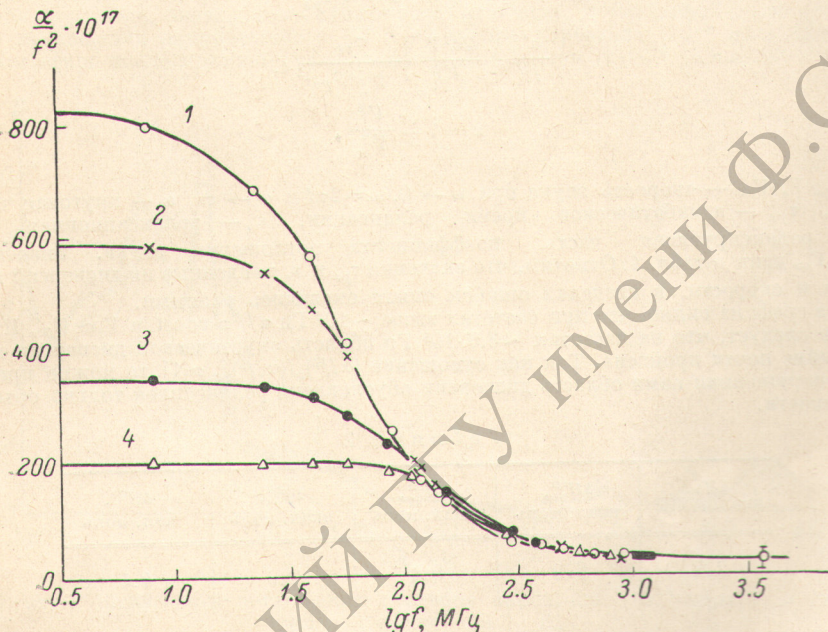


ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ЛИНИИ РЕЛЕЕВСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА И АКУСТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ ЖИДКОГО ТРИЭТИЛАМИНА

П. К. Хабибуллаев, С. С. Алиев и Д. Ф. Пулатова

С целью дальнейшего изучения строения жидкого триэтиламина методом светорассеяния и акустической спектроскопии были исследованы его ультра- и гиперзвуковые спектры. Измерения скорости V звука и его амплитудного коэффициента поглощения α в интервале частот от $f=10^6$ до $f=3 \cdot 10^9$ Гц проводились импульсным методом [1, 2], а на частоте $f=3.6 \cdot 10^9$ Гц оптическим методом [3, 4]. Основными узлами установки были: He—He лазер с длиной волны излучения $\lambda=6328 \text{ \AA}$ и мощностью ~ 20 мВт, интерферометр Фабри—Перо, камера УФ-84, призма Волластона. Точность



Зависимость величины α/f^2 от логарифма частоты f .

1—4 соответствуют температурам 10, 20, 30 и 50° С.

определения скорости ультра- и гиперзвука составляла $\sim 0.5\%$, амплитудного коэффициента поглощения в диапазоне частот 10^6 — 10^9 Гц ~ 5 — 10% , а на частоте $\sim 3.6 \cdot 10^9$ Гц ~ 15 — 20% . При этом скорость V_r гиперзвука определялась по величине смещения Δv компонент Мандельштама—Бриллюэна по формуле

$$V_r = \frac{\Delta v c}{2n_D v \sin \frac{\theta}{2}} \quad (1)$$

Здесь c — скорость света, n_D — показатель преломления, v — частота возбуждающего света, $\theta=90^\circ$ — угол рассеяния.

Амплитудный коэффициент поглощения α_r гиперзвука рассчитывался по полуширине компонент δv_{MB} Мандельштама—Бриллюэна по формуле

$$\alpha_r = \frac{\pi c \delta v_{MB}}{V_r} \quad (2)$$

Экспериментальные значения V_0 , V_r , α_r , Δv , δv_{MB} , $I_{ц}/2I_{MB}$, α_r/f^4 даны в табл. 1. $I_{ц}$ — интенсивность центрального компонента, I_{MB} — интенсивность компонента Мандельштама—Бриллюэна. Вследствие отсутствия данных для C_p/C_v не удалось сопоставить значение $I_{ц}/2I_{MB}$, найденного из соотношения Ландау—Плачека, с его экспериментальным значением. На рисунке представлен график частотной зависимости

Таблица 1

$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	$\delta\nu_{\text{МБ}}, \text{см}^{-1}$	$I_{\text{П}}/2I_{\text{МБ}}$	$(\alpha_{\text{кл}}/f^2) \cdot 10^{17}, \text{см}^{-1} \cdot \text{с}^2$	$\tau \cdot 10^9, \text{с}$	$V_0, \text{м/с}$	$\varepsilon \cdot 10^2$	$V_{\text{Г}}, \text{м/с}$	$V_{\infty}, \text{м/с}$
10	0.120	0.003	0.25	9.8	2.8	1180	1.6	1155	1156
20				8.6	2.1	1140	1.6		
30				8.4	1.4	1096	1.4		
50				7.5	0.7	1000	1.3		

величины α/f^2 от $\lg f$. Из данных табл. 1 и рисунка видно, что в интервале частот 10^6 — $3.6 \cdot 10^9$ Гц и температур 10— 50°C наблюдается дисперсия скорости и поглощения звука, частотная зависимость которых следует уравнениям, учитывающим одно и то же время акустической релаксации τ [5, 6].

$$\frac{V_0^2}{V^2} = 1 - \varepsilon \frac{\omega\tau_{ps}}{1 + \omega^2\tau_{ps}^2}, \quad (3)$$

$$\frac{\alpha'}{f^2} = \frac{2\pi^2V}{V_0^2} \frac{\tau_{ps}}{1 + (\omega\tau_{ps})^2} \varepsilon, \quad (4)$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{V_0^2}{V^2}, \quad (5)$$

где V_0, V, V_{∞} — скорость звука при $\omega \rightarrow 0, \omega = 2\pi f$ и $\omega \rightarrow \infty, \omega$ — круговая частота звука, τ_{ps} — адиабатическое время релаксации, ε — релаксационная сила, α' — релаксирующая часть коэффициента поглощения звука. Значения ε, τ_{ps} и V_{∞} даны в табл. 1. Отметим, что значения τ_{ps} и ε , найденные из дисперсий поглощения и скорости, в пределах ошибок опыта оказались равными.

Из графика видно, что при частотах выше $\sim 10^9$ Гц $\alpha/f^2 \approx \text{const}$ и $V_{\text{Г}} \approx V_{\infty}$. Из этих фактов следует, что на частотах $\sim 3.6 \cdot 10^9$ Гц область акустической дисперсии в триэтилamine почти пройдена. Так как отношение $(\alpha/f^2)_{\text{Г}}/(\alpha/f^2)_{\text{кл}} \approx 1^1$, то можно принять, что обнаруженная нами область дисперсий обусловлена релаксацией только объемной η_{V} вязкости.

Таблица 2

$\Delta H_{12}^0, \text{ккал./моль}$	$\Delta H_{12}^{\neq}, \text{ккал./моль}$	$\Delta H_{21}^{\neq}, \text{ккал./моль}$	$\Delta \Phi_{21}^{\neq}, \text{ккал./моль}$	$\Delta S_{21}^{\neq}, \text{кал./моль}$
2.5	6.9	9.4	2.6	4.4

Известно, что молекулы триэтилamine могут находиться в трех изомерных конфигурациях [6]. Можно предположить, что наблюдаемая область акустической дисперсии обусловлена процессом взаимного перехода молекул из одной конформации в другую.

Приняв, что акустическая дисперсия в триэтилamine вызвана поворотной-изомерной релаксацией и пользуясь представлениями термодинамики необратимых процессов, были рассчитаны параметры реакции конформационного превращения: $\Delta H_0^{\neq}, \Delta H_{12}^{\neq}, \Delta H_{21}^{\neq}, \Delta \Phi_{21}^{\neq}, \Delta S_{21}^{\neq}$. Значения этих параметров даны в табл. 2 [7].

Литература

- [1] П. К. Хабибуллаев, М. Г. Халиулин. Ультразвуковая техника, 3, 47, 1967.
- [2] Р. П. Парпиев, П. К. Хабибуллаев, М. Г. Халиулин. Акустический ж., 3, 466, 1969.
- [3] И. Л. Фабелинский. Молекулярное рассеяние света. М., 1965.
- [4] Д. А. Расулмухамедова, Х. Рихситиллаев, Т. Идиоров, М. Г. Халиулин, А. Расулмухамедов, П. К. Хабибуллаев. Опт. и спектр., 32, 116, 1972.
- [5] Л. И. Мандельштам, М. А. Леонтович. ЖЭТФ, 7, 438, 1937.
- [6] Физическая акустика, т. 2, ч. А, М., 1968.
- [7] E. L. Heasel, J. Lamb, Proc. Roy. Soc., A237, 233, 1956.

Поступило в Редакцию 11 апреля 1975 г.

¹ $(\alpha/f^2)_{\text{кл}}$ — поглощение звука, вызванное сдвиговой η_s вязкостью, рассчитанное по формуле $(\alpha/f^2)_{\text{кл}} = 8\pi^2 \cdot \eta_s / 3\rho V_0^3$, ρ — плотность.