 мол. доли ТБС при понижении температуры в области температур 0–10°С и рост теплоемкости при повышении температуры для концентрации 0.2 мол. доли [5, 6]. Предполагается, что все эти экспериментальные факты являются признаками близости фазового перехода жидкость–жидкость, которые проявляются как при высоких, так и при низких температурах.

Сдвиг эффектов по концентрации, а также наблюдавшиеся нами особенности в характере распространения скорости, дисперсии скорости звука и максимум поглощения могут наблюдаться в случае, когда интервалы концентраций, в которых расположены предполагаемые области расслаивания, сдвинуты друг относительно друга.

Структура раствора будет изменяться в зависимости от степени близости состояния раствора к предполагаемой нижней критической точке (при высоких температурах) или предполагаемой верхней критической точке (при низких температурах). Переход от одной структуры к другой, по-видимому, происходит в температурной области, где наблюдается минимум длины корреляции [2].

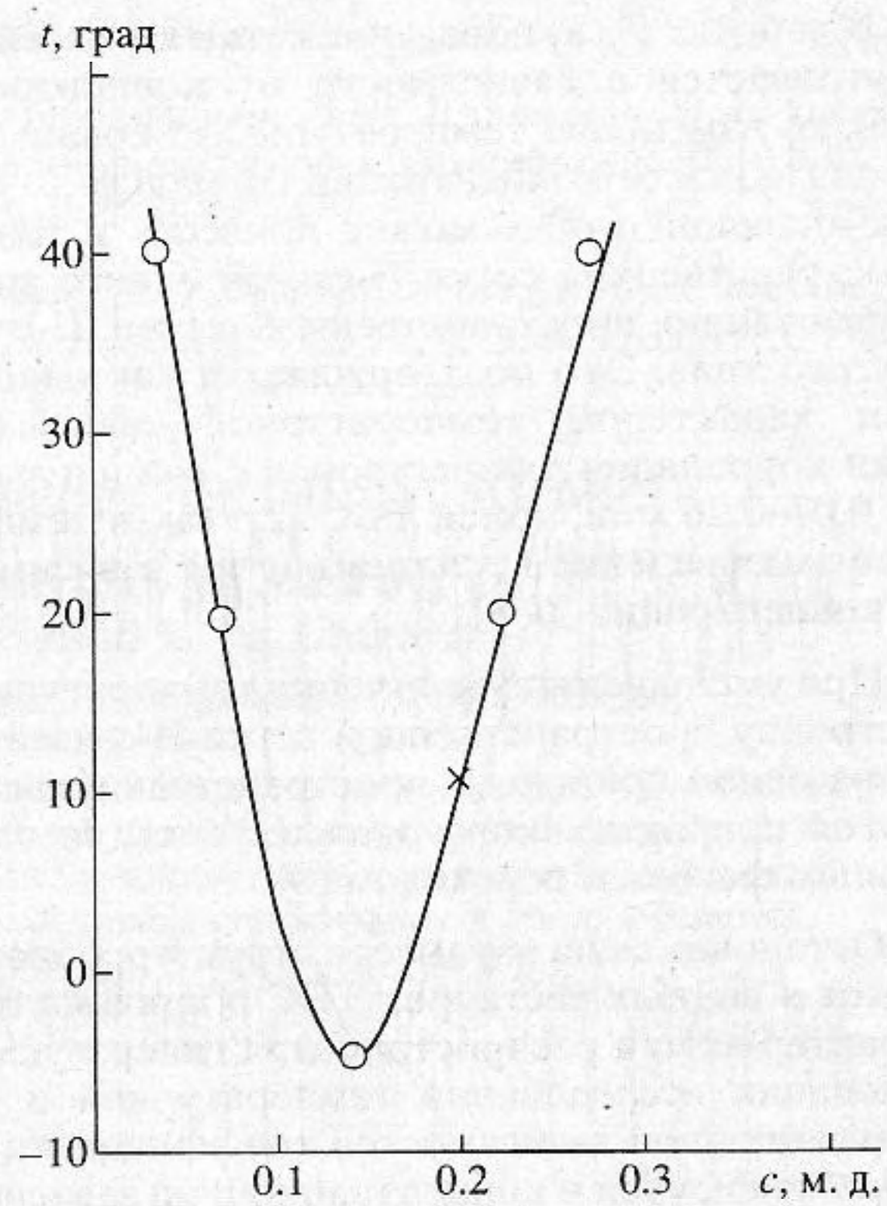

Рис. 2. Положение минимума длины корреляции по шкале температуры для различных концентраций раствора ТБС–вода [2].

Для наглядности на рис. 2 мы представим данные по длинам корреляции флуктуаций концентрации из работы [2] в виде зависимости температуры минимума длины корреляции от концентрации раствора. Из рис. 1 можно видеть, что переход от области с одним температурным коэффициентом скорости к области с другим поведением скорости происходит приблизительно в области 10°С. Этой температуре на графике (рис. 2) соответствует концентрация нашего раствора 0.19 мол. долей ТБС.

Обсуждаемая концепция согласуется с теоретическими представлениями о недостижимых критических температурах расслаивания, развиваемыми в работах [7, 8]. В ней предполагается существование двух предкритических состояний с верхней и нижней критическими температурами расслаивания в водных растворах неэлектролитов малых и средних концентраций соответственно. В первом случае это связано с гидрофобными эффектами молекул неэлектролита на фоне пространственной тетраэдрической сетки Н-связей между молекулами воды, во втором – с существованием пространственной сетки Н-связей между молекулами воды и неэлектролита. Показано, что развал сетки при определенной концентрации не позволяет достичь указанных критических точек.

В работах [7, 8] поведение сетки Н-связей рассматривается в зависимости от концентрации. Однако изменение температуры, по крайней мере для области концентраций от малых до средних значений также может привести к развалу пространственной сетки Н-связей одного типа и образованию пространственной сетки Н-связей другого типа. Это подтверждается как одинаковым характером температурной зависимости длин корреляции для растворов с концентрациями 0.07–0.26 мол. долей ТБС [2], так и температурным поведением теплоемкости в зависимости от концентрации [6–8].

При уменьшении/увеличении температуры перестройку пространственной сетки Н-связей раствора одной природы в пространственную сетку другой природы можно отождествить, со структурным фазовым переходом [8].

Остановимся на характере структур, образующихся в водных растворах ТБС и влиянии их на характеристики распространения гиперзвука. На основании исследований температурной и концентрационной зависимостей коэффициента взаимной диффузии и концентрационной зависимости среднеквадратичных значений флуктуаций концентрации в работе [4] сделан вывод, что молекулы воды образуют многогранники клатратной структуры с заключенными в них молекулами ТБС. С ростом температуры многогранники образуют агрегаты, движущиеся как одно целое. При этом повышение температуры (до 63°С в [4]) приводит к росту размера агрегата. Так как многогранники в агрегатах сохраняют собственные грани, состоящие из воды, то рост агрегата вызывает образование фазы, обогащенной водой. При понижении температуры происходит ассоциирование многогранников, т.е. они объединяются, приобретая общие грани. При этом высвобождаются молекулы воды и раствор опять приближается к состоянию фазового расслоения. Наблюдаемый нами максимум поглощения высокочастотного звука по температуре совпадает с температурой минимума длины корреляции, и, по-видимому, соответствует температуре перехода многогранников от агрегированного к ассоциированному состоянию. Такой переход можно отождествить со структурным фазовым переходом на масштабах, соответствующих ближнему кристаллическому порядку [6].

При температуре раствора $t < 20$°С, как видно из рисунка, наблюдается сильный рост скорости с понижением температуры. Если следовать выводам работы [4], то с понижением температуры происходит рост ассоциатов, уподобляемых в [4] твердым соединениям включения, которые, естественно, малосжимаемы. По-видимому, зависимость скорости от температуры здесь может быть и нелинейной, так как происходит непрерывное изменение сжимаемости среды, связанное с изменением ассоциатов. В этой температурной области dV/dt не остается постоянным.

Таким образом, в разбавленных водных растворах ТБС в определенной области концентраций при понижении температуры раствор переходит из предкритического состояния с недостижимой нижней критической точкой в предкритическое состояние с недостижимой верхней критической точкой. Две предкритические области разделены структурным фазовым переходом. При этом высокочастотный звук (порядка 10^9 Гц) соответствует характеристическим частотам рассматриваемого процесса. По-видимому, подобная картина может наблюдаться и в других водных растворах неэлектролитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bender T.M., Pecora R.* A dynamic light scattering study of the tert-butyl alcohol-water system / J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 8. P. 1700–1706.
2. *Enliss Q.W., Sorensen C.M.* Dynamic light scattering studies of concentration fluctuations in aqueous t-butyl alcohol solutions / J. Chem. Phys. 1984. V. 80. № 10. P. 4767–4773.
3. *Вукс М.Ф., Шурупова Л.В.* Рассеяние света и фазовые переходы в водных растворах простых спиртов / Опт. и спектр. 1976. Т. 40. С. 154–159.
4. *Nobuyuki Ito, Tadashi Kato.* Tsunetake Fujiyama Determination of local structure and moving unit formed in binary solution of t-butyl alcohol and water / Bull. Chem. Soc. Japan. 1981. V. 54. № 9. P. 2573–2578.
5. *Kenttamaa J., Tommila E., Martti M.* Some thermodynamic properties of the system t-butanol + water/Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A, chimie. 1959. № 93. P. 1–20.
6. *Анисимов М.А.* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 161 с.
7. *Родникова М.Н., Ланшина Л.В., Чабан И.А.* Недостижимая критическая точка расслаивания разбавленных водных растворов неэлектролитов / ДАН СССР. 1990. Т. 315. № 1. С. 148–152.
8. *Ланшина Л.В., Родникова М.Н., Чабан И.А.* Существование недостижимой критической точки расслаивания в водных растворах неэлектролитов / ЖФХ. 1992. Т. 66. Вып. 1. С. 204–208.
9. *Blandamer M.J., Clarke D.E., Hidden N.J., Symons M.C.R.* Ultrasonic absorption properties of solutions. IV. t–Butyl alcohol + water mixtures / Trans. Faraday Soc. 1968. V. 64. P. 2691–2697.
10. *Эшанов С.Э.* Скорость ультразвуковых волн в водных растворах неэлектролитов и в некоторых чистых жидкостях при высоких давлениях. Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. СамГУ, Самарканд, 1974.
11. *Stone J., Pontinen R.E.* Hypersonic measurements of tertiary–butyl acohol–water mixtures / J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 2407–2411.
12. *Azenbaum A.* Relaxation der Volumsviskositat in Wasser-t-Butanolmischungen / Z. Naturforsch. 1976. V. 31A. P. 201–204.

13. *Фабелинский И.Л.* Молекулярное рассеяние света. М.: Наука, 1965.

14. *Сабиров Л.М., Туракулов Я.Т., Утарова Т.М.* О поглощении гиперзвука в расслаивающихся растворах в окрестности критической точки / ЖЭТФ. 1980. Т. 79. Вып. 6(12). С. 2263–2270.

15. *Hulst H.C. van der, Reesink J.J.* Line breadths and Voight profiles / Astrophys. J. 1947. V. 106. P. 121–129.

16. *Мандельштам Л.И., Леонтович М.А.* К теории поглощения звука в жидкостях / ЖЭТФ. 1937. Т. 7. Вып. 2. С. 437–449.

17. *Вукс М.Ф.* Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: Изд. ЛГУ, Ленинград. 1985. 178 с.

Hypersonic Propagation in a Aqueous Tert-Butyl Alcohol

L. M. Kashaeva, N. Sh. Omonova, L. M. Sabirov, R. L. Sabirov, Ya. T. Turakulov, and T. M. Utarova

Alisher Navoi State University, Universitetskii bul'var 15, Samarkand, 703004 Uzbekistan

Abstract—The paper reports a study of hypersonic propagation in an aqueous t-butyl alcohol. The observed behavior of velocity dispersion with temperature, the maximum hypersonic absorption, and variations in the temperature coefficient of velocity are attributed to the fact that the solution undergoes a structural phase transition between critical regions with the upper and the lower unattainable critical points of phase separation.