

Л.А. БУЛАВІН, О.І. БІЛОУС, О.С. СВЕЧНИКОВА

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
(Вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601; e-mail: bulavin221@gmail.com, o_bilous@ua.fm, oksana.svechnikova@gmail.com)

АНОМАЛЬНЕ ПОСЛАБЛЕННЯ УЛЬТРАЗВУКУ ПОБЛИЗУ КРИТИЧНОЇ ТОЧКИ РОЗШАРУВАННЯ РОЗЧИНУ Н-ПЕНТАНОЛ–НІТРОМЕТАН

УДК 534-14; 534-8:538.951

Проведене акустичне дослідження бінарного розчину н-пентанол–нітрометан при підході до його критичної точки розшарування з боку гомогенного стану в інтервалі частот 5–2800 МГц підтвердило існування аномального послаблення ультразвуку, яке може бути проаналізовано в термінах ефективного поглинання ультразвуку. На основі експериментальних даних в роботі виділені регулярна та флуктуаційна частини ефективного коефіцієнта поглинання звуку в дослідженому розчині. Показано, що флуктуаційна частина ефективного коефіцієнта поглинання може бути описана в термінах теорії релаксуючої теплоємності Феррела–Бхаттачарґи, в рамках якої на основі отриманих експериментальних даних визначена масштабна кросверна функція. Аналіз побудованої масштабної кросверної функції дозволив знайти її параметри n та $\Omega_{1/2}$.

Ключові слова: бінарні розчини, критична точка розшарування, коефіцієнт поглинання ультразвуку, кросверна функція.

1. Вступ

Універсальні та водночас унікальні властивості рідин та рідинних систем, що знаходяться поблизу їх критичних точок, лишаються темою жвавої наукової дискусії [1–4]. Нині, враховуючи широкі можливості практичного використання властивостей таких систем [5–7], актуальними є експериментальні та теоретичні дослідження, які дозволяють виявляти не лише структурні особливості рідин чи розчинів поблизу їх критичних точок, а й визначити фізичні механізми, що їх зумовлюють. Експериментально такі дослідження значно простіше проводити поблизу критичної точки розшарування, ніж в околі критичної точки “рідина–пара”, оскільки в першому випадку тиск у системі може бути атмосферним, а температура кімнатною, на відміну від другого випадку, коли тиск

у системі на два порядки перевищує атмосферний, а температура значно більше кімнатної. Разом з тим наявність підтвердженої гіпотези ізоморфізму дозволяє при цьому розповсюдити результати, отримані для критичної точки розшарування, на поведінку речовини поблизу критичної точки “рідина–пара”. Саме тому важливим є проведення досліджень властивостей системи поблизу критичної точки розшарування, які можуть бути проведені за допомогою різних методів, зокрема, метода акустичної спектроскопії [8, 9].

При проходженні ультразвукової хвилі крізь рідину чи рідинну систему послаблення її інтенсивності I у випадку тонкого зразка з товщиною описується диференціальним рівнянням

$$-dI = \alpha I dx, \quad (1)$$

де α – коефіцієнт послаблення ультразвуку (УЗ). Розв'язком (1) є відоме рівняння типу Бугера–

Ламберта–Бера [10]:

$$I = I_0 \exp\{-\alpha x\}. \quad (2)$$

Природа послаблення звуку в рідинах далеко від їх особливих точок у термодинамічному просторі добре вивчена. Це є поглинання звуку на молекулярному рівні, що, в першу чергу, зумовлено релаксацією зсувної η_s та об'ємної η_v в'язкості в рідинах та їх розчинах. У такому випадку в рівнянні (2) величина α є коефіцієнтом поглинання УЗ. При цьому довжина хвилі УЗ на декілька порядків перевищує характерні розміри системи, якими є розміри молекул або їхнього міжмолекулярного зв'язку. Враховуючи квадратичну залежність коефіцієнта поглинання від частоти УЗ [10], як правило, в експериментах аналізується не саме коефіцієнт поглинання α , а нормована величина (αf^{-2}), де f – частота ультразвуку.

Ситуація принципово змінюється у випадку наближення рідини чи розчинів до особливих точок в їх термодинамічному просторі, якими є критична точка “рідина–пара” або критична точка розшарування. У цьому випадку характерними розмірами системи вже є розмір флуктуації або величина радіуса кореляції системи R_c . Так, при підході до критичної точки “рідина–пара” на відстань $t = \frac{T-T_c}{T_c} \sim 10^{-4}$, де T_c – критична температура, спостережений оптичним методом радіус кореляції R_c збільшується до величини $R_c \sim 10^3$ нм. Довжина ультразвукової хвилі із частотою $f \sim 10^9$ Гц стає співрозмірною із радіусом кореляції, що неминуче приводить не лише до поглинання, а й до розсіяння звукової хвилі. Тоді, окрім рівняння (1) повинне виконуватись подібне йому рівняння, де коефіцієнтом пропорційності буде вже не коефіцієнт поглинання α , а переріз розсіяння звукової хвилі Σ . Це приведе до того, що в рівнянні (2) з'явиться новий показник експоненти $(\alpha + \Sigma)x$. На сьогодні не існує методики відокремлення ефекту розсіяння від ефекту поглинання в подібних акустичних дослідженнях. Тому аналізуючи результати послаблення УЗ при проходженні його крізь рідинне середовище, ми будемо мати на увазі ефективний коефіцієнт поглинання $\alpha_{\text{ЕФ}}$, який буде враховувати як саме поглинання, так і розсіяння звуку при проходженні рідинної системи.

Метою даної роботи є дослідження ефективного коефіцієнта поглинання ультразвуку в діапазоні частот 5–2800 МГц поблизу верхньої критичної точки розшарування гомогенного розчину н-пентанол ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$)–нітрометан (CH_3NO) різних концентрацій в інтервалі температур $0,1 \text{ K} \leq (T - T_c) \leq 15 \text{ K}$ вздовж їх ізоконцентрат.

2. **Об'єкти дослідження та методика проведення експерименту**

Для експериментальних досліджень ми вибрали бінарний розчин н-пентанол–нітрометан в першу чергу тому, що ця рідинна система має критичну температуру розшарування, величина якої близька до так званих кімнатних температур, що спрощує проведення експерименту.

Експериментальні дослідження ефективного нормованого коефіцієнта поглинання ($\alpha_{\text{ЕФ}} f^{-2}$) УЗ проводили імпульсним методом, який детально описаний в роботі [11]. У діапазоні частот 5–150 МГц використовували імпульсний метод змінної відстані та резонансного збудження п'єзокристала кварцу, а в діапазоні частот 300–2800 МГц – метод нерезонансного збудження монокристала ніобата літію. При цьому сумарні похибки вимірювань величин ефективного поглинання звуку в залежності від умов експерименту становили 2–5%.



Характеристики вивчених об'єктів наведені в таблиці, де вказані склади досліджених розчинів у мольних відсотках першого компоненту. Використані н-пентанол та нітрометан мали марку ХЧ.

3. Коефіцієнт поглинання ультразвуку

Отримання широкого масиву даних для низки концентрацій досліджуваного бінарного розчину дозволило побудувати поверхні нормованого коефіцієнта ($\alpha_{\text{ЕФ}} f^{-2}$) як функцію частоти УЗ та температури згаданих розчинів. Зазначимо, що отримані нами результати корелюють із поодинокими даними інших авторів, які проводили подібні акустичні дослідження в іншому частотному діапазоні [12, 13].

На рис. 1 та рис. 2 наведено експериментальні значення ефективного коефіцієнта поглинання УЗ для 3 та 4 розчину н-пентанол–нітрометан (див. таблицю), які свідчать про аномальне послаблення звуку при підході розчину до критичної температури розшарування з боку гомогенного стану.

Характеристики дослідженого розчину н-пентанол–нітрометан

Тип розчину	Структурна модель компонентів розчину	Склад досліджених розчинів	Критична температура розшарування T_c , К	Критична концентрація розшарування X_c
н-пентанол ($C_5H_{11}OH$)– нітрометан (CH_3NO)	н-пентанол 	1. $X = 0$; 2. $X = 0,2$; 3. $X = 0,3$; 4. $X = 0,384$; 5. $X = 0,4$;	$300,9 \pm 0,2$	$0,385 \pm 0,005$
	нітрометан 	6. $X = 0,5$; 7. $X = 0,6$; 8. $X = 0,7$; 9. $X = 0,8$; 10. $X = 1$	$300,8-301,0$ [8, 12]	$0,378-0,390$ [8, 12]

Як видно з рис. 1 та рис. 2, експериментальні дані утворюють поверхні в тривимірному просторі “ефективний коефіцієнт поглинання–температура–частота”, причому за певних значень частоти та температури спостерігається особливість поведінки цих поверхонь, а саме – пік ефективного коефіцієнта поглинання звуку. Проведені експериментальні дослідження низьки бінарних розчинів н-пентанол–нітрометан показали, що максимальне значення піка ефективного коефіцієнта поглинання спостерігається для розчину з концентрацією $X = 0,384$. Порівняння рис. 1 та рис. 2 на прикладі розчину з $X = 0,300$ демонструє, що для інших концентрацій розчину значення піка ефективного коефіцієнта поглинання зменшується, а сам пік розширюється. Дійсно, знайдені значення максимумів коефіцієнта поглинання УЗ при температурі $300,9$ К та частоті 10 МГц для розчину з концентрацією $X_1 = 0,384$ (див. рис. 1) становили: $(\alpha_{EF} f^{-2} = 500 \cdot 10^{-15} \text{ м}^{-1} \text{ с}^2)$, а для концентрації $X_2 = 0,300$ (див. рис. 2) – $(\alpha_{EF} f^{-2} = 460 \cdot 10^{-15} \text{ м}^{-1} \text{ с}^2)$. Зауважимо, що подальше збільшення частоти приводить до стрімкого зменшення піка ефективного коефіцієнта поглинання УЗ. Аналіз отриманих поверхонь дозволив нам визначити критичну концентрацію розчину н-пентанол–нітрометан $X_c = 0,384 \pm 0,005$ та його критичну температуру розшарування $T_c = 300,90 \pm 0,25$ К, які узгоджуються (див. таблицю) з даними інших авторів [8, 9].

4. Обговорення отриманих результатів

У зв'язку із складною геометрією поверхонь, зображених на рис. 1 та рис. 2 представимо ефектив-

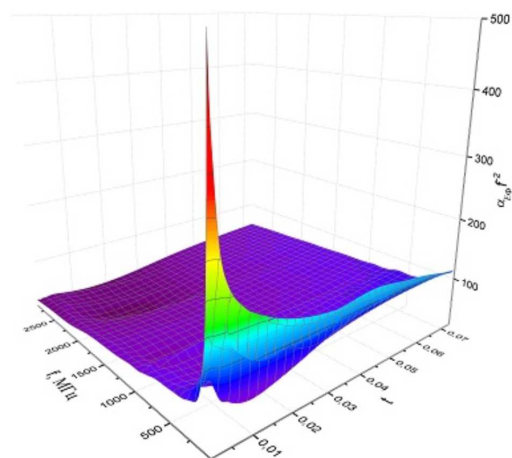


Рис. 1. Пронормований ефективний коефіцієнт поглинання звуку ($\alpha_{EF} f^{-2}$) в розчині н-пентанол–нітрометан з мольною концентрацією н-пентанолу $X = 0,384$

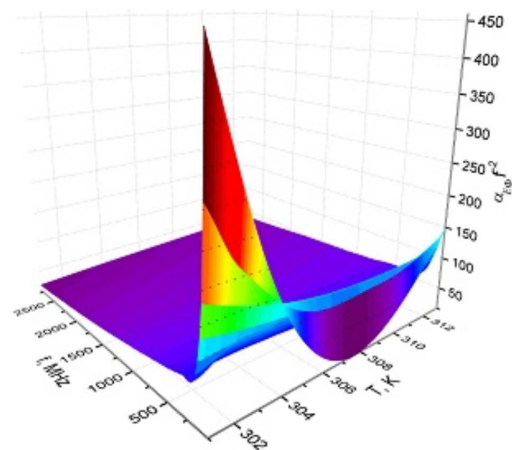


Рис. 2. Пронормований ефективний коефіцієнт поглинання звуку ($\alpha_{EF} f^{-2}$) в розчині н-пентанол–нітрометан з мольною концентрацією н-пентанолу $X = 0,300$

ний коефіцієнт поглинання звуку як суму його регулярної $(\alpha f^{-2})_{\text{REG}}$ та флуктуаційної $(\alpha f^{-2})_{\text{FL}}$ складових:

$$\alpha f^{-2} = (\alpha f^{-2})_{\text{REG}} + (\alpha f^{-2})_{\text{FL}}. \quad (3)$$

Обидві складові є функціями як температури, так і концентрації досліджуваного розчину. При цьому регулярна частина ефективного коефіцієнта поглинання відповідає реальному коефіцієнту поглинання УЗ в розчині без врахування флуктуацій та зумовлена структурними особливостями досліджуваних розчинів. Флуктуаційна частина ефективного коефіцієнта поглинання пов'язана з процесами, що відбуваються в розчині при наближенні його до критичної температури розшарування і визначається зростаючими флуктуаціями концентрації розчину.

Для опису регулярної частини коефіцієнта поглинання УЗ може бути застосована модель, запропонована Хіллом, що згідно з [14] враховує наявність в системі двох областей релаксації:

$$(\alpha f^{-2})_{\text{REG}} = \left[\frac{A_1}{(1 + (\omega\tau_1)^{2s})^{\frac{m+n}{2s}}} + \frac{A_2}{(1 + (\omega\tau_2)^{2s})^{\frac{m+n}{2s}}} \right] + B, \quad (4)$$

де $\omega = 2\pi f$ – циклічна частота УЗ, та τ_1 та τ_2 – часи релаксації в низько- та високочастотній областях релаксації; $f_1 = (2\pi\tau_1)^{-1}$, $f_2 = (2\pi\tau_2)^{-1}$ – частоти релаксації; A_1 , A_2 – амплітуди поглинання звуку у відповідних областях релаксації; $\lim_{f \rightarrow \infty} (\alpha f^{-2}) = B$ – високочастотна границя величини $\alpha_{\text{EF}} f^{-2}$. Показники m , n , s , введені Хіллом для врахування колективних процесів, що відбуваються на молекулярному рівні між молекулами розчину, і дорівнюють 0 або 1 [14]. У випадку досліджуваних розчинів, як показано в роботі [15], $m = n = s = 1$.

Обробка отриманих експериментальних результатів проводилась таким чином. Розрахунки параметрів моделі (4) виконувались із використанням програми *Matscad* [16] для тієї частини масиву експериментальних даних, яка згідно з рис. 1 та рис. 2 не належить до аномальної або критичної поведінки коефіцієнта поглинання. За нашими оцінками ця область визначається критерієм $t > 1,3 \cdot 10^{-2}$. В подальшому з експериментальних даних був визначений аналітичний вигляд температурних за-

лежностей коефіцієнтів A_1 , A_2 , B , τ_1 , τ_2 , які потім екстраполювались на всю досліджену температурну область акустичних досліджень розчину н-пентанол–нітрометан. Згаданий підхід дозволив нам в результаті екстраполяції знайти регулярну складову ефективного коефіцієнта поглинання у флуктуаційній області. Проведене в такий спосіб визначення регулярної частини ефективного коефіцієнта поглинання на основі отриманих експериментальних даних дозволило згідно з формулою (3) знайти його флуктуаційну складову, для аналізу якої була застосована теорія релаксуючої теплоємності Феррела–Бхатачаржи [17–19]:

$$(\alpha f^{-2})_{\text{FL}} = (\alpha f^{-2})_c F(\Omega), \quad (5)$$

де $(\alpha f^{-2})_c$ – ефективний коефіцієнт поглинання УЗ в критичній точці, а $F(\Omega)$ – введена авторами [20] масштабна кросоверна функція; Ω – масштабний параметр кросоверної функції, який дорівнює $\frac{\omega}{\omega_D}$, де ω_D – характеристична частота релаксації флуктуацій концентрації.

Для розчинів із критичною концентрацією величину характеристичної частоти релаксації знаходимо за формулою [21]:

$$\omega_D = \omega_0 t^{Z\nu}, \quad (6)$$

де ω_0 – амплітуда характеристичної частоти флуктуацій концентрації; Z – динамічний критичний показник, ν – критичний показник температурної залежності радіуса кореляції.

Згідно з (6) поблизу критичних точок, коли $t \rightarrow 0$, характеристична частота релаксації флуктуацій концентрації прямує до нуля.

Амплітуда характеристичної частоти флуктуацій концентрації може бути обчислена з рівняння

$$\omega_0 = \frac{kT_c}{3\pi\eta_0 R_0^3}, \quad (7)$$

де k – стала Больцмана; η_0 – амплітуда динамічної в'язкості, значення якої отримане нами з реологічного експерименту: $\eta_0 = 0,98 \pm 0,05$ мПа; R_0 – амплітуда температурної залежності радіуса кореляції, яка за літературними даними має значення $R_0 = (0,14 \pm 0,5)$ нм [12]. Розраховане в такий спосіб значення амплітуди коефіцієнта поглинання УЗ для н-пентанол–нітрометан становить $\omega_0 = (1,79 \pm 0,3) \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ і узгоджується із даними [12].

Підставляючи в формулу (6) значення динамічного критичного показника $Z = 3,065$ [21] та показника температурної залежності радіуса кореляції $\nu = 0,63$ [22], з урахуванням величини ω_0 , для температурної залежності відносної частоти Ω маємо:

$$\Omega = 3,5 \cdot 10^{-11} \cdot f t^{-1,93}. \quad (8)$$

У формулі (8) f – частота, тоді Ω має розмірність частоти.

Далі для знаходження значення ефективного коефіцієнта поглинання в критичній точці, користуємося формулою [17]:

$$(\alpha f^{-2})_c = S f^{-[1+\frac{\alpha_1}{Z\nu}]}, \quad (9)$$

де α_1 – критичний показник ізохорної теплоємності; ν – критичний показник температурної залежності радіуса кореляції, Z – динамічний критичний показник, для яких у формулу (9) підставили значення: $\alpha_1 = 0,091$ [17]; $Z = 3,065$ [21]; $\nu = 0,63$ [22]. Досліджуючи критичне поглинання звуку за різних частот згідно з формулою (9), можемо знайти величину S , яка для н-пентанолу–нітродметану дорівнює $S = (2,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} \text{ с}^{0,94} \text{ м}^{-1}$ [13].

Таким чином, згідно з формулою (9) може бути обчислене критичне поглинання УЗ в критичній точці розшарування розчину н-пентанолу–нітродметану. Далі, користуючись формулою (5) і формулою (8), може бути побудована масштабна кросоверна функція поглинання ультразвуку $F = F(\Omega)$. На рис. 3 представлена отримана нами масштабна кросоверна функція для поглинання УЗ в розчині н-пентанолу–нітродметану.

Аналіз форми масштабної кросоверної функції проведемо згідно з [20] за формулою

$$F(\Omega) = \frac{1}{\left[1 + 0,414 \left(\frac{\Omega_{1/2}}{\Omega}\right)^n\right]^2}. \quad (10)$$

Обробка експериментально отриманої масштабної кросоверної функції за формулою (10) в рамках теорії релаксуючої теплоємності Феррела–Бхатчарджи дозволила знайти значення параметрів формули (10): $n = 0,53 \pm 0,03$ та $\Omega_{1/2} = 2,50 \pm 0,05$. Отримані значення слід порівнювати з результатами інших робіт: $n = 0,5$ та $\Omega_{1/2} = 2,1$ [23]; $n = 0,63$ та $\Omega_{1/2} = 3,1$ [24]; $n = 0,5$ та $\Omega_{1/2} = 6,2$ [25].

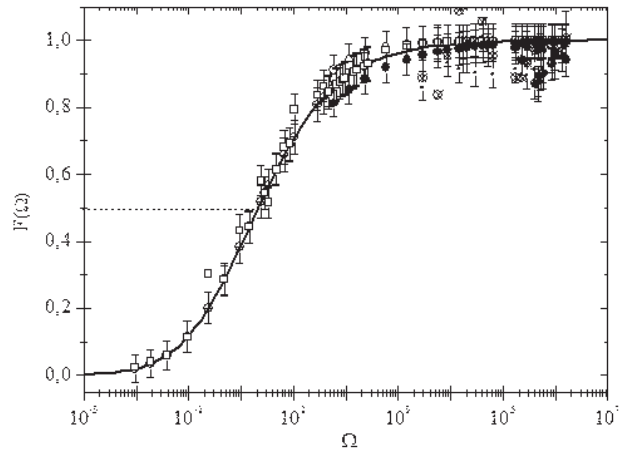


Рис. 3. Залежність кросоверної динамічної функції поглинання звуку $F(\Omega)$ від приведенної частоти Ω для розчину н-пентанолу–нітродметану з критичною концентрацією 0,384, де експериментальні значення відповідають різній близькості до T_c : \square – при $\Delta T = 0,1$ К, \triangle – $\Delta T = 0,2$ К, \bullet – $\Delta T = 0,3$ К, \otimes – $\Delta T = 0,4$ К; лінії – теоретичні розрахунки $F(\Omega)$ за формулою (10) [20]

Як бачимо, результати, отримані нами на основі обробки експериментальних даних про нормований коефіцієнт поглинання звуку, найкраще узгоджуються з розрахунками, виконаними Феррелом–Бхатчарджи в роботі [23].

5. Висновки

Проведене акустичне дослідження бінарного розчину н-пентанолу–нітродметану при підході до його критичної точки розшарування з боку гомогенного стану в інтервалі частот 5–2800 МГц підтвердило існування аномального послаблення ультразвуку, яке може бути проаналізовано в термінах ефективного поглинання ультразвуку. На основі експериментальних даних в роботі виділені регулярна та флуктуаційна частини ефективного коефіцієнта поглинання звуку в досліджуваному розчині. Показано, що флуктуаційна частина ефективного коефіцієнта поглинання може бути описана в термінах теорії релаксуючої теплоємності Феррела–Бхатчарджи, в рамках якої на основі отриманих експериментальних даних визначена масштабна кросоверна функція. Аналіз побудованої масштабної кросоверної функції дозволив в рамках підходу [17] знайти її параметри: $n = 0,53 \pm 0,03$ та $\Omega_{1/2} = 2,50 \pm 0,05$.

1. M.P. Kozlovskii, *Condens. Matter. Phys.* **8**, 473 (2005).
2. K.A. Chalyy, L.A. Bulavin, and A.V. Chalyi, *Journal of Physical Studies* **9** (1), 66 (2005).
3. O.V. Chalyi and O.V. Zaitseva, *Ukr. J. Phys.* **54** (4), 366 (2009).
4. M.P. Kozlovskii and R.V. Romanik, *Journal of Molecular Liquids* **167**, 14 (2012).
5. D. Nikitin and V. Mazur, *Intern. Journal of Thermal Sciences* **62**, 44 (2012).
6. S. Artemenko, T. Lozovsky, and V. Mazur, *J. of Physics: Condensed Matter* **20**, 244119 (2008).
7. L.A. Bulavin, O.Yu. Aktan, and Yu.F. Zabashta, *Physics of the Solid State* **50** (12), 2270 (2008).
8. I. Iwanowski, S.Z. Mirzaev, K. Orzechowski *et al.*, *Journal of Molecular Liquids* **145**, 103 (2009).
9. S.Z. Mirzaev and U. Kaatze, *Chemical Physics* **393**, 129 (2012).
10. В.А. Шутилов, *Основы физики ультразвука* (Издательство ЛГУ, Ленинград, 1980).
11. V.S. Sperkach, A.D. Alekhin, and O.I. Bilous, *Ukr. J. Phys.* **49** (7), 655 (2004).
12. T. Hornowski and M. Lobowski, *Acta physica polonica A* **5**, 671 (1991).
13. I. Iwanowski, R. Behrends, and U. Kaatze, *J. Chem. Phys.* **120** (19), 9192 (2004).
14. R.M. Hill, *Phys. Stat. Sol.* **103** (1), 319 (1981).
15. V.S. Sperkach, A.D. Alekhin, and O.I. Bilous, *Ukr. J. Phys.* **49** (10), 975 (2004).
16. *Mathcad Prime 3.0/Mathcad Prime 2.0*, <http://mathcad.com.ua/down-math.php>. 20.06.2015.
17. J.K. Bhattacharjee and R.A. Ferrell, *Phys. Rev. A* **24**, 1643 (1981).
18. J.K. Bhattacharjee, I. Iwanowski, and U. Kaatze, *J. Chem. Phys.* **131** (17), 174502 (2009).
19. J.K. Bhattacharjee and S.Z. Mirzaev, *Intern. Journal of Thermophysics* **33** (3), 469 (2012).
20. H.C. Burstyn, J.V. Sengers, J.K. Bhattacharjee *et al.*, *Phys. Rev. A* **28**, 1577 (1983).
21. М.И. Анисимов, *Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах* (Наука, Москва, 1987).
22. А.Д. Алехин, О.И. Билоус, *Теплофизика высоких температур* **53** (2) 204.
23. R.A. Ferrell and J.K. Bhattacharjee, *Phys. Rev. A* **31** (3), 1788 (1985).
24. R. Folk and G. Moser, *Phys. Rev. E* **57**, 705 (1998).
25. A. Onuki, *Journal of the Physical Society of Japan* **66**, 511 (3) (1997).

Одержано 31.01.16

L.A. Bulavin, O.I. Belous, O.S. Svechnikova

ANOMALOUS ULTRASOUND
ATTENUATION NEAR THE CRITICAL POINT
OF n-PENTANOL-NITROMETHANE
SOLUTION STRATIFICATION

S u m m a r y

A binary n-pentanol-nitromethane solution in the homogeneous state near the critical stratification point is acoustically studied in a frequency range of 5÷2800 MHz. The experiment confirmed the existence of the anomalous ultrasound attenuation, which can be analyzed in terms of the effective ultrasound absorption. On the basis of experimental data, the regular and fluctuation components of the effective ultrasound absorption coefficient of the solution are resolved. It is shown that the fluctuation part of the effective absorption coefficient can be described in the framework of the Ferrell-Bhattacharjee theory of heat capacity relaxation. On the basis of this theory with the use of the obtained experimental data, the crossover scaling function is determined, and its parameters n and $\Omega_{1/2}$ are found.