АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ, 1998, том 44, № 3, с. 369–372

УДК 535.36+534.2

ДИСПЕРСИЯ СКОРОСТИ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЗВУКА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ β-ПИКОЛИНА

© 1998 г. Л. М. Кашаева, Л. М. Сабиров, Ш. Сидиков, Т. М. Утарова, Я. Т. Туракулов

Самаркандский государственный университет им. Алишера Навои
Узбекистан, 703004 Самарканд, Университетский бульвар, 15

Поступила в редакцию 10.04.97 г.

Экспериментально показано, что для разбавленного водного раствора β-пиколина (0.06 мол. долей) можно говорить о проявлении отрицательной дисперсии скорости звука в узком интервале гиперзвуковых частот.

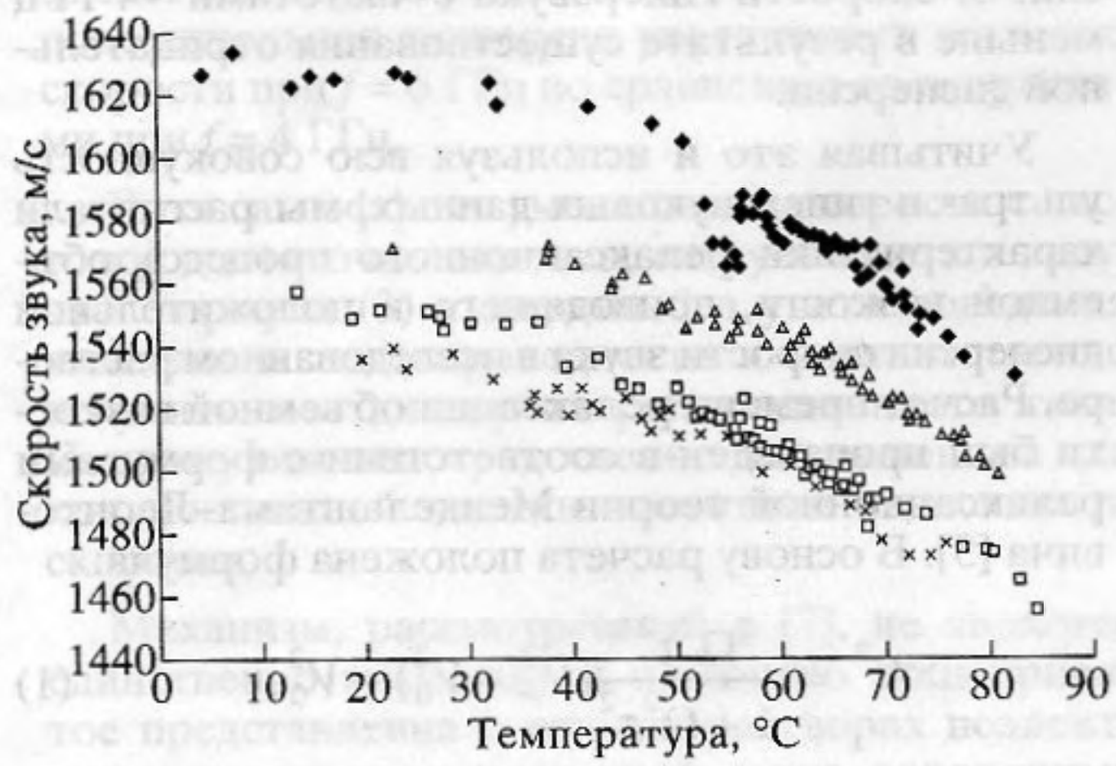
Водный раствор β-пиколина (0.06 м. д. β-пиколина) при нормальном атмосферном давлении и температуре $T_0 \approx 70°C$ обладает минимумом термодинамической стабильности – "особой точкой" – [1] и поэтому представляет собой удобный объект для исследования структурных превращений в окрестности температуры особой точки.

В [2, 3] мы представляли экспериментальные результаты исследования скорости и поглощения ультра- и гиперзвука в интервале температур от 20 до 80°C. При этом ультразвук был представлен частотами 5, 25 и 45 МГц, а гиперзвук исследовался при углах мандельштам-бриллюэновского рассеяния света 90° и 135°, что соответствовало частотам, близким 4.5 и 6.2 ГГц. Температурные зависимости скоростей ультра- и гиперзвука, полученные нами для перечисленных выше частот, однозначно указывали на существование положительной дисперсии скорости звука. В настоящей работе мы изучали смещение компонент Мандельштама–Бриллюэна для малого угла рассеяния (в нашем случае 45°), что соответствовало частотам ~2.6 ГГц в том же растворе и температурном интервале.

Анализ полученных нами при этом экспериментальных результатов дает основание говорить о возможности существования отрицательной дисперсии скорости (т.е. уменьшения скорости с ростом частоты звука), наряду с положительной, в гиперзвуковом диапазоне частот.

С описанием экспериментальной установки, использованной нами, можно ознакомиться в [4]. Мандельштам-бриллюэновское рассеяние света возбуждалось с помощью Ne–He лазера с длиной волны $\lambda = 632.8$ нм. Следует особо отметить трудности гиперзвукового эксперимента при измерении скорости на малых гиперзвуковых частотах, как правило при углах рассеяния меньше 90°. При использовании цилиндрических кювет (ампула) возникает эффект цилиндрической линзы. Вследствие этого на коллиматорный объектив попадает свет, рассеянный не только под заданным углом, но и в пределах углов, бóльших и меньших заданного. В наших экспериментах для исключения эффекта цилиндрической линзы ампула с исследуемым раствором помещалась в восьмигранный цилиндр, склеенный из оптических призм. В пространство между ампулой и стенками цилиндра заливалась иммерсионная жидкость, коэффициент преломления которой был близок к коэффициенту преломления цилиндра. Эти меры обеспечивали контролируемую точность установления угла рассеяния.

На рисунке представлены температурные зависимости скоростей гиперзвука на углах рассеяния 45°, 90°, 135° и ультразвука на частоте 25 МГц. Как видно из рисунка, скорость гиперзвука при



Температурные зависимости скорости звука в водном растворе β-пиколина при различных углах рассеяния света:
◆ – 45° (2.5–2.7 ГГц),
△ – 135° (5.9–6.3 ГГц),
□ – 90° (4.4–4.8 ГГц),
× – значения скорости ультразвука (25 МГц).

Таблица

T	30°C			80°C		
f(МГц)	15	45	~2600	15	45	~2600
$V \times 10^{-5}$(см/с)	1.53	1.55	1.6	1.46	1.47	1.56
Результаты расчета						
$V_0 \times 10^{-5}$(см/с)	1.51			1.44		
$V_\infty \times 10^{-5}$(см/с)	1.62			1.56		
$\tau \times 10^9$(с)	2.0			1.0		

угле рассеяния 45° (~2.6 ГГц) в основном повторяет температурный ход, полученный ранее [3] для углов рассеяния 90° и 135°, но величина скорости на частоте ~2.6 ГГц значительно превышает величины скоростей гиперзвука в интервале частот 4.5–6.2 ГГц. Уменьшение скорости гиперзвука имеет место в узком интервале частот.

Таким образом, картина положительной дисперсии, ранее наблюдавшейся в гиперзвуковом диапазоне частот, нарушается. Экспериментальные данные, полученные для угла рассеяния 45°, указывают на сложный характер зависимости скорости гиперзвука от частоты и возможность существования отрицательной дисперсии скорости высокочастотного звука. Величина дисперсии скорости остается практически постоянной с температурой за исключением области особой точки.

Анализ частотной зависимости скорости звука, наблюдаемой в интервале от ультразвуковых частот до гиперзвуковых, мы провели, исходя из следующих экспериментальных результатов: а) в интервале частот от 5 МГц до 2.6 ГГц поведение скорости соответствует положительной дисперсии; б) скорости гиперзвука с частотами ~4 ГГц меньше в результате существования отрицательной дисперсии.

Учитывая это и используя всю совокупность ультра- и гиперзвуковых данных, мы рассчитали характеристики релаксационного процесса объемной вязкости, приводящего к положительной дисперсии скорости звука в исследованном растворе. Расчет времени релаксации объемной вязкости был произведен в соответствии с формулами релаксационной теории Мендельштама–Леонтовича [5]. В основу расчета положена формула:

$$V^2 = \frac{\Omega^2\tau^2}{1+\Omega^2\tau^2}(V_\infty^2 - V_0^2) + V_0^2, \qquad (1)$$

здесь Ω, τ, V_∞ и V_0 – частота, время акустической релаксации, предельные значения скоростей соответственно.

Используя значения скоростей V для частот 15, 45 МГц и 2.6 ГГц, мы составили 3 уравнения в соответствии с формулой (1) и методом последовательного исключения неизвестных были получены значения величин τ, V_∞ и V_0 (пример результатов расчета для двух температур приведен в таблице).

Таким образом, следуя этим расчетам, можно сделать следующие выводы:

- в водном растворе β-пиколина имеется релаксационный процесс, время акустической релаксации которого меняется от $\tau = 10^{-9}$ с до $\tau = 2 \times 10^{-9}$ с при изменении температуры от 80° до 30°C;
- очевидно, что значения V_∞ и V_0 зависят от температуры, а время релаксации уменьшается при увеличении температуры;
- величина скорости гиперзвука на частотах порядка 2.6 ГГц близка к предельной скорости V_∞.

Расчеты по формуле (1) показали также, что для частот ~4.6 ГГц и ~6.2 ГГц значения скорости должны быть близкими к значению V_∞. Экспериментально же измеренные величины скоростей оказались значительно ниже. Количественная оценка наблюдаемой нами отрицательно дисперсии была проведена следующим образом:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{V_\infty - V_\omega}{V_\infty}$$

здесь V_ω – значение скорости гиперзвука на частоте ω. Например, для интервала частот 4.5–4.8 ГГц отрицательная дисперсия составляет 0.038, а для частот 6.2–6.5 ГГц – порядка 0.036 (интервал частот охватывает область температур от 30°C до 80°C).

Рассмотрим теперь возможность существования отрицательной дисперсии. Физических причин для наблюдения отрицательной дисперсии скорости звука в обычных жидкостях и растворах не существует. Другое дело – в ассоциированных жидких средах. Владимирский [6] и Гинзбург [7] указали, что в принципе отрицательная дисперсия скорости звука в жидкостях может наблюдаться. В [6] рассматривается дисперсия скорости звука, не связанная с релаксацией, но обусловленная межмолекулярным взаимодействием. В работе [7] исследуется уравнение Навье–Стокса, представленное во втором приближении, причем принимается, что поглощение очень мало, то есть по

существу не рассматривается влияние вязкостей на дисперсию, а выявляются другие причины дисперсии, связанные с особенностями пространственной структуры рассматриваемой среды, а следовательно, с пространственной дисперсией скорости звука. Согласно [7], величину дисперсии можно оценить по выражению

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{2\pi^2 f^*}{V^2 \Lambda^2}, \qquad (2)$$

где Λ – длина волны звука.

Знак дисперсии звука в (2) будет определяться знаком f^*, а последний зависит от характера межмолекулярных взаимодействий. Например, в молекулярном агрегате, между частицами которого действуют силы притяжения, т.е. $f^* < 0$, дисперсия по (2) будет отрицательной [7]. Если положить, что $f^* \sim V^2 r^2$, где r – расстояние, на котором существенно молекулярное взаимодействие (радиус корреляции или диаметр ассоциированного агрегата), то (2) можно переписать как

$$\frac{\Delta V}{V} \approx 2\pi^2 \left(\frac{r}{\Delta}\right)^2 \qquad (3)$$

Известно [8], что водные растворы метилпиридинов, к которым относится β-пиколин, обладают достаточно сложной фазовой диаграммой в трехмерном пространстве температура–концентрация–давление. В температурной области ниже и выше особой точки эти растворы ассоциированы вследствие образования водородных связей различного межмолекулярного характера. Таким образом условия, при которых существование отрицательной дисперсии допускается, в водном растворе β-пиколина имеются.

Оценить диаметр ассоциированного агрегата можно по формуле (3), используя экспериментально наблюдаемую отрицательную дисперсию. Наши оценки размера ассоциированного агрегата оказались порядка 116 Å, что, вообще говоря, удовлетворительно согласуется с размерами агрегатов, наблюдаемых в других подобного рода растворах другими методами. Так, например, в работе [9] на основании измерений концентрационных зависимостей спектральной интенсивности линии Релея и расчетов корреляционных функций электрического поля рассеянного света размеры кластеров в водных растворах третичного бутилового спирта и 2-бутоксиэтанола при температуре 40°C и в интервале концентраций неэлектролита от 0.02 до 0.2 молярных долей оцениваются примерно в 50 Å.

Отрицательная дисперсия скорости ультра- и гиперзвука наблюдалась ранее Зайцевым в водных растворах электролитов [10]. В [10] отрицательная дисперсия была оценена в 1.46%, и размер ассоциатов по формуле (3) составлял около 90 Å. Существование отрицательной дисперсии связывалось с сильной ассоциированностью водных растворов электролитов. Наблюдаемая нами в настоящих исследованиях картина дисперсии скорости звука в водном растворе неэлектролита достаточно сложна и неоднозначна.

Из вышеизложенного видно, что в водном растворе β-пиколина в интервале температур от 20° до 80°C наблюдается положительная дисперсия скорости ультразвука и отрицательная дисперсия скорости гиперзвука. Причем положительная дисперсия, согласно выражению (1), характеризуется тем, что чем выше частота звука, тем больше скорость звука, соответствующая этой частоте. Отрицательная дисперсия, согласно выражению (2), характеризуется тем, что с ростом частоты скорость гиперзвука уменьшается. Эти два процесса, в основе которых лежат совершенно разные механизмы дисперсии, приводят к сложной зависимости скорости от частоты. Сложность выражается прежде всего в том, что в частотной зависимости нет четкости наблюдения как положительной, так и отрицательной дисперсии. Так например, величина отрицательной дисперсии, наблюдаемой для частот $f \geq 6$ ГГц, должна была бы (согласно (3)) быть больше значения, наблюдаемого для частот $f \geq 4$ ГГц. Экспериментально наблюдается обратная картина, которую можно объяснить только одновременным действием двух механизмов дисперсии.

Действительно, если бы частотное поведение скоростей гиперзвука определялось только механизмом, приводящим к отрицательной дисперсии, то значения скоростей при $f \geq 6$ ГГц были бы меньше, чем при $f \geq 4$ ГГц. Однако существующая за счет механизма релаксации объемной вязкости положительная дисперсия увеличивает значение скорости при $f = 6$ ГГц по сравнению со скоростями при $f = 4$ ГГц.

Хотя сам эффект уменьшения скорости с частотой достаточно заметен, следует иметь в виду, что формула (3) выведена без учета поведения вязкости и теплопроводности и соответственно не учитывает дисперсии релаксационного типа. Поэтому она непосредственно не применима для количественной оценки частотной зависимости скорости.

Механизм, рассмотренный в [7], не является единственно возможным. Известно общепринятое представление о водных растворах неэлектролитов как о непрерывной сетке водородных связей. Водный раствор β-пиколина способен образовывать клатратные структуры и тем самым способствовать упрочнению структуры раствора, т.е. усилению сетки водородных связей. Об этом говорят и исследования акустического поглощения в водных растворах неэлектролитов малых и средних концентраций [11], которые привели ав-

торов [11] к выводу, что гидратированные молекулы растворенного вещества образуют клатратоподобную структуру.

Наличие молекул неэлектролита в клатратной структуре можно рассматривать как точечные дефекты, которые могут образовывать дислокационные линии в континууме сетки водородных связей со временем жизни, соответствующим времени жизни водородных связей. Распространение звука при наличии дислокаций может сопровождаться дисперсией скорости звука резонансного типа. Взаимодействие звука с этими неоднородностями осуществляется, когда частота звука близка к резонансной частоте движения дислокаций. При этом может наблюдаться как положительная, так и отрицательная дисперсия скорости [12].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Эскин В.Е., Нестеров А.Е.* Асимметрия рассеяния и развитие флуктуаций в нерасслаивающихся растворах // Докл. АН СССР. 1963. Т. 152. С. 1403–1404.
2. *Исмаилов Э., Кашаева Л.М., Лерман В.Ю., Туракулов Я., Утарова Т.М.* Распространение звука в водных растворах неэлектролитов // В сб.: Исследование физических свойств жидкостей и твердых тел. Самарканд. 1989. С. 29–32.
3. *Атаходжаев А.К., Исмаилов Э., Кашаева Л.М., Сабиров Л.М., Туракулов Я.* Распространение гиперзвука в особой точке раствора // Докл. АН УзССР. 1985. № 5. С. 30–31.
4. *Сабиров Л.М., Туркулов Я., Утарова Т.М.* О поглощении гиперзвука в особой точке раствора // Журн. эксперим. и теор. физ. 1980. Т. 79. С. 2263–2268.
5. *Мандельштам Л.И., Леонтович М.А.* К теории поглощения звука в жидкостях // Журн. эксперим. и теор. физ. 1937. Т. 7. С. 437–449.
6. *Владимирский В.В.* О влиянии межмолекулярного взаимодействия на распространение звука и молекулярное рассеяние света в жидкостях // Журн. эксперим. и теор. физ. 1939. Т. 9. С. 1226–1237.
7. *Гинзбург В.Л.* О дисперсии звука высокой частоты в жидкостях // Докл. АН СССР. 1942. Т. 36. С. 9–14.
8. *Schneider G.M.* Phase behavior and critical phenomena in fluid mixtures under pressure // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1972. V. 76. № 3/4. P. 325–331.
9. *Ito N., Fujiyama T., Udogawa Y.* A study of local structure formation in binary solutions of 2-Butoxyethanol and water by Rayleigh scattering and Ruman spectra // Bull. Chem. Soc. Jap. 1983. V. 56. № 2. P. 379–385.
10. *Зайцев Г.И.* Температурная зависимость скорости ультра- и гиперзвука в водных растворах электролитов // Акуст. журнал. 1995. Т. 41. № 2. С. 339–340.
11. *Ланшина Л.В., Дакар Г.М.* О природе низкочастотного акустического поглощения в водных растворах неэлектролитов малых и средних концентраций // Журн. физ. хим. 1996. Т. 70. № 3. С. 411–415.
12. Ультразвук. Маленькая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1968. С. 123.

Dispersion of High-Frequency Sound in an Aqueous Solution of β-Picoline

L. M. Kashaeva, L. M. Sabirov, Sh. Sidikov, T. M. Utarova, and Ya. T. Turakulov

A negative dispersion of sound velocity was observed in a diluted aqueous solution of β-picoline (0.06 mole) within a narrow range of hypersonic frequencies.