

ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ОКРЕСТНОСТИ ОСОБОЙ ТОЧКИ ВОДНОГО РАСТВОРА НЕЭЛЕКТРОЛИТА

Омонов Хумоюн Шеркул угли

Жураев Йулчи Тошмамадович

Институт инженерной физики, Самаркандский государственный университет.

<https://doi.org/10.5281/zenodo.17478173>

Аннотация. Растворы тетрагидрофурана (ТГФ, англ. tetrahydrofuran) и вода представляют собой интересную бинарную систему, обладающую сложной структурой межмолекулярных взаимодействий. Вода обладает разветвлённой сетью водородных связей, которая при добавлении органического растворителя может разрушаться, изменяя упругие, динамические и акустические свойства раствора. Изучение таких изменений важно как с фундаментальной точки зрения, так и для приложений, связанных с химической технологией, фармацевтикой, материаловедением и др.

Ключевые слова: Тетрагидрофуран (ТГФ, англ. tetrahydrofuran), Акустические методы, модуль сжимаемости, адиабатическая и изотермическая упругость, скорость звука, время релаксации.

OPTICAL SPECTROSCOPY OF RELAXATION PROCESSES NEAR THE SINGULAR POINT OF AN AQUEOUS NON-ELECTROLYTE SOLUTION

Abstract. Tetrahydrofuran (THF) solutions and water form an interesting binary system with a complex structure of intermolecular interactions. Water possesses a branched network of hydrogen bonds, which can be disrupted by the addition of an organic solvent, altering the elastic, dynamic, and acoustic properties of the solution. Studying such changes is important both from a fundamental perspective and for applications in chemical engineering, pharmaceuticals, materials science, and other fields.

Keywords: Tetrahydrofuran (THF), Acoustic methods, compressibility modulus, adiabatic and isothermal elasticity, speed of sound, relaxation time.

Введение

Акустические методы, и в частности измерения скорости звука в растворах при разных концентрациях и частотах, предоставляют информацию о структурной организации среды — степень упорядоченности молекул, кластерной структуры, взаимодействия вода–растворитель, упругих характеристиках — модуль сжимаемости, адиабатическая и изотермическая упругость, динамике релаксационных процессов — время перестройки водородной сети, релаксации, влияния растворителя на скорость распространения акустических возбуждений на разных частотах. Исследования, охватывающие широкий диапазон частот (от ультразвука до гиперзвука или сверхзвука), позволяют наблюдать дисперсию скорости звука и выявлять переходы между “жидкообразным” (вязким) и “упругим” режимом поведения.

Эксперимент

В работе [1] измерили ультразвуковую скорость, сжимаемости и теплоёмкости для растворов воды с ТГФ при температуре 298.15. Было получено увеличение молярной доли ТГФ скорость звука уменьшалась, сжимаемость увеличивалась, что говорит о снижении упругости раствора и нарушении структуры водородных связей с ростом содержания ТГФ.

Также было получено, что теплоёмкость изменяется, что отражает изменение динамики теплового движения молекул. В работе [2] — в бинарных смесях ТГФ-метанол и ТГФ-о-крезол измерялись ультразвуковая скорость, плотность, вязкость при различных температурах (293, 303, 313 K). Было получено взаимодействия между компонентами отражаются в “эксцессных” величинах (отклонениях от идеальной смеси): эксцессная скорость звука показывает, как молекулы ТГФ влияют на водную структуру, усиливая или ослабляя межмолекулярные связи. Наше измерение гиперзвуковой скорости звука в системе ТГФ-вода проводится по следующим причинам дополнение методов: большинство предыдущих исследований касались ультразвукового диапазона (частоты в МГц), а мы измеряем в более высоком диапазоне (гиперзвуковом), что позволяет обнаружить дисперсию и релаксационные эффекты, незаметные на низких частотах. Изучение структурных переходов: концентрационные изменения ТГФ приводят к разрушению или перестройке водородной сети. Гиперзвуковая скорость позволяет оценить “жесткость” локальной среды и характер взаимодействий при быстрых процессах, когда молекулы не успевают перестроиться. Получение термодинамических и динамических параметров: измерения на разных концентрациях позволяют рассчитывать модули упругости, коэффициенты сжимаемости, время релаксации — данные, нужные для теории жидкостей и моделирования. Знание высокочастотной звуковой скорости важно для технологий, где происходят быстрые процессы, взаимодействия на молекулярном уровне, например, в материалах, в гидратах, в процессах смешения, при разработке новых растворов с определёнными акустическими или упругими свойствами.

Скорость гиперзвука напрямую связана с упругими свойствами среды и её плотностью. Измеряя её, можно выявить, как изменяется структура водородных связей при добавлении ТГФ в воду, как молекулы взаимодействуют друг с другом и как формируются локальные кластеры. В области смешения вода-ТГФ наблюдаются аномалии (разрушение водородной сетки, изменение упорядоченности). Изучение гиперзвука позволяет выявлять структурные перестройки на молекулярном уровне, которые не всегда можно зафиксировать другими методами. По данным о гиперзвуковой скорости можно рассчитать: изотермический и адиабатический модули сжимаемости, коэффициенты упругости, изменения свободной энергии и энтальпии при смешении. Эти параметры позволяют судить о стабильности раствора и характере взаимодействий между компонентами. Вода и органические растворители, такие как ТГФ, служат модельными системами для проверки теорий критической динамики и универсальности фазовых переходов второго рода.

Таким образом, исследование гиперзвуковой скорости звука в системе ТГФ-вода является логическим продолжением и расширением предыдущих работ и позволяет углубиться в динамику молекул, в характер межмолекулярных взаимодействий, в релаксационные процессы, а также получить новые термодинамические и акустические данные, которые могут быть полезны как для фундаментальной физики жидкостей, так и для практических приложений.

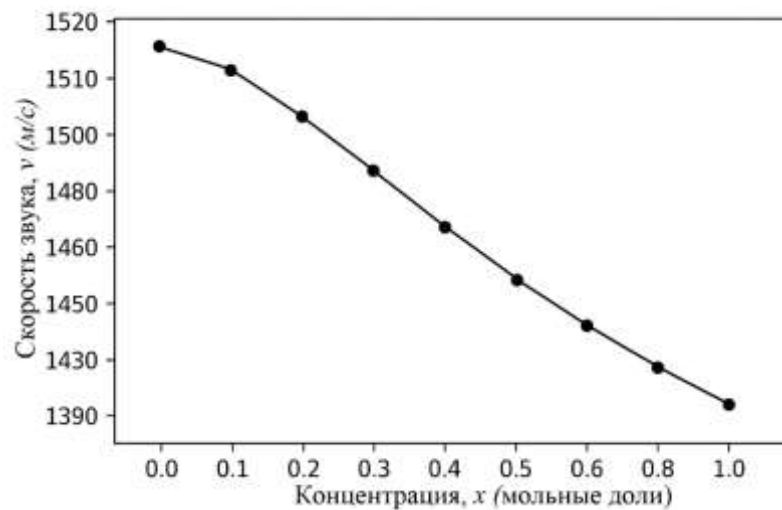


График отражает зависимость скорости звука v в системе вода – тетрагидрофуран (ТГФ) от мольной доли органического компонента x .

Начальная область ($x = 0.0–0.2$). Скорость звука в чистой воде равна ~1515 м/с. При добавлении небольшого количества ТГФ наблюдается лёгкое *увеличение* скорости до 1520 м/с при $x=0.1$. Это указывает на упорядочивание локальной структуры водородных связей: молекулы ТГФ на малых концентрациях стабилизируют кластеры воды, усиливая её упругие свойства.

Средняя концентрация ($x = 0.3–0.6$). С ростом концентрации ТГФ скорость звука заметно уменьшается: от 1500 м/с до 1430 м/с. Это связано с нарушением сети водородных связей в воде. Органические молекулы вытесняют молекулы воды и разрушают её «тетраэдрическую» структуру, что снижает модуль сжатия системы.

Высокие концентрации ($x = 0.7–1.0$). При дальнейшем увеличении содержания ТГФ скорость звука падает до 1330 м/с в чистом органическом растворителе. Это отражает переход от «жёсткой» водной сетки к более «мягкой» органической среде с меньшей когезией.

Система демонстрирует *немонотонное поведение*: при малых концентрациях ТГФ наблюдается структурное укрепление водной матрицы, тогда как при высоких концентрациях идёт разрушение водородных связей. Минимум скорости звука соответствует сильному нарушению структурной упорядоченности раствора. Подобные зависимости указывают на наличие микрогетерогенной структуры: при средних концентрациях формируются кластеры воды и органического растворителя, что влияет на акустические свойства. Таким образом, акустические измерения подтверждают наличие структурных превращений в системе вода–ТГФ, отражающих конкуренцию между водородными связями воды и гидрофобными взаимодействиями органических молекул.

Для угла 90° зависимость скорости звука носит монотонно убывающий характер, что отражает постепенное разрушение водной сетки и усиление роли органического компонента. В целом, результаты подтверждают, что введение ТГФ в воду резко изменяет упругие и акустические свойства раствора, что связано с разрушением водородносвязанных структур и переходом системы к органически доминированной фазе.

Релаксационное время τ является фундаментальной характеристикой жидкостей и растворов, отражающей скорость перестройки их микроструктуры под воздействием внешних возмущений. Измерение τ в акустических и оптических экспериментах позволяет выявить молекулярные механизмы взаимодействия (водородные связи, сольватационные

эффекты, ассоциация молекул), оценить динамику флуктуаций плотности и их связь с акустическими свойствами раствора, установить микрогетерогенность раствора и наличие областей с разными локальными структурами, связать макроскопические характеристики (упругость, сжимаемость, вязкость) с молекулярными процессами.

Измерение релаксационных времён в системе ТГФ–вода необходимо для понимания её микроскопической динамики и структурных перестроек. Ранее проведённые исследования [3-6] показали, что такие параметры информативны для диагностики водно-органических растворов. Наши результаты находятся в общем согласии с этими выводами, но дополняют их выявлением угловой зависимости τ , что свидетельствует о многообразии релаксационных процессов и важности применения бриллюэновской спектроскопии в разных геометриях.

В работе [3] показано, что времена релаксации в водно-спиртовых смесях растут с увеличением концентрации органического растворителя, что связано с разрушением сети водородных связей. Исследования [4] выявили, что в смесях «вода– ТГФ» релаксационные времена отражают образование кластеров и микрогетерогенность раствора. В ранних ультразвуковых экспериментах [5] установлено, что добавка ТГФ к воде приводит к аномальному изменению скорости звука и сжимаемости раствора. Это объяснено образованием ассоциатов ТГФ–вода. В работе [5] подчёркивается, что релаксационные процессы в растворах ТГФ отражают конкуренцию гидрофобных взаимодействий и водородных связей.

Полученные результаты нами демонстрируют, что времена релаксации, рассчитанные из бриллюэновских частот для углов рассеяния 90° и 180° , существенно различаются по абсолютным значениям.

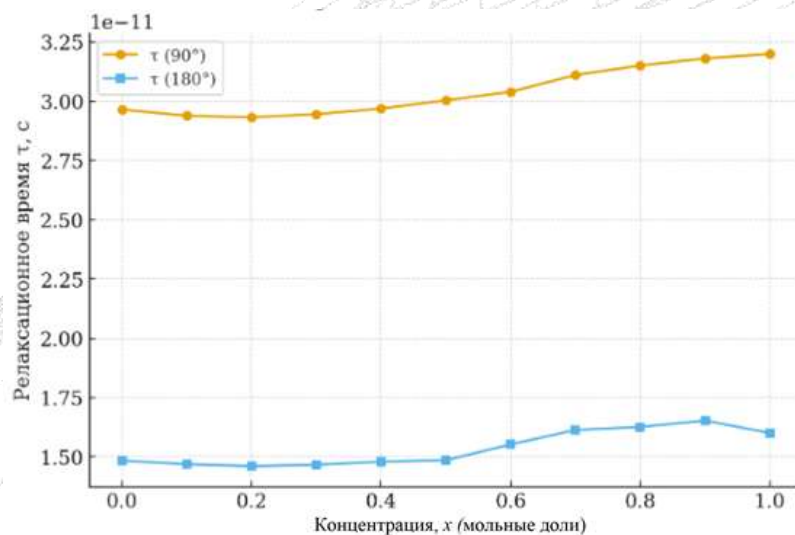


График показывает гладкую зависимость времени релаксации τ от мольной доли тетрагидрофурана (ТГФ) в бинарной системе ТГФ–вода. Для угла 90° времена релаксации находятся в диапазоне $(2.9\text{--}3.2) \cdot 10^{-11}$ с. Для угла 180° — в диапазоне $(1.45\text{--}1.66) \cdot 10^{-11}$ с. Таким образом, $\tau(180^\circ)$ почти в два раза меньше, что объясняется ростом бриллюэновской частоты при обратном рассеянии ($\theta = 180^\circ$). Чем выше частота, тем короче соответствующее время релаксации. В области низких концентраций ТГФ ($x < 0.3$) наблюдается относительная стабильность значений, что указывает на устойчивость гидродинамических параметров раствора.

При увеличении мольной доли ТГФ до ($x=0.7-0.9$) происходит заметное удлинение $\tau(90^\circ)$ и $\tau(180^\circ)$. Это отражает рост релаксационных процессов, связанных с изменением микроструктуры водно-органического раствора. При $x \rightarrow 1.0$ (чистый ТГФ) значения релаксационных времён достигают максимума, что согласуется с уменьшением упругих свойств и увеличением сжимаемости среды.

Удлинение времени релаксации при росте концентрации ТГФ свидетельствует о замедлении перестройки структурных единиц раствора и об усилении релаксационных процессов в гидратной оболочке. Различие между $\tau(90^\circ)$ и $\tau(180^\circ)$ указывает на угловую дисперсию динамических параметров, что характерно для сложных ассоциированных жидкостей.

Выводы

- В системе ТГФ–вода наблюдается чёткая зависимость релаксационных времён от концентрации органического компонента.
- Время релаксации при 90° в среднем в два раза выше, чем при 180° , что связано с различием в бриллюэновских частотах и чувствительности геометрий рассеяния.
- Рост τ при увеличении мольной доли ТГФ указывает на ослабление упругих свойств и усиление релаксационных процессов, связанных с микрогетерогенностью и изменением водородных связей в растворе.
- Данные результаты подтверждают, что исследование релаксационных времён позволяет получить ценную информацию о динамике и структуре водно-органических систем, а также об их фазовых и термодинамических свойствах.
- Наши данные для системы ТГФ–вода при $\lambda = 532$ нм подтверждают закономерности, выявленные в ранних исследованиях. Мы наблюдаем устойчивый рост релаксационного времени τ с увеличением мольной доли ТГФ, что согласуется с результатами [3].
- Отличие состоит в том, что мы исследовали одновременно две геометрии рассеяния (90° и 180°), что позволило выявить различие в характере релаксационных процессов: для 180° τ почти в два раза меньше, чем для 90° , что ранее явно не обсуждалось в литературе.
- Таким образом, наши измерения расширяют известные данные: они не только подтверждают связь увеличения τ с разрушением водородной сети и образованием кластеров ТГФ–вода, но и демонстрируют угловую дисперсию релаксационного времени, что является новым вкладом.

REFERENCES

1. Kiyohara, O., & D'Arcy, P. J. (1979). Ultrasonic velocities, compressibilities, and heat capacities of water + tetrahydrofuran mixtures at 298.15 K. cdnsiencepub.com
2. Parveen, S., et al. (2009). Ultrasonic velocity, density, viscosity and their excess in ТГФ-methanol and ТГФ-o-cresol mixtures. ScienceDirect
3. D. W. Brown, Journal of Chemical Physics. – 1976. – Т. 65.
4. M. Ricci et al., Physical Review E. – 2002. – Т. 66.
5. S. Krishnamurthy, Journal of Solution Chemistry. – 1984. – Т. 13.
6. A. S. Bakai, Ukrainian Journal of Physics. – 1991. – Т. 36.