

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 534.286-8

УЛЬТРА- И ГИПЕРАКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

С. С. Алиев, Л. Е. Квасова, Л. В. Данилина, К. Парнисев, П. К. Хабибуллаев

Нами проводились измерения скорости и поглощения звука в тиофене, фторбензоле, хлорбензоле, бромбензоле, иодбензоле, нитрометане, нитробензоле, н-гексане и триэтиламине в интервале частот от  $\sim 10^7$  до  $\sim 10^{10}$  гц.

Вещества марки х.ч. подвергались дополнительной химической очистке и трехкратной перегонке. Степень чистоты контролировалась измерением показателя преломления  $n_D$ , плотности  $\rho$ , и температуры кипения  $t_{кип}$  (см. табл.). Поглощение

Жидкость	$t, ^\circ\text{C}$	$n_D^{20}$	$\rho_{20}^{20}, \text{г/см}^3$	$c_0, \text{м/сек}$	$c_T, \text{м/сек}$	$\frac{\Delta c}{c}, \%$	$\left(\frac{\alpha}{f^2}\right)_{f \rightarrow 0} \cdot 10^{17}, \text{см}^{-1} \cdot \text{сек}^2$	$f_T, \text{Гц}$	$\left(\frac{\alpha}{f^2}\right)_T \cdot 10^{17}, \text{см}^{-1} \cdot \text{сек}^2$	$\tau \cdot 10^{10}, \text{сек}$	$S^*_{\text{полн}}, \text{кал/моль} \cdot \text{г}$	$S^*_{\text{ак}}, \text{кал/моль} \cdot \text{г}$
$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$	20	1,5284	1,0650	$1296 \pm 6$	$1436 \pm 7$	10,8	1600	4,90	22	5,7	9,2	8,5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	25	1,4657	1,0241	$1160 \pm 6$	$1250 \pm 6$	7,8	278	4,11	52	0,9	14,6	11,3
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	25	1,5243	1,1060	$1279 \pm 6$	$1332 \pm 6$	4,0	142	4,53	35	0,73	15,4	10,5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	25	1,5602	1,4957	$1146 \pm 6$	$1195 \pm 6$	4,3	145	4,20	46	0,66	15,9	11,0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$	25	1,6193	1,8309	$1090 \pm 5$	$1161 \pm 6$	9,0	191	4,19	65	0,69	16,11	13,0
$\text{CH}_3\text{NO}_2$	20	1,38181	1,1380	$1337 \pm 7$	1350	1,4	46	4,14	19	0,59	4,5	4,0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	20	1,5530	1,2033	$1477 \pm 7$	1535 *	3,9*	74	5,31*	32	0,26	15,7	9,2
$\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{14}$	20	1,3750	0,6594	$1065 \pm 5$	$1076 \pm 5$	1,2	53	3,40	16	0,80	--	--
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	20	1,4009	0,7279	$1140 \pm 6$	$1155 \pm 6$	1,32	586	3,60	20	21,3	--	--

Примечание: звездочкой обозначены данные работы [2].

Ультразвук в интервале частот от  $\sim 10^7$  до  $\sim 2 \cdot 10^9$  гц измерялось импульсным методом с точностью от  $\sim 2-3\%$  на низких частотах до  $\sim 5-7\%$  на высоких частотах [1]. Скорость ультразвука измерялась фазовым методом в диапазоне частот  $\sim 10^7-10^8$  гц с точностью  $\sim 0,5\%$ . Измерение скорости и поглощения гиперзвука на частотах  $\sim 3-5$  Гц производилось оптическим методом, по данным о положении и полуширине компонент Мандельштама — Бриллюэна тонкой структуры рэлеевской линии рассеянного света [2]. В установке, с помощью которой фотографировался спектр рэлеевского рассеяния света, источником света служил Ne — Ne лазер. Длина волны возбуждающего света  $\lambda$  составляла 6328 Å. В качестве прибора высокой разрешающей силы использовался интерферометр Фабри — Перо; рассеянный свет наблюдался под углом  $90^\circ$ . Для разделения рэлеевской линии рассеянного света на X и Z компоненты поляризованного света в установке использовалась призма Волластона. Точность определения скорости распространения гиперзвука составляла  $\sim 0,5\%$ , амплитудного коэффициента поглощения гиперзвука  $\sim 20-25\%$ . Расчет скорости  $c_T$ , амплитудного коэффициента поглощения  $\alpha_T$  и частоты  $f_T$  гиперзвука производился по формулам:

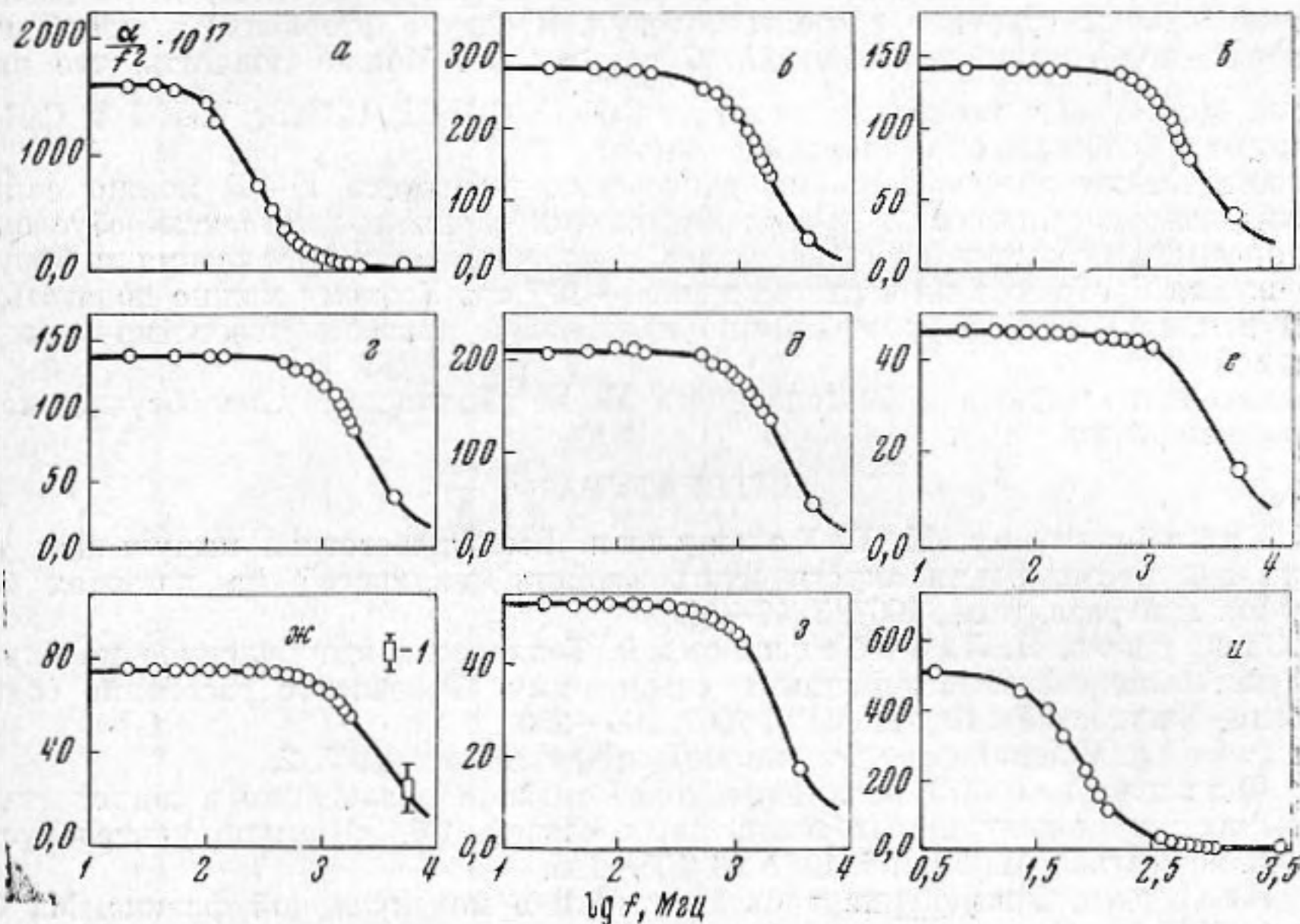
$$c_T = \frac{\Delta n \lambda v}{n_D \sin \frac{\theta}{2}}, \quad (1)$$

$$\alpha_r = \frac{\lambda \nu \delta \nu_{M-B}}{c_r}, \quad (2)$$

$$f_r = \Delta \nu \cdot \nu, \quad (3)$$

где  $\Delta \nu$  — величина смещения компонент Манделъштама — Бриллюэна,  $\lambda$  — длина волны возбуждающего света,  $\nu$  — скорость света,  $\theta$  — угол рассеяния,  $\delta \nu_{M-B}$  — собственная полуширина компонент Манделъштама — Бриллюэна.

Результаты нашего эксперимента представлены на фигуре и в таблице. На фигуре представлена графическая зависимость величины  $\alpha / f^2$  от логарифма частоты:



*a* — тиофен, *б* — фторбензол, *в* — хлорбензол, *г* — бромбензол, *д* — иодбензол, *е* — нитрометан, *ж* — нитробензол (*1* — данные авторов работы [2]), *з* — н-гексан, *и* — триэтиламин. Фигура и таблица показывают, что в  $C_4H_4S$ ,  $C_6H_5F$ ,  $C_6H_5Cl$ ,  $C_6H_5Br$ ,  $C_6H_5J$ ,  $C_6H_5NO_2$ ,  $n-C_6H_{14}$  и  $(C_2H_5)_3N$  наблюдается значительная дисперсия скорости и поглощения звука. Эти результаты могут быть описаны с точностью  $\sim 5-10\%$  при помощи уравнения Манделъштама — Леонтовича:

$$\frac{c_0^2}{c^2} = 1 - \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \left( \frac{c_\infty^2 - c_0^2}{c_\infty^2} \right), \quad (4)$$

$$\alpha' = \frac{c}{2c_0^2} \cdot \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \cdot \left( \frac{c_\infty^2 - c_0^2}{c_\infty^2} \right), \quad (5)$$

где  $\omega$  — круговая частота звука,  $C_0$ ,  $C$  и  $C_\infty$  — скорость звука при  $\omega \rightarrow 0$ ,  $\omega = 2\pi f$  и  $\omega \rightarrow \infty$ , соответственно,  $\alpha'$  — избыточное поглощение звука,  $\tau$  — время релаксации. Согласно работам [3, 4], тиофен, фторбензол, хлорбензол, бромбензол, иодбензол, нитробензол и нитрометан являются жидкостями, не имеющими ярко выраженной способности к ассоциации. Молекулы этих жидкостей не имеют поворотных изомеров, а броуновские скачки протекают на частотах выше  $\sim 10^{11}$  гц. Для указанных выше жидкостей, как показывают результаты измерений авторов работ [5, 6], поглощение звука в области низких частот с ростом температуры заметно возрастает. Обычно это наблюдается в тех случаях, когда акустическая дисперсия обусловлена колебательной релаксацией [7]. Поэтому для расчета той части колебательной теплоемкости, которая релаксирует в изученном нами интервале частот и температур, можно воспользоваться соотношением:

$$C_{ак}^* = \epsilon C_p / (\gamma + \epsilon - 1), \quad (6)$$

где  $\epsilon = (1 - c_0^2 / c_\infty^2)$  — релаксационная сила,  $\gamma = C_p / C_v$ ;  $C_p$  и  $C_v$  — значения теплоемкости при постоянном давлении и объеме. Значения полной колебательной теплоемкости  $C_{полн}^*$  можно рассчитать по формуле Планка — Эйнштейна на основании данных о колебательном спектре молекул:

$$C_{полн}^* = \sum_i C_i^* = \sum_i g_i R X^2 e^{-x} (1 - e^{-x})^{-2}. \quad (7)$$

Здесь  $g_i$  — кратность вырождения,  $R$  — газовая постоянная,  $x = h\nu_i / kT$ ,  $h$  — постоянная Планка,  $\nu_i$  — частота нормальных колебаний ( $i \geq 1$ ),  $T$  — абсолютная температура.

В таблице значения  $C_{\text{полн}}^*$  сопоставлены со значениями  $C_{\text{ак}}^*$ . Сравнение величин  $C_{\text{ак}}^*$  с теоретическими значениями  $C_{\text{полн}}^*$  позволяют высказать предположение о том, какие степени свободы затрагиваются в данном релаксационном процессе. Для жидкого тиофена и нитрометана в пределах ошибок опыта  $C_{\text{полн}}^* \simeq C_{\text{ак}}^*$ . Этот факт дает основание предполагать, что акустическая дисперсия в жидком тиофене и нитрометане в исследованном нами диапазоне частот и температур обусловлена релаксацией всех колебательных степеней свободы молекул. В случае фторбензола, хлорбензола, бромбензола, иодбензола, нитробензола  $C_{\text{полн}}^* > C_{\text{ак}}^*$ . Можно полагать, что низкочастотные нормальные колебания молекул  $C_6H_5F$ ;  $C_6H_5Cl$ ;  $C_6H_5Br$ ;  $C_6H_5I$  и  $C_6H_5NO_2$  релаксируют в более высоком диапазоне частот.

В соответствии с проведенными ранее исследованиями [8—9] можно считать, что в жидком триэтилаmine и н-гексане ассоциированные комплексы, обусловленные водородными связями не существуют, а колебательная релаксация и броуновские вращения протекают на частотах выше  $\sim 10^{11}$  гц. Поэтому можно полагать, что акустическая дисперсия в триэтилаmine и н-гексане вызвана поворотной-изомерной релаксацией.

В заключение выражаем благодарность М. И. Шапаронову за обсуждение результатов измерения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. П. К. Хабибуллаев, М. Г. Халиулин. Высокочастотная импульсная установка для исследования акустических свойств жидкостей на частотах 300—950 Мгц. Ультразв. техн., 1967, 3, 47—50.
2. В. С. Старунов, И. Л. Фабелинский. Тепловое и вынужденное молекулярное рассеяние света. Материалы к симпозиуму «Рэлеевское рассеяние света и строение жидкостей». Изд-во МГУ, 1967, 206—250.
3. G. Herzberg. Molecular spectra and molecular structure, 1945, 2.
4. М. И. Шапаронов. О механизме колебательной релаксации в жидкостях, не имеющих межмолекулярных водородных связей. Сб. «Примен. ультраакуст. к исслед. вещества», М., МОИИ, 1967, 23, 405—415.
5. В. Ф. Ноздрев. Применение ультраакустики в молекулярной физике. М., Физматгиз, 1958.
6. П. К. Хабибуллаев, К. Парниев, Т. Маманов, М. Г. Халиулин, С. С. Алиев. Низкотемпературная импульсная ультразвуковая установка для исследования акустических свойств жидкостей на частотах 20—1000 Мгц. Ультразв. техн., 1968, 3, 1—4.
7. И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников. Основы молекулярной акустики. М., «Наука», 1964.
8. У. Мэзон. Свойство газов, жидкостей и растворов. М., «Мир», 1968.
9. С. С. Алиев, П. К. Хабибуллаев. Акустическая дисперсия в жидком триэтилаmine. Акуст. ж., 1969, 15, 4, 510—512.

Московский государственный  
университет

Поступило в редакцию  
15 июля 1969 г.

УДК 534.232.082.73

#### СФЕРИЧЕСКИЙ ГИДРОФОН ИЗ КЕРАМИКИ ТИТАНАТА-ЦИРКОНАТА СВИНЦА (ЦТС 13/1)

А. А. Апаньева, Г. И. Гусакова, Л. Р. Зайонц, А. В. Соснов

Сферические гидрофоны с чувствительным элементом из пьезокерамики титаната бария в настоящее время широко известны [1]. Их чувствительность в полосе частот ниже собственного электромеханического резонанса, связанного с радиальными колебаниями чувствительного пьезоэлемента в виде тонкостенной сферической оболочки, приближенно равна статической. Она определяется для тонкостенного пьезоэлемента из керамики титаната бария, имеющей значения диэлектрической проницаемости  $\epsilon = 1200$  и пьезоэлектрического модуля  $d_{31} = 1,4 \cdot 10^{-6}$  ед CGSE, величиной  $V/p_0 = b \times 4,7$  мкв/бар, где  $b$  — радиус наружной поверхности сферы,  $V$  — разность потенциалов между обкладками сферического пьезоэлемента,  $p_0$  — избыточное давление на внешней поверхности сферической оболочки.

Известно, что различные составы керамики системы титанат-цирконат свинца имеют существенно более высокие значения пьезоэлектрических постоянных, чем керамика титаната бария. Ниже приводятся сведения о сферических гидрофонах с радиально поляризованным элементом, при внешнем диаметре последнего  $2b = 50$  мм,