7. R. K. Eby. Determination in melting og the propagation constants for ultrasonicroaves in melting and molten polyethylene. J. Acoust. Soc. America, 1964, 36, 8, 1485—1490.
8. H. A. Waterman. Determination of the complex moduli of viscoelastic materials with the ultrasonic pulse method (p. I). Kolluid-Zs., 1963, 192, 1, 1—16.
9. Н. И. Кошкин, М. А. Горбунов, Н. А. Дмитриева. Исследование акустических свойств полимеров импульсным методом. Сб. «Примен. ультраакуст. к исслед. веществ». МОПИ, 1964, 20, 47—53.

Московский областной педагогический институт им. Н. К. Крупской

Поступило в редакцию 22 мая 1968 г.

УДК 534.28

АКУСТИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ГЕКСИЛОВОМ И ГЕПТИЛОВОМ СПИРТАХ

У. Гадайбаев, Т. Маманов, П. К. Хабибуллаев

Известно, что исследование ультраакустических свойств жидких систем в широком интервале частот и температур позволяет получить некоторую информацию о природе релаксационных процессов, протекающих в жидких системах [1, 2]. С этой целью было выполнено измерение поглощения и скорости распространения звука в гексиловом и гептиловом спиртах в диапазоне частот $\sim 10^7 - 10^9$ *гц* и температур от —40° до 20°. Спирты марки х.ч. подвергались дополнительной химической очистке и многократной перегонке. Степень чистоты контролировалась по показателю преломления n_D^{20}, плотности ρ_4^{20} и температуре кипения $t_{кип}$° при атмосферном давлении (табл. 1).

Скорость звука измерялась фазовым методом на частоте 23,6 *Мгц* с точностью $\sim 0{,}5\%$. Результаты измерений скорости для различных температур представлены в табл. 2. Из табл. 2 следует, что с понижением температуры скорость звука c возрастает линейно. Температурные коэффициенты изменения скорости $\Delta c / \Delta T$ в изученном нами интервале температур соответственно равны: —3,5 *м/сек·град* и —3,4 *м/сек·град*.

Амплитудный коэффициент поглощения звука α измерялся импульсным методом в интервале частот $\sim 20 \div 1000$ *Мгц* * с точностью $\sim 2 \div 3\%$ при низких частотах ~ 3—5% на высоких частотах. Методика измерений скорости и коэффициента поглощения звука изложена в работах [3, 4].

Таблица 1

Жидкость	n_D	ρ^{20}_4, *г/см*³	$t_{кип}$, °C
Гексиловый спирт	1,4182	0,8198	157,0
Гептиловый спирт	1,4239	0,8221	176,1

Данные об амплитудном коэффициенте поглощения звука α для различных частот и температур представлены на фиг. 1 (гексиловый спирт) и 2 (гептиловый спирт). На фиг. 1 и 2 кривые *1—5* соответствуют температурам: —40, —33, —24, —10, +20 и —30, —23, —16, —10, +20°. Эти результаты в исследованном нами интервале частот и температур, с точностью $\sim 10\%$ могут быть описаны с помощью уравнения, учитывающего одно время акустической релаксации τ:

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{A}{1 + \omega^2\tau^2} + B, \qquad (1)$$

где A — релаксирующая часть поглощения звука, B — высокочастотный предел обнаруженной нами области релаксации, $\omega = 2\pi f$ — круговая частота звука. Опытные значения A, B, τ и значения величины $\alpha_{кл} / f^2$ ($\alpha_{кл}$ — поглощение звука обусловленное сдвиговой вязкостью η_S), рассчитанное по формуле Стокса приведены в таблице 2.

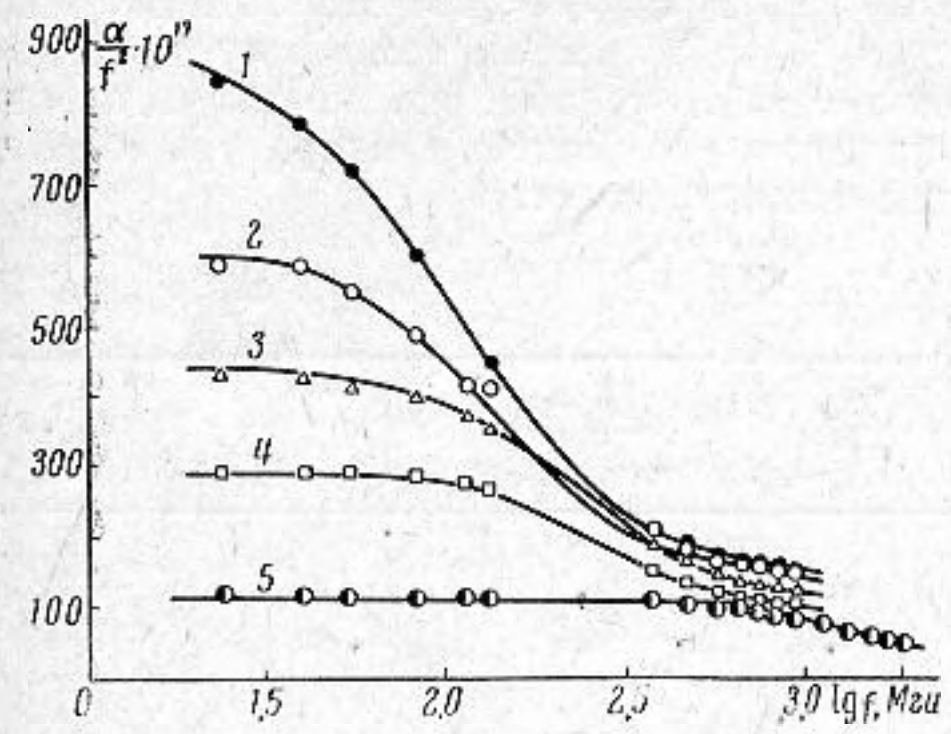
Сопоставление значения $\alpha_{кл} / f^2$ со значением B, при низких температурах, показывает, что $\alpha_{кл} / f^2$ заметно больше, чем B. Это обстоятельство указывает, что в изученном нами интервале частот при низких температурах релаксирует не только объемная вязкость η_V, но и сдвиговая вязкость η_S. Так как обе вязкости релаксируют одновременно и частотная зависимость поглощения звука в области ре-

* Поглощение звука в гексиловом спирте при 20° измерялось до ~ 2 *Ггц*.

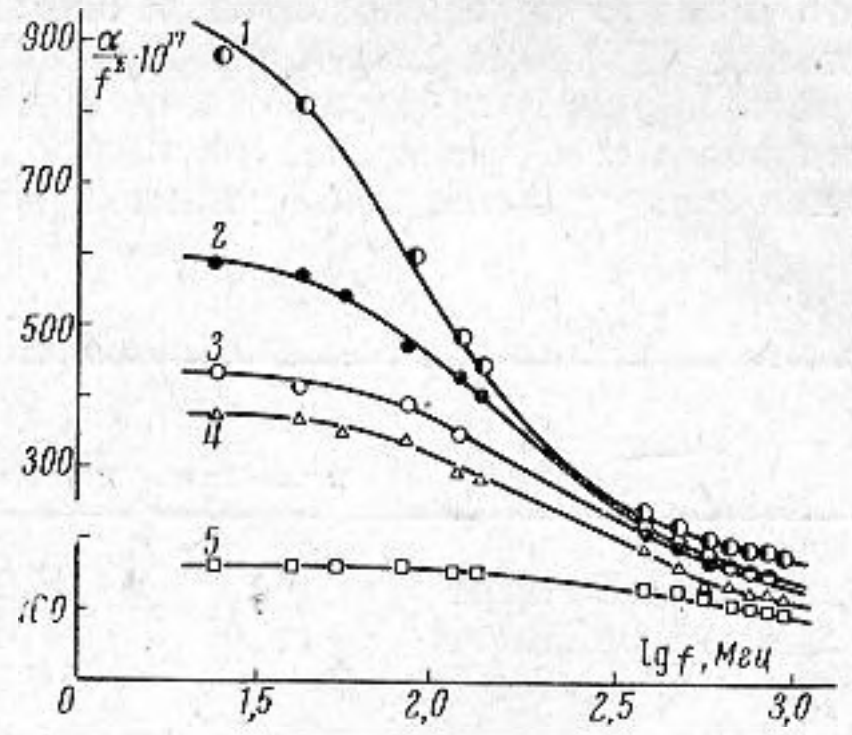
лаксации следует уравнению (1), содержащему одно значение τ, то можно полагать, что времена релаксации объемной $\tau_{\eta V}$ и сдвиговой $\tau_{\eta S}$ вязкости равны или по крайней мере близки друг к другу.

Рассмотрим возможный механизм акустической дисперсии в гексиловом и гептиловом спиртах.

Строение молекул спиртов гомологического ряда $C_nH_{2n+1}OH$ сейчас довольно хорошо известно. Межмолекулярная структура жидких спиртов в основном определяется способностью спиртовых молекул образовывать друг с другом водородные



Фиг. 1



Фиг. 2

связи. Так как энергия водородной связи в спиртах (5—10 *ккал/моль*) значительно превышает энергию теплового движения (0,5 *ккал/моль*), в спиртах образуются ассоциированные комплексы. В настоящее время наиболее широко используется цепочечная модель структуры спиртов, предложенная впервые Захариасеном [5] для объяснения результатов по рассеянию рентгеновских лучей в метаноле. Впоследствии оказалось, что эта модель согласуется с результатами исследования дифракции рентгеновских лучей в кристаллических спиртах, ЯМР, инфракрасных и рамановских спектров, а также радиофизическими исследованиями [6].

Таблица 2

Жидкость	t, °C	c, *м/сек*	$A\cdot10^{17}$, *см*$^{-1}$ *сек*^{2}	$B\cdot10^{17}$, *см*$^{-1}$ *сек*^{2}	$\tau\cdot10^9$, *сек*	$\frac{\alpha_{кл}}{f^2}\cdot10^{17}$, *см*$^{-1}$ *сек*^{2}	$\frac{\alpha_{экс}}{\alpha_{кл}}$	$\frac{\eta_V}{\eta_S}$
Гексиловый спирт	—40	1539	730	170	1,65	430	2,1	1,4
	—33	1509	480	140	1,26	301	2,1	1,4
	—24	1495	300	120	0,8	213	2,0	1,3
	—10	1420	200	100	0,5	151	2,0	1,3
	+20	1331	60	60	0,2	60	2,0	1,3
Гептиловый спирт	—30	1511	825	150	2,0	519	1,9	1,2
	—23	1498	496	125	1,26	341	1,8	1,1
	—16	1463	320	110	0,8	285	1,8	1,1
	—10	1446	280	90	0,7	205	1,8	1,1
	+20	1343	80	90	0,2	89,5	1,8	1,2

В этой модели молекулы спиртов связаны водородными связями в длинные цепочки, причем углы между связями O—H, O—R и O...H близки к углам тетраэдра. Расстояние O...H—O равно 2,68 Å. Водородная связь образуется между протоном группы OH одной молекулы и одним из неспаренных электронов атома кислорода другой молекулы. Полимерные цепочки в спиртах не являются стабильными — они постоянно рвутся и вновь образуются в ходе теплового движения.

Согласно Коулу [8] процессы образования и разрушения цепочек состоящих из n звеньев можно описать при любых n и m уравнением

$$(ROH)_n + (ROH)_m \rightleftarrows (ROH)_k + (ROH)_l, \quad n + m = k + l$$

с одной и той же константой равновесия K.

Многочисленные экспериментальные факты [1, 2, 3] свидетельствуют о том, что в жидкостях с межмолекулярными водородными связями в области частот $\sim 10^5 - 10^{10}$ *гц* во многих случаях релаксируют как объемная η_V так и сдвиговая η_S вязкости. В «неассоциированных» маловязких жидкостях при частотах $10^5 - 10^{10}$ *гц* обычно наблюдается релаксация только объемной вязкости. [1, 2, 4, 9]. Если в одном

и том же интервале акустических частот с близкими или даже одинаковыми временами релаксируют не только η_V, но и η_S, то это можно считать достаточным основанием для утверждения, что в этом интервале частот имеет место структурная релаксация. Действительно, механизм вязкого течения связан с перераспределением положений молекул и релаксация всегда является структурной.

Если акустическая дисперсия в жидкостях обусловлена структурной релаксацией, то отношение η_V / η_S или $\alpha_{экс} / \alpha_{кл}$ при $\omega\tau \ll 1$, как правило, невелики и не зависят от температуры [2, 10]. Для жидкостей же, в которых акустическая дисперсия обусловлена колебательной релаксацией или поворотно-изомерной релаксацией это правило не соблюдается, а отношения η_V / η_S и $\alpha_{экс} / \alpha_{кл}$ часто бывают очень велики [4, 9]. При структурной релаксации $(\alpha / f^2)_{\omega\tau \ll 1}$ с ростом температуры обычно уменьшается, в отличие от кнезеровских жидкостей. Это обстоятельство, возможно, связано с тем, что в ассоциированных жидкостях η_V с ростом температуры обычно уменьшается, а при колебательной релаксации она возрастает.

Таблица 3

Жидкость	$\Delta\Phi_\alpha^{\neq}$, *ккал/моль*	$\Delta H_\alpha^{\neq}$, *ккал/моль*	$\Delta S_\alpha^{\neq}$, *кал/моль·град*	$\Delta\Phi_\eta^{\neq}$, *ккал/моль*	$\Delta H_\eta^{\neq}$, *ккал/моль*	$\Delta S_\eta^{\neq}$, *кал/моль·град*
Гексиловый спирт	4,2	5,2	4,2	4,2	5,2	4,2
Гептиловый спирт	4,4	6,4	7,3	4,5	6,3	6,8

Результаты наших измерений показывают (табл. 2, фиг. 1 и 2), что в гексиловом и гептиловом спиртах с ростом температуры величина $(\alpha / f^2)_{\omega\tau \ll 1}$ уменьшается, отношения η_V / η_S и $\alpha_{экс} / \alpha_{кл}$ в пределах ошибок опыта не велики и не зависят от температуры. Кроме того, в отличие от неассоциированных маловязких жидкостей, в гексиловом и гептиловом спиртах в исследованном нами диапазоне частот и температур наблюдается релаксация как объемной η_V, так и сдвиговой η_S вязкости. Эти экспериментальные факты позволяют высказать предположение о том, что релаксационный процесс, происходящий в гексиловом и гептиловом спиртах в изученной нами области частот и температур представляет собой структурную релаксацию. Структурная релаксация в спиртах может быть связана с процессами перестройки ассоциированных комплексов, сопровождающимися перераспределением водородных связей между молекулами. Можно принять [6], что переориентация молекул спиртов имеет характер активированных скачков через энергетический барьер. Поэтому при анализе процесса акустической релаксации целесообразно воспользоваться представлениями теории абсолютных скоростей реакций [11]. При помощи соотношений работы [11] нами были рассчитаны значения свободной энтальпии $\Delta\Phi_\alpha^{\neq}$, энтальпии $\Delta H_\alpha^{\neq}$, энтропии $\Delta S_\alpha^{\neq}$ активации акустической релаксации и значения свободной энтальпии $\Delta\Phi_\eta^{\neq}$, энтальпии $\Delta H_\eta^{\neq}$, энтропии $\Delta S_\eta^{\neq}$ активации вязкого течения. Результаты расчета представлены в табл. 3.

Сопоставление значений $\Delta\Phi^{\neq}$, $\Delta H^{\neq}$, $\Delta S^{\neq}$, найденных из акустических измерений и из данных о вязкости показывает, что в пределах ошибок опыта и расчета, $\Delta\Phi_\alpha^{\neq} \simeq \Delta\Phi_\eta^{\neq}$, $\Delta H_\alpha^{\neq} \simeq \Delta H_\eta^{\neq}$, $\Delta S_\alpha \simeq \Delta S_\eta^{\neq}$ и $\Delta S^{\neq}$ в отличие от неассоциированных маловязких жидкостей больше нуля. Эти факты указывают на то, что акустическая релаксация и вязкое течение в гексиловом и гептиловом спиртах имеют один и тот же механизм. Известно, что при вязком течении происходит процесс перемещения активированных молекул от одного временного положения равновесия к другому. Наблюдаемая нами релаксационная область поглощения в гексиловом и гептиловом спиртах, по-видимому, также связана с перемещением одной или нескольких активированных молекул из одного положения равновесия в другое.

Можно полагать, что в обоих процессах перемещения молекул сопровождаются разрывом одной водородной связи. С помощью этого представления можно объяснить тот факт, что $\Delta H_\alpha^{\neq} \simeq \Delta H_\eta^{\neq}$ и $\Delta S_\alpha^{\neq} \simeq \Delta S_\eta^{\neq}$.

Авторы благодарны М. А. Шахпаронову за интерес к данной работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников. Основы молекулярной акустики. М., «Наука», 1964.
2. Физическая акустика. Под ред. Мезона, т. II, ч. А, М., «Мир», 1968.
3. П. К. Хабибуллаев, Т. Маманов. Низкотемпературная импульсная ультразвуковая установка для исследования акустических свойств жидкостей на частотах 20—1000 *Мгц*. Ультразвук. техника, 1968, 3, 1—4.
4. К. Парпиев, П. К. Хабибуллаев, М. Г. Халиулин. Измерения поглощения гиперзвука в ряде жидкостей при частотах 1—2 *Ггц*. Акуст. ж., 1969, **15**, 3, 466—468.
5. W. H. Zahariasen. The Liquid structure of methyl alcohol. J. Chem. Phys., 1935, 3, 158—165.

6. Д. Пиментель, О. Мак-Клеллан. Водородная связь. М., «Мир», 1964.
7. М. И. Шахпаронов. Современные проблемы теории жидкостей. Сб. «Совр. пробл. физ. химии», Изд-во МГУ, 1968, 1, 51—77.
8. W. Dannhauser, R. Cole. Dielectric properties of liguid butil alcohols. J. Chem. Phys., 1955, 23, 1762—1769.
9. К. Парпиев, П. К. Хабибуллаев, М. Г. Халиулин, М. И. Шахпаронов. Акустическая релаксация в жидком пиридине. Акуст. ж., 1969, 15, 3, 401—406.
10. Т. Маманов, П. К. Хабибуллаев. Об ультразвуковой релаксации в спиртах. Акуст. ж., 1969, 15, 4, 620—622.
11. С. Гластон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакции. М., ИЛ., 1948.

Московский государственный университет

Поступило в редакцию 17 октября 1969 г.

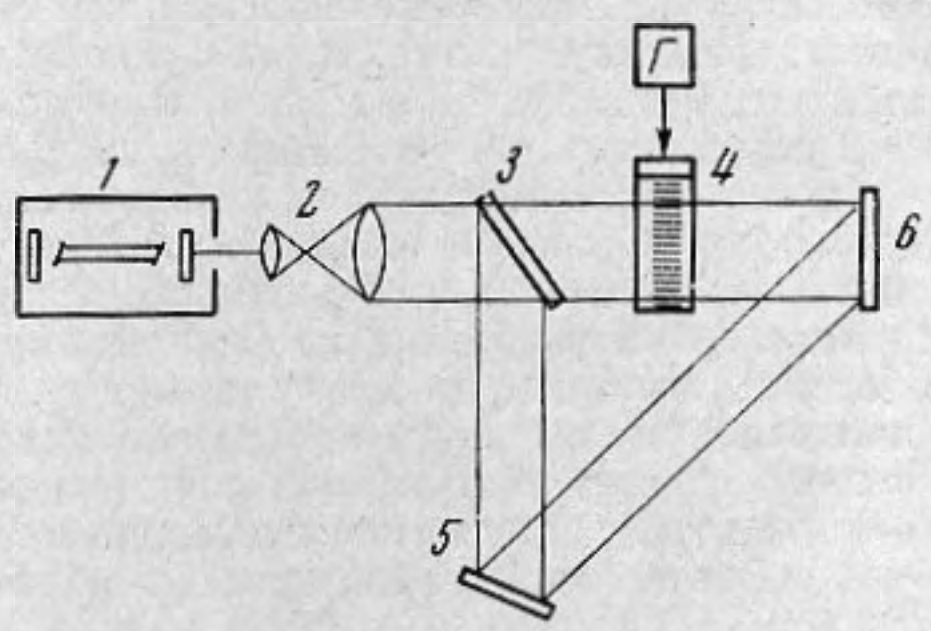
УДК 534.26

О ГОЛОГРАФИЧЕСКОМ МЕТОДЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИФРАКЦИИ СВЕТА НА УЛЬТРАЗВУКЕ

И. С. Клименко, В. И. Телешевский

Регистрация и воспроизведение эффекта дифракции света на ультразвуке методом голографии использованы в работе [1] для исследования распределения оптических частот в порядках дифракционного спектра. В настоящем сообщении описывается более простая голографическая методика и отмечаются особенности голограмм, получаемых при дифракции лазерного излучения на стоячей ультразвуковой волне.

В отличие от работы [1], где голограмма регистрируется в плоскости интерференции опорного пучка с реальным изображением стоячей волны в дальней зоне дифракции, в нашем случае для регистрации голограммы используется известная двухлучевая схема голографии Френеля [2] (фиг. 1). Световой пучок от гелий-неонового лазера *1* ($\lambda = 6328$ Å) после расширения в коллиматоре *2* разделяется расщепителем *3* на два пучка, один из которых — предметный — пересекает звуковое поле *4* стоячей волны параллельно ее фронту, а второй — опорный, отражаясь от зеркала *5*, минует область, возмущенную ультразвуком. Фотопластина *6*, на которой регистрируется голограмма, устанавливается за стоячей волной в области перекрытия дифракционных порядков.



Фиг. 1

Известно [3], что френелевская дифракция света на стоячей ультразвуковой волне приводит к возникновению изображения волны в виде решетки с распределением интенсивности

$$I = 1 - 2\sum_{n=0}^{\infty} I_{2n+1}^{2}(a)\cdot\cos\left[\frac{2\pi}{\Lambda/2}(2n+1)x\right], \tag{1}$$

где a — амплитуда фазовой модуляции световой волны, Λ — длина ультразвуковой волны. Выражение (1) описывает изображение в плоскостях его максимальной видимости, расположенных на расстояниях $L = (2m+1)\frac{\Lambda^2}{4\lambda}$, где $m = 0, 1, 2, \ldots$ — целое число, от плоскости выхода световой волны из звукового поля. Фотопластина *6* устанавливается в одной из указанных плоскостей или вблизи нее и регистрирует изображение стоячей волны. Решетку изображения (1), фиксируемого голограммой, можно рассматривать как результат интерференции положительных и отрицательных дифракционных порядков. Каждому порядку соответствует определенный набор оптических частот [4]; $2n$-ый порядок, направленный под углом $\alpha_{2n} = \arcsin 2n\lambda/\Lambda$