

Ю.М. СТУЛА

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
(Вул. Дворянська, 2, Одеса 65082; e-mail: stoola1994@gmail.com)

ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ ПОГЛИНАННЯ УЛЬТРАЗВУКУ ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ СПИРТІВ

УДК 539

Робота присвячена теоретичному дослідженню поглинання ультразвуку в водно-спиртових розчинах в околі їх особливих точок. Приймається, що аномальне поглинання ультразвуку відбувається внаслідок утворення нестабільних зародків нової фази. Запропоновано модель, яка описує еволюцію цих зародків з часом, а також дозволяє пояснити виникнення резонансного поглинання ультразвуку в околі особливої точки водного розчину 2-пропанол. Досліджено характер залежності інтенсивності поглинання від параметрів зародка, температури та частоти ультразвуку. Оцінено внесок звукового випромінювання зародків у ефективну зсувну в'язкість розчинів. Виконано порівняння теоретичних результатів з наявними експериментальними даними.

Ключові слова: коефіцієнт поглинання ультразвуку, максимум поглинання ультразвуку, водні розчини спиртів, функція Лагранжа–Релея, зародок нової фази, взаємодія із звуковим полем.

1. Вступ

Аналізуючи поведінку водно-спиртових розчинів при відносно низьких мольних концентраціях ($x < 0,1$) в них було виявлено аномальні властивості [1–9]. Вони спостерігаються біля так званих особливих точок розчину [1–3]. Зокрема, у водному розчині етанолу біля точки $x_p \approx 0,077$ спостерігається аномальне зростання інтенсивності молекулярного розсіяння світла [2], а також перетин концентраційних залежностей контракції за різних температур. Крім того, у роботі [3] показано, що коефіцієнт дифузії етанолу в особливій точці приймає мінімальне значення. Подібні особливості поведінки різних фізичних величин спостерігається і біля особливих точок інших водно-спиртових розчинів. Як правило, відмінності між ними проявляються у величині ефекту, що спостерігається експериментально. Необхідно відзначити, що такі відхилення можна спостерігати лише

через час порядку доби після приготування розчину [4], що зумовлено утворенням мезоскопічних мікронеоднорідностей [5, 10–12]. Зазначимо, що особливі точки розчинів проявляють себе також в ультразвукових вимірюваннях [6, 7]. Так, в роботі [7] досліджено взаємодію ультразвукової хвилі з водним розчином 2-пропанолу. Було показано, що 1) в точці $x_p \approx 0,03$ відбувається перетин кривих концентраційної залежності швидкості поздовжнього звуку за різних температур і 2) в околі цієї особливої точки криві поглинання ультразвуку мають різко виражений максимум. Для водного розчину 2-пропанолу ця обставина ілюструється на рис. 1. Тут треба зазначити, що властивості водних розчинів 1, 2-пропанолу є близькими, оскільки молекулярні конфігурації 1, 2-пропанолу відрізняються тільки положенням гідроксильної групи.

Як видно з рис. 1, максимум поглинання ультразвуку спостерігається при концентрації $x_p \approx 0,1$ і частоті ультразвуку $\omega_0 \sim 0,63 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$. Положення максимуму практично не залежить від температури

© Ю.М. СТУЛА, 2019

ISSN 0372-400X. Укр. фіз. журн. 2019. Т. 64, № 9

813

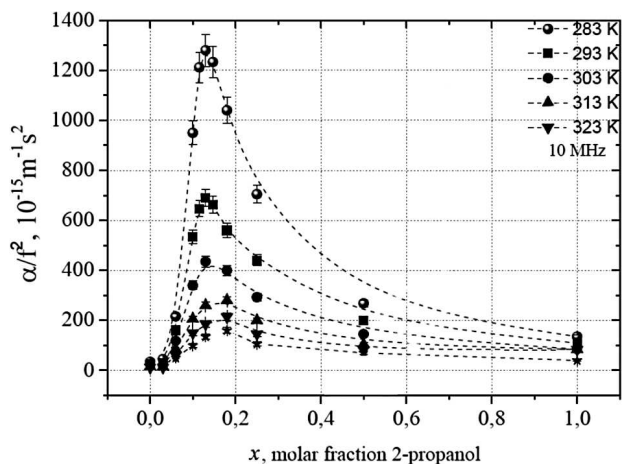


Рис. 1. Концентраційні залежності для ультразвукового поглинання при $f \sim 10$ МГц водних розчинах 2-пропанолу для різних температур згідно з [7]

ри. Зрозуміло, що природа виникнення максимуму поглинання виходить за межі класичної теорії поглинання ультразвуку, де величина ефекту є прямо пропорційною зсувній в'язкості середовища та є обернено пропорційною кубу швидкості розповсюдження звукової хвилі в середовищі: $\alpha_f \sim \frac{\eta}{C^3}$. Такий характер поведінки коефіцієнта поглинання спостерігається тільки за частот $\omega > 4 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$ [7, 13]. Поведінку коефіцієнта поглинання ультразвуку, яка наведена на рис. 1, можна представити як суму двох складових: перша складова відповідає класичному поглинанию [14, 15], а друга – додатковому резонансному поглинанию, що виникає при наближенні системи до особливої точки (див. [14, 16], а також подальший текст статті):

$$\alpha = \frac{\omega^2}{2\rho C^3} \left[\frac{4}{3}\eta + \kappa \left(\frac{1}{C_V} - \frac{1}{C_p} \right) \right] + \frac{\xi\tau\omega^2}{\tau^2(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2}, \quad (1)$$

де α – коефіцієнт поглинання звуку розчином; ω – частота коливань падаючої хвилі; ω_0 – власна частота пружних коливань в системі; C – швидкість розповсюдження звуку в середовищі; ρ – густина середовища; η – зсувна в'язкість середовища, κ – коефіцієнт теплопровідності, ξ – параметр, пов'язаний з об'ємною в'язкістю системи; τ – час релаксації (зокрема, час життя зв'язаних комплексів між молекулами води і спирту), C_V , C_p – тепло-

ємності системи при сталих значеннях об'єму і тиску відповідно. Резонансний характер додаткового внеску принципово не може бути поясненим з точки зору класичної теорії поглинання.

Дійсно, в рамках класичної релаксаційної теорії [15] додавання невеличких концентрацій алкогюлю супроводжується можливістю введення внутрішнього релаксаційного параметра, що описує утворення водно-спиртових кластерів, властивості яких змінюються з часом, і таке інше. Релаксація цього внутрішнього параметра буде призводити до додаткової частотної дисперсії всіх в'язко-пружних модулів. Але його внесок не буде визначальним.

Разом з тим, як відзначено в роботах [1–3, 8], у розчинах з концентраціями, близькими до концентрацій в особливій точці, відбувається утворення мікронеоднорідних структур, або, інакше, нестійких зародків нової фази. Зрозуміло, що вплив зародків на властивості системи не може бути врахованим за допомогою квазітермодинамічної теорії збурень, а потребує окремого дослідження.

В представленій роботі ми розглянемо модель поглинання ультразвуку на радіальних коливаннях зародків нової фази, які формуються в водно-спиртових розчинах. Згідно з цією моделлю на систему, що містить зародки метастабільної фази, падає плоска звукова хвиля, під дією якої виникають осциляції тиску, що призводять до виникнення резонансного поглинання звуку. Особливу увагу приділяємо дослідженню інтенсивності ультразвукового випромінювання в залежності від температури, концентрації при різних частотах падаючої хвилі, а також знаходженню частот коливань зародків. Цьому присвячена ця стаття.

2. Функція Лагранжа–Релея ізольованого зародка

При побудові функції Лагранжа–Релея ми виходимо з гіпотези, що поглинання ультразвуку відбувається на зародках метастабільної фази, що утворюються в водно-спиртових розчинах. Вважаємо, що зародок є пружним, а його розмір змінюється під впливом осцилюючого зовнішнього звукового поля. Середовище ззовні і всередині зародка вважається рідким з певними значеннями зсувної в'язкості. На першому кроці наша основна задача – це побудова функції Лагранжа–Релея для ізольованого зародка.

2.1. Кінетична енергія

Кінетична енергія системи зародок-розчин визначається швидкістю руху рідини поверхні зародка під час його коливання. Поле швидкостей коливань сферичної поверхні добре відомо і відповідає таким умовам: 1) на нескінченості коливання повністю затухають і 2) потенціал швидкостей повинен бути обмеженим всередині зародка [16]. Використовуючи наші позначення, отримуємо:

$$\begin{aligned} u_n(r) &= \dot{r}_s \frac{r}{r_0}, \\ u_m(r) &= \dot{r}_s \frac{r_0}{r}, \end{aligned} \quad (2)$$

де $u_n(r)$, $u_m(r)$ – швидкості руху молекул всередині зародка та в середовищі на відстані r відповідно.

Кінетична енергія є адитивною величиною і дорівнює сумі енергій всередині та ззовні зародка:

$$T = \int_{V_n} \frac{\rho_n}{2} u_n^2(r) dV + \int_{V_m} \frac{\rho_m}{2} u_m^2(r) dV. \quad (3)$$

Підставляючи значення швидкостей з (2) в (3), отримуємо:

$$T = 2\pi \left(\frac{\rho_n}{3} + \rho_m \right) r_0^3 \delta r^2. \quad (4)$$

2.2. Потенціальна енергія

Потенціальна енергія системи є сумою двох складових, одна з яких описує вплив поверхневого натягу зародка σ , а друга пружну реакцію системи, що відповідає радіальним коливанням:

$$U = U_\sigma + U_{el}.$$

Перша складова згідно з [9, 17] дорівнює:

$$U_\sigma = 4\pi\sigma\delta r^2 + \frac{1}{2}\sigma \sum_{mn} (n-1)(n+2)|\lambda_{mn}|^2, \quad (5)$$

де λ_{mn} – узагальнені координати, які визначають зміну радіуса зародку в залежності від кута: $\delta r(\theta, \alpha) = \sum_{mn} \lambda_{mn} Y_{mn}(\theta, \alpha)$, $Y_{mn}(\theta, \alpha)$ – сферичні функції. Підсумовування у формулі (5) виконується починаючи з $n \geq 2$.

Пружну потенціальну енергію зародку визначаємо, як приріст енергії Гіббса для системи з зародком нової фази.

$$U_{el} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \Big|_0 \delta V^2 + \dots, \quad (6)$$

де $F = F_n + F_m$, F_n та F_m – вільні енергії зародку та середовища відповідно, $\delta V = 4\pi r_0^2 \delta r$ – зміна об'єму зародка.

Приріст об'єму зародка супроводжується зменшенням об'єму навколишнього середовища: $\delta V_n = -\delta V_m$. Використовуючи термодинамічні тотожності, неважко знайти, що:

$$U_{el} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{V_n} \frac{1}{\beta_T^{(n)}} - \frac{1}{V_m} \frac{1}{\beta_T^{(m)}} \right) \delta V_n^2 + \dots$$

Враховуючи додатково, що ізотермічна стисливість є пов'язаною з ізотермічною швидкістю звуку співвідношенням: $\beta_T = \frac{1}{\rho c_T^2}$, остаточно для потенціальної енергії знаходимо вираз:

$$U_{el} \approx 6\pi r_0 \left(\rho_n c_T^{(n)2} - \rho_m c_T^{(m)2} \right) \delta r^2. \quad (7)$$

2.3. Взаємодія зародка із зовнішнім звуковим полем падаючої хвилі

Розглянемо випадок, коли на зародок падає плоска звукова хвиля. Зміна тиску у цій хвилі описується виразом:

$$\delta p(r, t) = \delta p_0 e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (8)$$

де значення δp_0 визначається потужністю генератора звукових коливань.

Для подальших розрахунків будемо використовувати розклад плоскої хвилі за сферичними функціями:

$$e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) P_l(\cos\theta) j_l(kr), \quad (9)$$

де $P_l(\cos\theta)$ позначають поліноми Лежандра, $j_l(kr)$ – сферичні функції Бесселя [18]. Перші члени асимптотичного розкладу радіальної складової тиску звукової хвилі на поверхню зародка при $kr_0 \gg 1$ і $kr_0 \ll 1$ згідно з [18] дорівнюють:

$$\begin{aligned} \delta p(r_0, t) &= \delta p_0 (1 + ikr_0 \cos\theta + \dots), \\ kr_0 &\ll 1, \\ \delta p(r_0, t) &= -i\delta p_0 \frac{e^{ikr_0}}{kr_0} (1 + 3\cos\theta + \dots), \\ kr_0 &\gg 1. \end{aligned} \quad (10)$$

Енергія взаємодії зародка із полем зовнішньої звукової хвилі визначається мінімальною роботою

($R_{\min} = \delta p \delta V$, [19]), яка потрібна для зміни радіуса зародка r_0 на величину δr :

$$U_{\text{int}} = -4\pi r_0^2 \delta p(r_0, t) \delta r. \quad (11)$$

Зазначимо, що в експериментах [7] використовується ультразвукове випромінювання, частота якого змінюється в межах 10–2500 МГц. Цим значенням частоти відповідають значення хвильового вектора ($k = \frac{\omega}{C}$), що належать до інтервалу $3 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1} < k < 8 \text{ см}^{-1}$. Значення характерного розміру зародка знаходяться із оцінок розміру мікронеоднорідностей і згідно з роботами [1, 4, 8] має порядок $r_0 \sim 10^{-6} - 10^{-4} \text{ см}$, з чого випливає, що добуток kr_0 змінюється в межах $kr_0 \sim 3 \cdot 10^{-6} - 8 \cdot 10^{-4}$.

2.4. Дисипативна функція

Дисипативні сили визначаються силами в'язкого тертя, яке виникає внаслідок руху рідини, викликаного коливаннями, а також внаслідок втрат енергії, що відбуваються за рахунок випромінювання звуку на нескінченність.

Внесок першого типу до дисипативної функції R визначається сумою двох складових, одна з яких, R_1 відповідає зародку, а друга, R_2 – середовищу, що його оточує. Кожна з цих складових визначається однотипними рівняннями:

$$R_i = \frac{\eta_i}{2} \int_{V_i} \left(\frac{\partial u_n^{(i)}}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k^{(i)}}{\partial x_n} - \frac{2}{3} \delta_{nk} \frac{\partial u_l^{(i)}}{\partial x_l} \right)^2 dV, \quad (12)$$

$i = 1, 2.$

Враховуючи тільки радіальні складові швидкості, для R_i знаходимо:

$$R_i = 8\pi \eta_i r_0^2 \left(\frac{\partial}{\partial r} u_i^2 \right) \Big|_{r=r_0}, \quad i = 1, 2. \quad (13)$$

Окрім сил в'язкого тертя, дисипація енергії в середовищі буде також відбуватись за рахунок втрат енергії через розповсюдження звукових хвиль, створених коливаннями поверхні зародка, до нескінченності.

Потік енергії звукової хвилі через віддалену від зародка сферичну поверхню визначається співвідношенням:

$$J_E = \oint_s \varepsilon C_T^{(m)} dS \Rightarrow 2\pi \delta p_0^2 \frac{1}{\rho C_T^{(m)}} \frac{1}{k^2}, \quad (14)$$

де $\varepsilon = \frac{\beta_T^{(m)} \delta p_0^2}{2}$ – середнє за періодом значення густини енергії звукової хвилі. За означенням, ефективна в'язкість середовища, що зумовлена втратами звукової енергії, визначається співвідношенням:

$$J_E \approx R_{\text{us}}, \quad (15)$$

де R_{us} має той самий вигляд, що і втрати енергії за рахунок зсувної в'язкості звичного походження (див. (13)):

$$R_{\text{us}} = 8\pi \eta_{\text{us}} r_0^2 \left(\frac{\partial}{\partial r} u_2^2 \right) \Big|_{r=r_0}.$$

У такий спосіб знаходимо:

$$\eta_{\text{us}} = \frac{C_T^{(m)} \delta p_0^2}{2r_0 \omega^4 \rho_n \delta r_0^2}. \quad (16)$$

Остаточно дисипативна функція R набуває вигляду

$$R = 8\pi (\eta_n + \eta_m + \eta_{\text{us}}) r_0 \delta \dot{r}^2. \quad (17)$$

В роботі [7] значеннями швидкості розповсюдження звукової хвилі у розчині 2-пропанол $C_T^{(m)2} \approx 10^5 \text{ см/с}$. Як зазначалось вище, характерний розмір зародка дорівнює $r_0 \sim 10^{-6} - 10^{-4} \text{ см}$. Оскільки густина води $\rho_w = 1 \text{ г/см}^3$ та густина спирту $\rho_{\text{al}} \approx 0,7 \text{ г/см}^3$, то густина зародка матиме порядок $\rho_n \approx 1 \text{ г/см}^3$. В роботі [7] максимум поглинання ультразвуку спостерігається в частотних межах $\omega \sim (200 - 400) \text{ МГц}$. Для оцінки відношення δp_0^2 скористаємось тим фактом, що під час проведення експерименту в роботі [7] потужність ультразвукової хвилі повинна була не перевищувати $N_{\text{exp}} < 0,3 \text{ Вт/см}^2$ для усунення явища кавітації, що відповідає тиску $\delta p < 0,1 \text{ атм}$. Враховуючи усі значення додаткова в'язкість має порядок: $\eta_{\text{us}} \leq 10^{-3} \text{ г/см} \cdot \text{с}$.

3. Часова еволюція зародка

У попередньому розділі були встановлені складові функції Лагранжа і дисипативної функції Релея для системи середовище–зародок:

$$L(\delta r, \delta \dot{r}, t) = \frac{2\pi}{3} r_0^3 (\rho_n + 3\rho_m) \delta \dot{r}^2 - 6\pi r_0, \quad (18)$$

$$\left(\rho_n m_T^{(n)2} \rho_m m_T^{(m)2} \right) \delta r^2 + 4\pi \sigma \delta r^2 + 4\pi r_0^2 \delta P \delta r,$$

$$R(\delta r, \delta \dot{r}, t) = 8\pi (\eta_n + \eta_m + \eta_{us}) r_0 \delta \dot{r}^2. \quad (19)$$

Рівняння руху Лагранжа–Релея для системи з дисипацією енергії в загальному випадку мають вигляд:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \delta \dot{r}} - \frac{\partial L}{\partial \delta r} = - \frac{\partial R}{\partial \delta \dot{r}} \quad (20)$$

і приводять до лінійного диференціального рівняння, яке описує коливання зародка в зовнішньому полі:

$$\delta \ddot{r} + 2\gamma \delta \dot{r} + \omega_0^2 \delta r = f e^{i\omega t}, \quad (21)$$

де $f = \frac{3\delta p_0}{r_0(\rho_n + 3\rho_m)}$ – амплітуда зовнішньої сили,

$$\omega_0^2 = \frac{9r_0 (\rho_n C_T^{(m)2} - \rho_m C_T^{(n)2}) + 6\sigma}{r_0^3 (\rho_n + 3\rho_m)} \quad (22)$$

– власна частота коливань розміру зародка,

$$\gamma = \frac{6(\eta_n + \eta_m + \eta_{us})}{r_0^2 (\rho_n + 3\rho_m)}$$

– коефіцієнт їх затухання.

Розв'язок рівняння (21) є відомим і має вигляд [19]:

$$\delta r(t) = \delta r_0(t) + \delta r_f(t), \quad (23)$$

де $\delta r_0(t)$ – складова, що відповідає вільним коливанням розміру зародка, $\delta r_f(t)$ – складова вимушених коливань. Незавжди переконались, що $\delta r_f(t)$ дорівнює:

$$\delta r_f(t) = f (a \cos \omega t + b \sin \omega t), \quad (24)$$

де

$$a = \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\gamma^2 \omega^2} \quad \text{і} \quad b = \frac{2\gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\gamma^2 \omega^2}.$$

Інтенсивність поглинання енергії (тобто поглинання енергії за період коливань) визначається виразом:

$$I_{\text{погл}} = \int \langle \delta \dot{r}_f f \cos \omega t \rangle dt$$

і дорівнює:

$$I_{\text{погл}} = \frac{16\pi^2 r_0^4 f^2}{2} \frac{\gamma \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\gamma^2 \omega^2}. \quad (25)$$

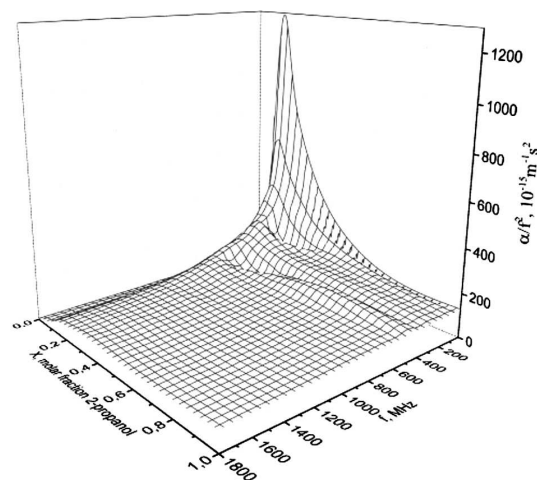


Рис. 2. Поверхня коефіцієнта поглинання звуку як функція частоти та концентрації водного розчину спирту 2-пропанол при температурі $T = 293$ К згідно з [7]

Як бачимо, поглинання енергії має резонансний характер і поблизу резонансної частоти набуває вигляду:

$$I_{\text{погл}} = 4\pi^2 r_0^4 \frac{f^2 \gamma}{\varepsilon^2 + \gamma^2}, \quad (26)$$

де $\varepsilon = \omega_0 - \omega$.

4. Залежність коефіцієнта поглинання ультразвуку від частоти, температури та концентрації

В цьому підрозділі розглянемо можливість самоузгодженого відтворення експериментальних залежностей коефіцієнта поглинання ультразвуку, який розглядається як функція частоти та концентрації на рис. 2 при температурі $T = 293$ К та на рис. 3 при температурі $T = 343$ К. З рис. 2 випливає, що максимум аномального поглинання ультразвуку за температури $T = 293$ К спостерігається за частоти $f_1 = 10$ МГц, немономонно зростаючи зі зменшенням концентрації (рис. 2): максимум поглинання спостерігається за концентрації $x \sim 0,13$, яка є дещо більшою за концентрацію особливої точки [1–9]. Тут треба зробити зауваження, що інші джерела дають дещо різні значення концентрації в особливій точці: так молекулярне розсіяння світла [2] та поведінка кривих контракції за різних температур згідно з [4] дають значення $x_p \sim 0,06$. Важливе значення для коректної іден-

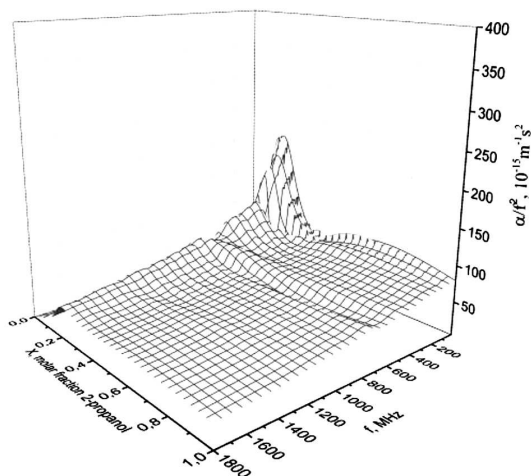


Рис. 3. Поверхня коефіцієнта поглинання звуку як функція частоти та концентрації водного розчину спирту 2-пропанол при температурі $T = 343$ К згідно з [7]

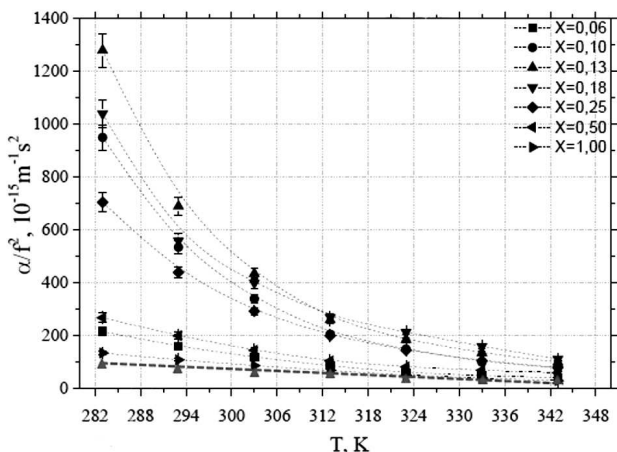


Рис. 4. Температурна залежність коефіцієнта поглинання ультразвуку на частоті $f = 10$ МГц для 2-пропанолу: суцільна лінія відповідає розрахунку за формулою (27) для концентрації розчину $x \sim 0,13$ та значеннях параметрів, що відзначається формулами (28), пунктирні криві і точки відповідають експериментальним даним з роботи [7]. Експериментальні значення сталих параметрів взяті з довідника [20]

тифікації фізичної природи аномального поглинання має значення величини α/f^2 . З експериментальних даних випливає, що

$$\alpha/f^2 (0,25 < x < 1) \sim 200,$$

в той час як за менших концентрацій величина поглинання є на порядок більшою:

$$700 < \alpha/f^2 (0,06 < x < 0,18) < 1300.$$

Характер поглинання за частоти генератора випромінювання: $f_2 = 1800$ МГц та температури $T = 343$ К має зовсім інший тип поведінки (рис. 3): криві поглинання як функції температури монотонно спадають. Треба зазначити, що характерні значення коефіцієнта поглинання (α/f^2), в залежності від концентрації змінюються в межах $25 < \alpha/f^2 < 95$. Неважко переконатись, що такі значення відповідають класичному закону поглинання ультразвуку [15]:

$$\alpha/f^2 = \frac{4\pi^2}{\rho C^3} \left[\frac{4}{3} \eta + \kappa \left(\frac{1}{C_V} - \frac{1}{C_p} \right) \right]. \quad (27)$$

Для застосування цієї формули необхідно змоделювати поведінку всіх параметрів, що входять до формули (27). Ми будемо використовувати найпростіші апроксимаційні формули:

$$\eta = (1 - x) \eta_w + x \eta_a,$$

$$\kappa = (1 - x) \kappa_w + x \kappa_a,$$

$$\frac{1}{C_V} - \frac{1}{C_p} = \frac{1}{(1 - x) C_V^{(w)} + x C_V^{(a)}} - \frac{1}{(1 - x) C_p^{(w)} + x C_p^{(a)} + k_B}, \quad (28)$$

$C_V^{(w)}$, $C_V^{(a)}$ – теплоємності води та алкоголю при сталому об'ємові. Значення швидкості звуку за різних концентрацій взяті з роботи [7].

Величина класичного внеску за високих частот при концентрації $x \sim 0,13$ наведена на рис. 4. Як бачимо, спостерігається цілком задовільне узгодження експериментальної температурної залежності з розрахованою за формулою (27). Така ж узгодженість спостерігається для всіх інших концентрацій розчину.

Оцінимо також величину класичного внеску за низьких частот. Результат порівняння для тієї самої концентрації розчину наведено на рис. 5.

Тут, як бачимо, класичне поглинання дає тільки невеличку частку (5–15)% від загального поглинання ультразвуку. Таким чином, майже все поглинання має аномальних характер.

Для відтворення поведінки аномального поглинання ультразвуку будемо користуватись формулами (25) та (26), приймаючи, що власна частота $\omega_0(x, t)$ системи в прийнятному наближенні дорівнює:

$$\omega_0 \sim 0,63 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}. \quad (29)$$

Залежність ω_0 від концентрації і температури є слабкою і тому ми будемо нехтувати нею.

Записуючи інтенсивність аномального поглинання ультразвуку у вигляді:

$$I(\omega) = H_0 \frac{1/\tau}{(\omega - \omega_0)^2 + 1/\tau^2}, \quad (30)$$

де τ має зміст часу життя зародка. Для знаходження часу життя зародка τ як функції температури за фіксованої концентрації скористаємось експериментальними даними роботи [7], вважаючи, що частота випромінювання дорівнює ω_0 (згідно [7] ω_0 в цьому випадку дорівнює частоті генератора). В цьому випадку

$$I(\omega_0) = H_0 \tau. \quad (31)$$

Неважко переконатись, що температурна залежність часу релаксації τ описується формулою:

$$\tau = \frac{\tau_0}{t^2 + t_0^2}, \quad (32)$$

де $t = \frac{T-T_0}{T_0}$ і $T_0 = 282$ К, що відповідає крайній лівій точці графіка на рис. 5. Ступінь узгодженості температурних залежностей коефіцієнта поглинання ультразвуку з роботи [7] та тих, що були розраховані за формулою (31) є цілком задовільною (див. рис. 6).

Така залежність є виправданою тим, що максимум інтенсивності поглинання задається формулою (31), а в його околі інтенсивність поглинання потрібно розкласти у ряд за парними степенями температури. Значення основних параметрів знаходиться з підгонки до експериментальних даних і дорівнюють:

$$\tau_0 \sim 10^{-7} \text{ с}, \quad t_0 \sim 0,039, \quad H_0 \sim 0,7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} \text{ с}^{-3}. \quad (33)$$

Значення часу релаксації поблизу особливої точки, тобто при $x \sim 0,13$ і $T = 282$ К, дорівнює $\tau \sim 5 \cdot 10^{-7}$ с (на жаль точне положення особливої точки, а також поведінка поглинання інтенсивності ультразвуку в її околі невідомі).

Концентраційна залежність τ_0 наведена на рис. 7. На графіку добре видно, що залежність t_0 від концентрації є слабкою.

Скористаємось оцінкою (29) для власної частоти коливаний зародка для оцінки його характерного

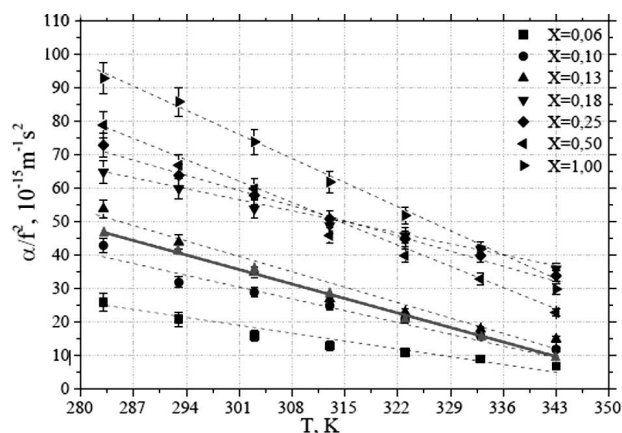


Рис. 5. Температурна залежність коефіцієнта поглинання ультразвуку на частоті $f = 1800$ МГц для 2-пропанолу: суцільна лінія відповідає розрахунку за формулою (27) для концентрації розчину $x \sim 0,13$ та значеннях параметрів, що відзначається формулами (28), пунктирні криві і точки відповідають експериментальним даним з роботи [7]. Експериментальні значення сталих параметрів взяті з довідника [20]

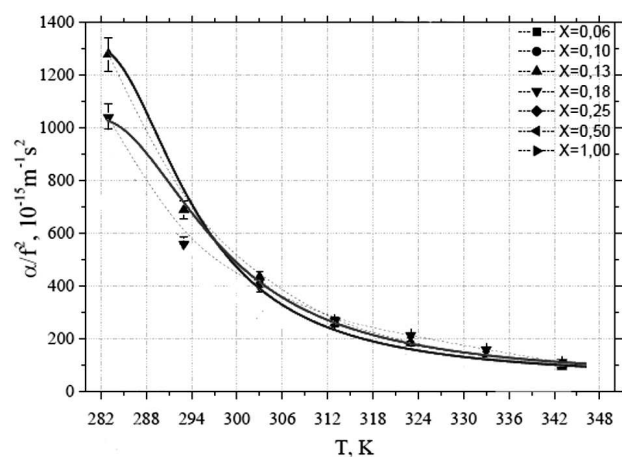


Рис. 6. Температурна залежність коефіцієнта поглинання ультразвуку на частоті $f = 10$ МГц для 2-пропанолу: суцільна лінія відповідає розрахунку за формулою (31), пунктирні криві і точки відповідають експериментальним даним з роботи [7]. Експериментальні значення взяті з довідника [20]

розміру r_0 . Спираючись на вираз (23) і нехтуючи впливом поверхневого натягу, ми отримуємо, що

$$r_0 = 3 \sqrt{\frac{(\rho_n C_T^{(m)})^2 - \rho_m C_T^{(n)2}}{(\rho_n + 3\rho_m) \omega_0^2}},$$

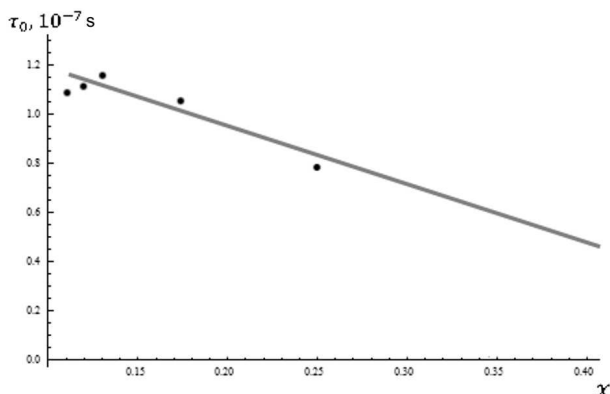


Рис. 7. Концентраційна залежність мінімального значення часу релаксації

і набуває такого значення

$$r_0 \sim 0,7 \cdot 10^{-4} \text{ см.} \quad (34)$$

Порівняємо це значення розміру r_0 зародка з тим, що можна знайти з оцінки часу релаксації:

$$r_0 = \sqrt{\frac{6\tau(\eta_n + \eta_m + \eta_{us})}{(\rho_n + 3\rho_m)}}. \quad (35)$$

Використовуючи значення τ_0 і $\tau = \frac{\tau_0}{t_0^2}$ для r_0 знаходимо оцінку:

$$r_0 \sim 4 \cdot 10^{-4} \text{ см,} \quad (36)$$

яка цілком задовільно узгоджується з оцінкою (34).

Остаточо, залежність інтенсивності поглинання ультразвуку від концентрації та частоти має вигляд

$$I = \frac{I_0}{1 + (\omega - \omega_0)^2 \tau^2 + \zeta^2 (x - x_0)^2}. \quad (37)$$

5. Висновки

В роботі досліджується аномальне поглинання ультразвуку у водному розчині пропілового спирту поблизу його особливої точки. Основна ідея запропонованого нами підходу полягає в тому, що аномальне поглинання ультразвуку викликається його взаємодією з пружними радіальними коливаннями зародків, що утворюються в системі. Внаслідок цього, характер релаксації в системі суттєво уповільнюється: замість часу релаксації $\tau \sim (10^{-12} - 10^{-10})$ с, характерного для типово молекулярних процесів, ми маємо справу з $\tau \sim (10^{-7} - 10^{-6})$ с. Відповідні розміри зародків, як показано

вище, знаходяться в межах $r_0 \sim (0,7-4) \cdot 10^{-4}$ см, що узгоджується з довжиною хвилі світла $\lambda \sim 10^{-4}$ см, яке було використано в роботах [2, 4].

В роботі побудовано температурні залежності коефіцієнта поглинання ультразвуку за фіксованої частоти та за різних концентрацій. Було показано, що на відносно малих частотах ($f \sim 10$ МГц) та за концентрацій, близьких до концентрації системи в особливій точці ($x \sim 0,13$), відбувається цілком задовільне відтворення експериментальних залежностей. Цей факт вказує на те, що припущення про утворення в системі зародків нової фази є достатньо обгрунтованим. Зрозуміло, що для більш точного опису усіх експериментальних залежностей необхідно використовувати більш обгрунтовані значення характеристик середовища всередині зародка у порівнянні з (28), які відповідають уявленням про ідеальний розчин. Певне поглиблення вимагається також і від експериментальних досліджень, що є важливим, зокрема, для з'ясування причин, чому максимум поглинання ультразвуку спостерігається за концентрації, дещо відмінної від концентрації системи в її особливій точці. Ці, а також інші питання ми будемо намагатись розв'язати у наступних роботах.

Автор висловлює подяку д.ф.-м.н., проф. М.П. Маломужу за детальне обговорення результатів роботи та корисні поради, а також д.ф.-м.н., проф. В.Я. Гоцульському за численні консультації стосовно ультразвукових досліджень у водних розчинах спиртів. Мені також дуже приємно подякувати академіку Леоніду Булавину за підтримку роботи і за зроблені зауваження.

1. Л.А. Булавин, В.Я. Гоцульский, Н.П. Маломуж, В.Е. Чечко. Релаксационные и равновесные свойства разбавленных водных растворов спиртов. *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* **4**, 851 (2016).
2. Л.А. Булавин, В.Я. Гоцульский, В.Е. Чечко. Розсіяння світла водними розчинами спиртів поблизу їх особливих точок. *УФЖ* **59**, 882 (2014).
3. L.A. Bulavin, T.V. Lokotosh, N.P. Malomuzh. Role of the collective self-diffusion in water and other liquids. *J. Mol. Liq.* **137**, 1 (2007).
4. В.Я. Гоцульський, В.Е. Чечко, Ю.А. Мельнік. Природа розсіяння світла водними розчинами спиртів в околі їх особливих точок. *УФЖ* **60**, 782 (2015).
5. М.А. Анисимов, В.С. Есипов, В.М. Запрудский. Аномалия теплоемкости и структурный фазовый переход ти-

- па упорядочення в водному розстворі третичного спирта. *ЖСХ* **18**, 835 (1977).
6. Л.В. Ланшина, А.Л. Собиров. Скорость ультразвука и адиабатическая сжимаемость разбавленных водных растворов этилендиамина. *Вестн. МГУ. Серия 2* **30**, 210 (1989).
 7. L.A. Bulavin, A.V. Chalyi, O.I. Bilous. Anomalous propagation and scattering of ultrasound in 2-propanol water solution near its singular point. *J. Mol. Liq.* **235**, 24 (2017).
 8. V.E. Chechko, T.V. Lokotosh, N.P. Malomuzh, V.G. Zarembo, V.Ya. Gotsul'skii. Clusterization and anomalies of fluctuations in water-alcohol solutions of low concentrations. *J. Phys. Stud.* **7**, 175 (2003).
 9. Ю.М. Стула. Фізична природа релаксації водно-спиртових розчинів. *УФЖ* **63**, 138 (2018).
 10. D. Subramanian, M. Anisimov. Resolving the mystery of aqueous solutions of tertiary butyl alcohol. *J. Phys. Chem.* **155**, 9179 (2011).
 11. D. Subramanian, C. Boughter, J. Klauda, M. Anisimov. Mesoscale inhomogeneities in aqueous solutions of small amphiphilic molecules, *Faraday Discuss.* **167**, 217 (2013).
 12. J. Leys, D. Subramanian, E. Rodezno, A. Anisimov. Mesoscale phenomena in solutions of 3-methylpyridine, heavy water, and an antagonistic salt. *Soft Matter* **9**, 9326 (2013).
 13. L.A. Bulavin, O.I. Bilous, V.E. Chechko, V.Ya. Gotsul'skii. Physical properties of aqueous solutions of alcohols near its peculiar point. In *The 19th Small Triangle Meeting on Theoretical Physics* (Medzilaboece, 2017).
 14. Л.Д. Ландау, Є.М. Лифшиц. *Теоретическая физика, Т.6 Гидродинамика* (Наука, 1986).
 15. И.Г. Михайлов, В.А. Соловьев, Ю.П. Сырников. *Основы молекулярной акустики* (Наука, 1964).
 16. Л.Д. Ландау, Є.М. Лифшиц. *Теоретическая физика, Т.1 Механика* (Наука, 1972).
 17. А. Мессиа. *Квантовая механика. Т.1* (Наука, 1972).
 18. А.Г. Свешников, А.Н. Боголюбов, В.В. Кравцов. *Лекции по математической физике: Учеб. пособие* (Изд-во МГУ, 1993).
 19. Л.Д. Ландау, Є.М. Лифшиц. *Теоретическая физика, Т.5 Статистическая физика. Часть 1* (Наука, 1976).
 20. И.К. Кикоин. *Таблицы физических величин* (Атомиздат, 1976).

Одержано 27.03.19

Yu. Stula

THEORETICAL ANALYSIS
OF THE INTENSITY OF ULTRASOUND
ABSORPTION IN AQUEOUS ALCOHOLIC SOLUTIONS

S u m m a r y

Ultrasound absorption in aqueous alcoholic solutions has been studied in the vicinity of their singular points. The abnormal ultrasound absorption is assumed to occur due to the formation of unstable nuclei of a new phase. A model for the time evolution of those nuclei is proposed. The model makes it possible to explain the emergence of the resonance ultrasound absorption in the vicinity of the singular point of the 2-propanol solution. The dependences of the absorption intensity on the nucleus parameters, temperature, and ultrasound frequency are analyzed. A contribution of the ultrasound radiation from the nuclei to the effective shear viscosity of the solutions is estimated. The results of theoretical calculations are compared with available experimental data.