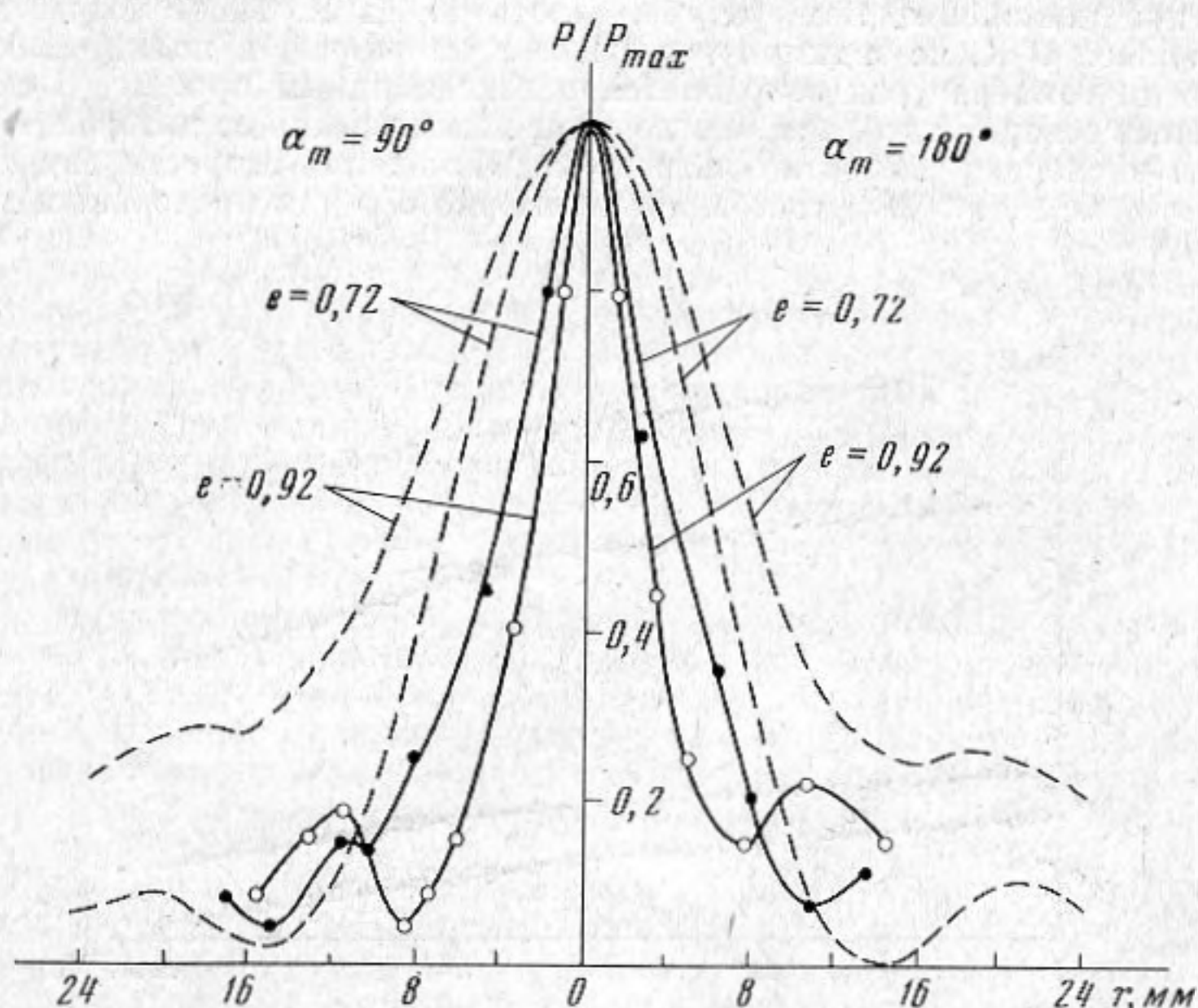


главных дифракционных максимумов для концентраторов с $e = 0,2-0,72$ в пределах точности эксперимента ($+12\%$) совпадают с расчетными. Возможная причина отличия экспериментальных и теоретических кривых состоит в том, что примененные в опытах источники звука наряду с основной частотой излучали и более высокие гармоники, однако этот вопрос подлежит дальнейшему изучению. С увеличением эксцентриситета для одного и того же угла раскрытия диаметр фокального пятна увеличивается и соответственно уменьшается максимальное звуковое давление в центре фокального пятна, что видно из таблицы и приведенных графиков. Таким образом,



Фиг. 3

опыты показали, что если $e \leq 0,7$, то вплоть до значения $F/\lambda \approx 1$ для ориентировочных расчетов можно пользоваться теорией, приведенной в работе [1].

Существенное отличие экспериментальных и теоретических данных мы получили для концентраторов с $e > 0,85$. Вместо увеличения диаметра фокального пятна, как это следует из теории, в опытах наблюдалось его значительное уменьшение (см. фиг. 3, $e = 0,92$). Такая же тенденция прослеживается для коэффициента усиления и максимального звукового давления. Причина, по-видимому, состоит в том, что геометрические размеры концентраторов в фокальных областях в этом случае становятся соизмеримыми с размерами главного дифракционного максимума.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность И. Н. Каневскому за обсуждение работы и В. Д. Алексюку за помощь в проведении эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Д. Розенберг. Звуковые фокусирующие системы. М., Изд-во АН СССР, 1949.
2. Источники мощного ультразвука, под ред. Л. Д. Розенберга, М., «Наука», 1967.

Акустический институт
Академии наук СССР

Поступила
7 мая 1972 г.

УДК 678.742.53:534.22

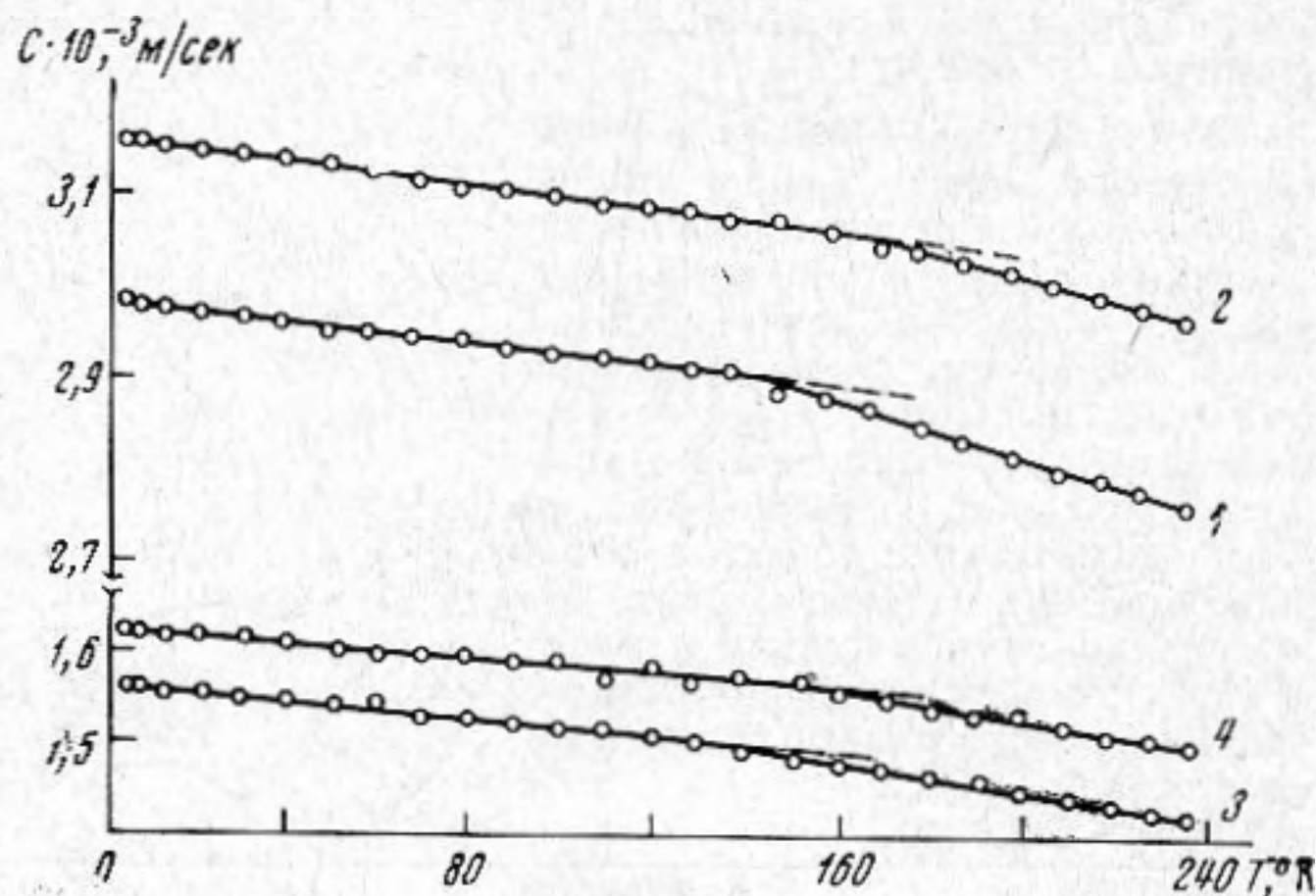
СКОРОСТЬ УЛЬТРАЗВУКА И МОЛЕКУЛЯРНОЕ ДВИЖЕНИЕ В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 2,1 — 240° К

П. Д. Голубь, И. И. Перепечко

Ранее [1, 2] было показано, что в ряде полимеров при низких температурах ниже некоторой (T_n) скорость ультразвука при частоте 5 Мгц не зависит от температуры. Было высказано предположение, что ниже T_n все релаксационные процессы в этих полимерах «выморожены». Акустические исследования в полимерах проводились до

сих пор при температурах $T \geq 4,2^\circ \text{K}$ и в основном на низких частотах ($\sim 1 \text{ гц}$ или $\sim 10^4 \text{ гц}$). В связи с этим нами была измерена скорость продольных и поперечных ультразвуковых волн в полиметилметакрилате в интервале температур $2,1-240^\circ \text{K}$ на частотах 1 и 5 Мгц . Криостат и метод измерения скорости ультразвука описаны в работе [2]. Измерения в интервале температур $4,2-2,1^\circ \text{K}$ проводились нами в том же криостате при использовании откачки из него паров гелия. Относительная погрешность измерения скорости ультразвука составляла $\sim 1\%$.

Оказалось, что скорость продольных и сдвиговых волн в полиметилметакрилате возрастает при понижении температуры вплоть до $2,1^\circ \text{K}$. Такое возрастание скорости звука вблизи 0°K , по-видимому, указывает на то, что в полиметилметакрилате даже при этих температурах сохраняется релаксационный процесс. В пользу этого предположения говорит тот факт, что во всем использованном интервале температур наблюдается дисперсия скорости ультразвука. Изменение скорости звука при изменении частоты от 1 до 5 Мгц составляет примерно 6% для продольных волн и $4,5\%$



для сдвиговых волн, что в несколько раз превосходит возможную ошибку эксперимента. Ниже 147°K величина дисперсии скорости ультразвука остается постоянной и не зависит от температуры.

На графике $c = f(T)$ наблюдается одна точка, в которой температурный коэффициент скорости звука изменяется. Этот температурный переход смещается в сторону более высоких температур с повышением частоты, что указывает на его релаксационный характер. Например, при измерениях на продольных волнах на частоте 1 Мгц (кривая 1 на фигуре) этот температурный переход расположен при 147°K , а при измерении на частоте 5 Мгц (кривая 2) — при 165°K . На температурной зависимости скорости сдвиговых волн температурные переходы расположены соответственно при 135°K (кривая 3) и 150°K (кривая 4), т. е. смещены в сторону более низких температур относительно их положения в случае продольных волн. Энергия активации этого температурного перехода, рассчитанная на основании уравнения Аррениуса, составляет $4,3 \text{ ккал/моль}$ как для продольных, так и для сдвиговых волн.

Величина энергии активации и температура перехода позволяют сделать вывод о том, что он связан с «размораживанием» вращения метильных групп в полиметилметакрилате. Остается открытым вопрос о том, какие именно метильные группы приобретают возможность вращаться при температуре перехода, так как в полиметилметакрилате кроме метильных групп, присоединенных к основной цепи, имеются метильные группы, находящиеся в боковых привесках. Казалось бы, что температурный переход, обнаруженный нами на таких сравнительно высоких частотах ($5 \cdot 10^6 \text{ гц}$) при температуре 165°K , должен быть связан с вращением CH_3 -групп, присоединенных к эфирной группе. С другой стороны, в таких полимерах, как полипропилен и поликарбонат, в которых имеются лишь метильные группы, присоединенные непосредственно к основной цепи, также наблюдается температурный переход с примерно такой же энергией активации, при тех же температурах и той же частоте [3].

Интересно, что ниже температуры перехода температурный коэффициент скорости звука в полиметилметакрилате $|\Delta c / \Delta T| = 0,63 \text{ м/сек} \cdot \text{град}$, в то время как выше 165°K $|\Delta c / \Delta T| = 1,33 \text{ м/сек} \cdot \text{град}$. Величина изменения температурного коэффициента скорости звука также указывает на то, что этот температурный переход связан с вращением метильных групп. Если бы релаксационный процесс, обусловленный вращением метильных групп, был последним релаксационным процессом, который возможен в этом полимере при низких температурах, то ниже температуры перехода скорость звука не должна была бы зависеть от температуры и, кроме того, можно было бы ожидать отсутствия дисперсии скорости ультразвука, это имеет место в таких полимерах, как полиэтилен, политетрафторэтилен, полиформальдегид [2].

Можно предположить, что возрастание скорости звука при понижении температуры ниже 165°K , обнаруженное нами в полиметилметакрилате, и дисперсия скорости ультразвука вплоть до $2,1^\circ\text{K}$ связаны с реориентационным движением CH_3 -групп вследствие квантовомеханического туннелирования их через потенциальный барьер, препятствующий классическому вращению этих групп относительно оси C_3 . Известно, что классическое вращение метильных групп становится невозможным уже при температурах, меньших 40°K , так как высота барьера, ограничивающего это вращение, составляет примерно 2 ккал, а энергия метильных групп при таких температурах значительно меньше. Однако Стейскал и Гутовский [4] показали, что при очень низких температурах, вплоть до 0°K , возможно реориентационное движение (крутильные колебания) вследствие квантовомеханического туннельного перехода. Можно предположить [5], что в процессе ультразвукового возмущения образца налагаемое на него внешнее синусоидальное напряжение модулирует высоты потенциальных барьеров, препятствующих вращению метильных групп. Изменение высоты барьера сопровождается одновременно изменением энергии крутильных уровней метильных ротаторов. И если окажется, что существуют некоторые крутильные состояния, незначительно отличающиеся по энергии, то между ними возможно вращательное туннелирование CH_3 -групп. При этом различие в энергии между такими крутильными состояниями приводит к излучению фонона. Так как вращательное туннелирование метильных групп — явление случайное, то испускаемые фононы не являются когерентными с внешним возмущением, и при взаимодействии с тепловыми фононами их энергия переходит в тепло. По-видимому, такое фонон-фононное взаимодействие представляет собой U -процесс.

Следует отметить, что вязкоупругостный диссипативный релаксационный процесс, связанный с фонон-фононным взаимодействием, наиболее вероятен при криогенных температурах. Можно показать [5], что энергия фонона, испускаемого при туннелировании, порядка 10^{-16} эрг. Очевидно, что такие значения энергии возможны только при очень низких температурах, где для тепловых фононов справедливо соотношение $h\nu \leq kT$; здесь h — постоянная Планка, k — постоянная Больцмана, ν — частота и T — температура.

Таким образом, в полимерах, содержащих в качестве боковых привесков метильные группы, в частности в полиметилметакрилате, вблизи 0°K возможен вязкоупругостный релаксационный процесс, протекающий по механизму квантовомеханического туннелирования метильных ротаторов, в результате которого происходит излучение фононов; взаимодействие последних с тепловыми фононами приводит к диссипации энергии и дисперсии скорости звука.

Очевидно, что при распространении ультразвука в полимере взаимодействовать с ультразвуковой волной будут лишь те метильные группы, частоты туннелирования которых близки к частотам, используемым при опытах. При изменении частоты ультразвука с акустической волной будут взаимодействовать уже другие метильные группы, имеющие другую частоту туннелирования. Стейскал и Гутовский [4] показали, что частота туннелирования зависит от высоты потенциального барьера и температуры, однако в области достаточно низких температур частота туннелирования уже не зависит от температуры. Следовательно, вблизи 0°K может наблюдаться вязкоупругостная релаксация, для которой будет характерной дисперсия скорости звука, причем величина этой дисперсии не должна зависеть от температуры (в отличие от других релаксационных процессов в полимерах, для которых всегда существует зависимость величины дисперсии от температуры).

Таким образом, тот факт, что обнаруженная в наших экспериментах дисперсия скорости ультразвука в полиметилметакрилате не зависит от температуры, начиная от 147 до $2,1^\circ\text{K}$, указывает на то, что мы имеем дело с квантовомеханическим туннелированием.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Перепечко, В. Е. Сорокин. Вязкоупругие свойства полиэтилена при очень низких температурах. Высокомолекулярные соединения, 1971, 13Б, 171—172.
2. И. И. Перепечко, В. Е. Сорокин. Скорость ультразвука в полимерах при гелиевых температурах. Акуст. ж., 1972, 18, 4, 595—601.
3. И. И. Перепечко, В. Е. Сорокин. Скорость ультразвука и квантово-механический туннельный переход в полимерах. Физ. тв. тела, 1971, 13, 3, 932—934.
4. E. O. Stejskal, H. S. Gutowsky. Proton Magnetic Resonance of the CH_3 Group IV. Calculation of the Tunneling Frequency and of T_1 in Solids. J. Chem. Phys., 1958, 28, 3, 388—396.
5. S. Reich, A. Eisenberg. Energy dissipation mechanism for quantum mechanical tunneling in viscoelastic relaxation, J. Chem. Phys., 1970, 53, 7, 2847—2850.

Поступила
5 мая 1972 г.