

УДК 532+534.6

АКУСТИЧЕСКИЙ СПЕКТРОМЕТР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖИДКОСТЕЙ В ОБЛАСТИ ЧАСТОТ ~ 10 ГГц

Лежнев Н. В.

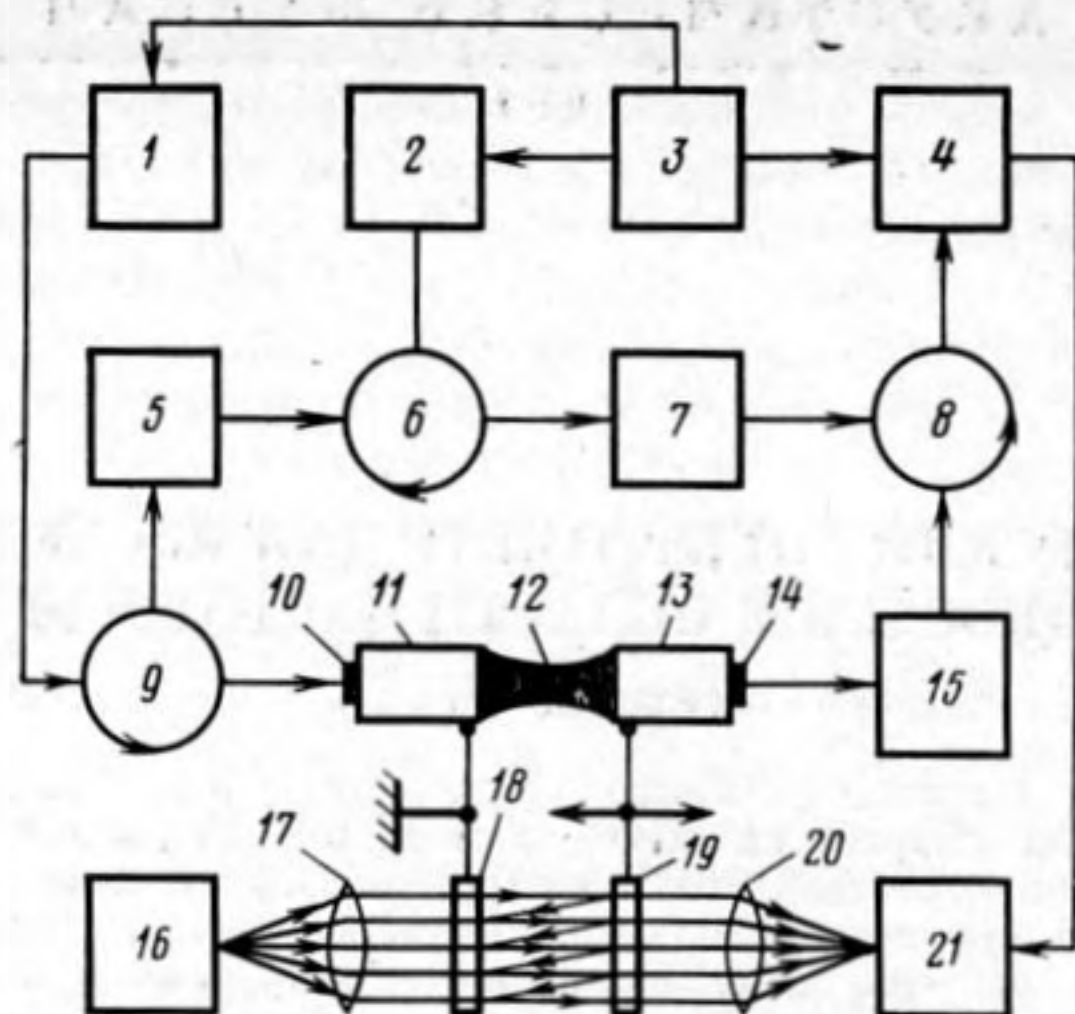
На основе достижений микроволновой акустики, электроники и лазерной техники разработан метод измерения поглощения гиперзвука в жидкостях на частотах ~ 10 ГГц. Измерительный комплекс позволял регистрировать гиперзвук в пленках жидкостей на расстояниях ~ 2 мкм при длине волны $\sim 0,1$ мкм. Проведенные измерения в воде, сероуглероде, тетрахлорметане, производных бензола, ароматических углеводородах и гетероциклических соединениях при комнатной температуре обнаружили проявление акустической релаксации. Для жидкостей с большим временем колебательной релаксации установлено существование акустической щели для быстрых неравновесных эффектов с временем $\tau < 10^{-12}$ с.

Проблема освоения сверхвысоких частот (СВЧ) в акустических исследованиях жидких сред продолжает оставаться актуальной в связи с необходимостью изучения неравновесных явлений различной физической природы с очень малыми временами релаксации. Усилиями различных исследователей [1–8] был фактически преодолен интервал частот между ультразвуковыми и оптическими гиперзвуковыми измерениями. Анализ достоинств реализованных технических идей показывает, что наибольшей универсальностью и точностью обладали измерительные системы, в которых свойства жидкости не являлись определяющими для способа измерений и осуществлялось пространственно-временное разрешение акустических сигналов, как в классическом импульсном методе [9]. Применение для этой цели акустических линий задержки из плавленого кварца [10–13] позволило достичь частот ~ 1 ГГц [13], а замена их монокристаллами кварца и ниобата лития [4, 5, 14–22] в сочетании с резонаторами СВЧ [23–25] расширила частотный интервал измерений в жидкостях до ~ 3 ГГц [17–22]. Проблема точности измерений на столь высоких частотах была решена путем совмещения акустических трактов с измерителями малых интервалов распространения гиперзвука в жидкостях, основанных на принципах интерференции акустических волн [6, 20], интерференции света [15, 21, 22] и термического расширения [26].

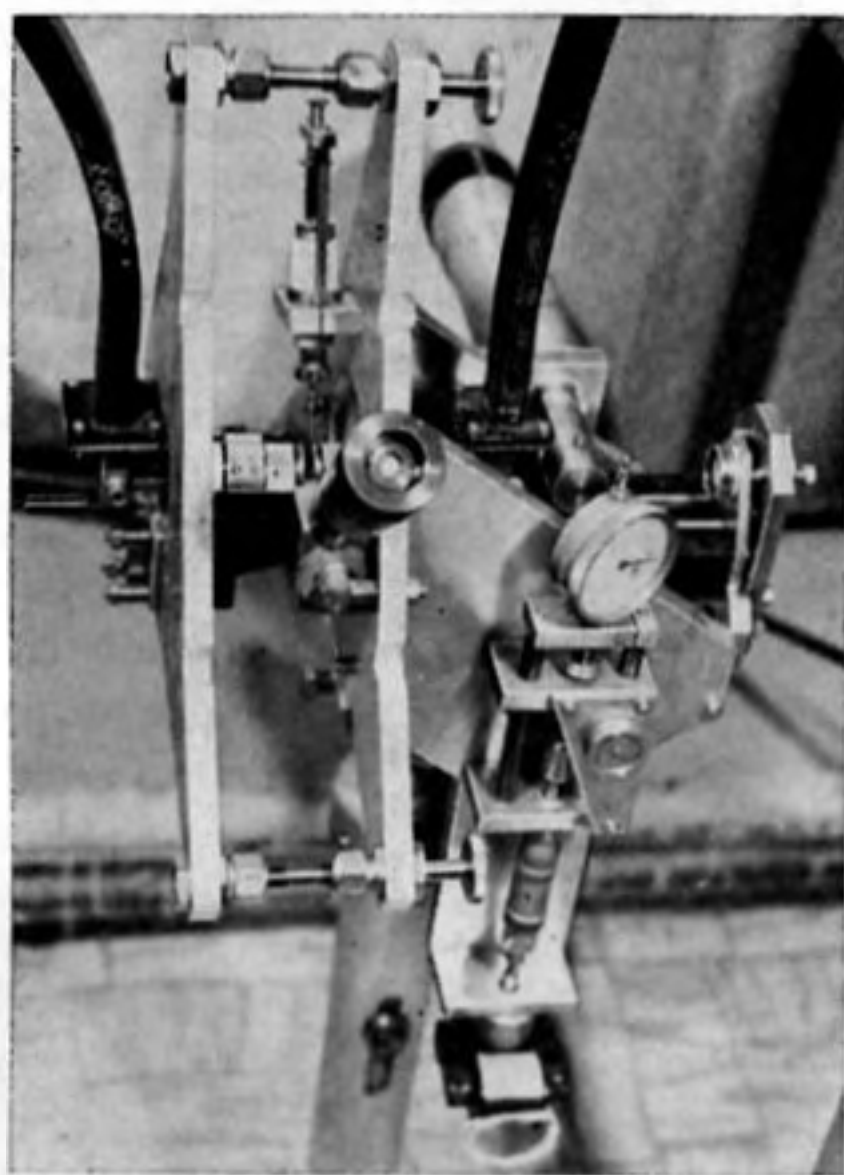
Известно [27], что рассеяние света на естественных тепловых фонах можно рассматривать в качестве метода, расширяющего верхний предел современных акустических измерений вплоть до частот ~ 10 ГГц:

$$(1) \quad f = 2(V/\Lambda)n \sin(\theta/2)$$

в зависимости от соотношения скорости звука V , длины волны источника света Λ , показателя преломления n и угла между возбуждающим и рассеянным светом θ . Использование лазеров, техники счета фотонов, корреляторов и компьютеров в спектрометрах этого типа позволяет по доплеровскому изменению частоты компонент Манделъштама-Бриллюэна (МБ) определять скорость гиперзвука с высокой точностью $\sim 0,1\%$. Что касается поглощения, то малая спектральная ширина компонент МБ, связанная с временем жизни естественных фононов, и отсутствие строгих алгоритмов обработки спектров являются причинами существенных погрешностей, с которыми иногда невозможно мириться в исследованиях.



Фиг. 1. Блок-схема взаимодействия электронных, акустических и оптических узлов гиперзвукового спектрометра



Фиг. 2. Внешний вид акустического тракта, совмещенного с интерферометром Фабри — Перо

Разработка акустического спектрометра для прямых экспериментов в коротковолновой области СВЧ диапазона стала возможной благодаря объединению в едином измерительном комплексе современных достижений электроники, лазерной техники, спектроскопии высокого разрешения и твердотельной СВЧ акустики. В результате была решена проблема измерения большого затухания акустических сигналов в жидкостях ($\alpha_{ж} \approx 5 \cdot 10^4 \div 5 \cdot 10^5$ дБ/см) на малых интервалах распространения гиперзвука ($< 2,0$ мкм) с длиной волны $\lambda \approx 0,08 \div 0,16$ мкм, т. е. существенно меньшей, чем длина волны видимого света. Параметр λ определил жесткие условия юстировки фазовой компланарности волнового фронта распространяющихся акустических колебаний, которые выдерживались [22] с угловой ошибкой $\delta\varphi \ll 0,1\lambda/D$, где $D \approx 300$ мкм — диаметр сечения гиперзвукового луча.

По своей структуре (фиг. 1) гиперзвуковой спектрометр состоит из

функционально связанных электронных, акустических и оптических узлов, являясь синтезом обычных, наиболее совершенных схем измерения параметров распространения продольных акустических волн в жидкостях, применяемых в импульсных методах переменного акустического пути.

Гиперзвуковой тракт (фиг. 1, 2), состоящий из пленки жидкости (12) и двух электроакустических элементов, один из которых подвижен, включался между гибкими волноводами, связанными с блоками генератора (1) и приемника (4). Элементы состоят из преобразователей гиперзвука — пленок пьезоэлектрической эпитаксии окиси цинка (10, 14), которые вместе с проводящими обкладками из золота нанесены на рубиновые звукопроводы (11, 13) — акустические линии задержки, выполняющие роль элементов пространственно-временного разрешения импульсных СВЧ сигналов.

Для нормально падающих волн акустическая прозрачность по интенсивности идеально плоского слоя жидкости, граничащего с кристаллами, имеет (при условии $\alpha\lambda \ll 2\pi$) вид

$$(2) \quad T_s = \frac{(1-R_s)^2}{[\exp(\alpha x) - R_s \exp(-\alpha x)]^2 + 4R_s \sin^2(2\pi x/\lambda)},$$

где $R_s = [(\kappa - 1)/(\kappa + 1)]^2$ — коэффициент отражения на границе сред, κ — соотношение импедансов кристалла и жидкости, α — амплитудный коэффициент поглощения. При $\alpha \rightarrow 0$ зависимость (2) эквивалентна соотношению Рэлея [28], а также аналогичному выражению для оптической прозрачности интерферометра Фабри — Перо [29].

Увеличение акустического пути (x) вызывает затухающие осцилляции амплитуды проходящего сигнала в зоне $\alpha x \ll 1$ и экспоненциальное убывание в зоне $\alpha x \gg 1$. Таким образом, функция

$$(3) \quad A \text{ (дБ)} = 10 \lg(1/T_s) = \alpha x \cdot 20 \lg e + 20 \lg \frac{(\kappa + 1)^2}{4\kappa}$$

$\alpha x \gg 1$

может быть аппроксимирована прямой линией с угловым коэффициентом $\alpha_{ж} [\text{дБ/см}] = \alpha [\text{см}^{-1}] 20 \lg e$. Член $20 \lg [(\kappa + 1)^2/4\kappa]$ адекватен пограничным потерям.

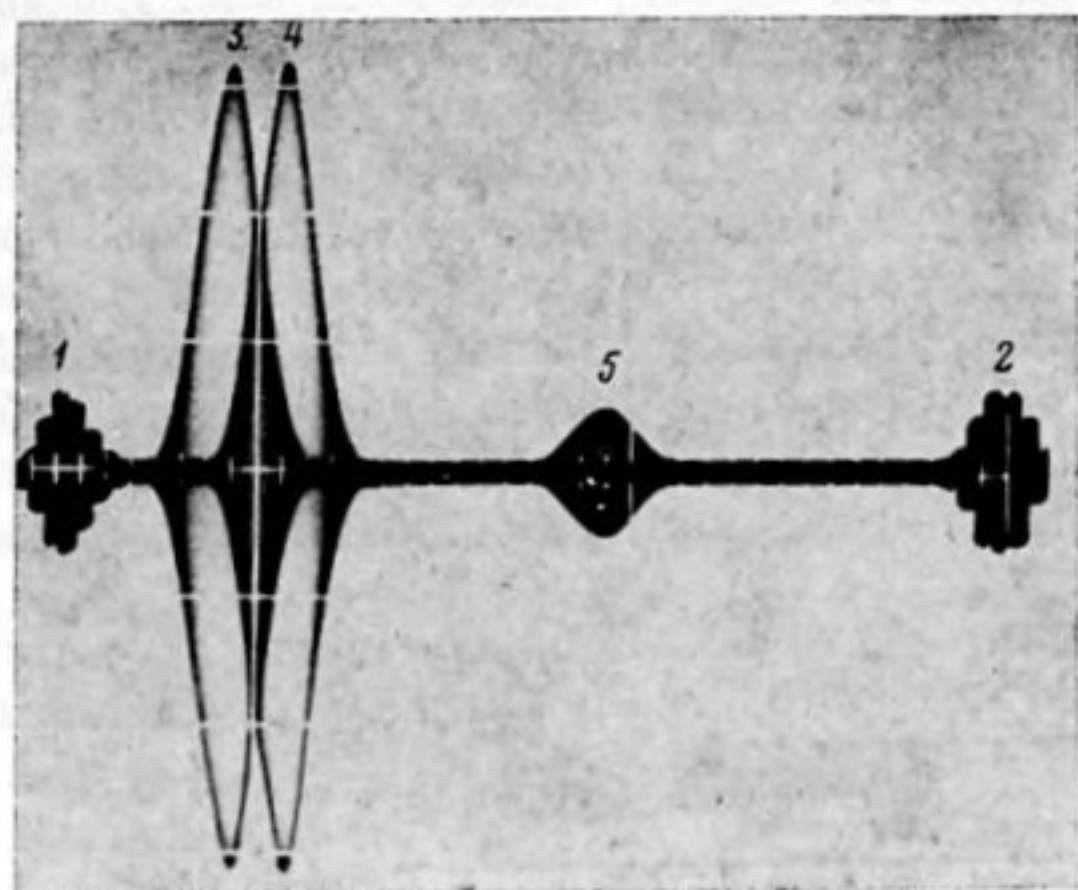
Процедура измерения коэффициента поглощения проводилась за пределами зоны осцилляций путем регистрации амплитуд проходящих жидкость сигналов a_1, a_2, \dots, a_i при фиксированных координатах соответственно x_1, x_2, \dots, x_i с последующей минимизацией квадратов невязок линейной зависимости:

$$(4) \quad \Delta A_i [\text{дБ}] = 20 \lg (a_i/a_{i+1}) = \alpha_{ж} \Delta x_i = \alpha_{ж} (x_{i+1} - x_i).$$

Гиперзвуковой тракт спектрометра совмещен с интерферометром Фабри — Перо переменной «оптической длины», который является прецизионным измерителем интервалов распространения акустических волн в жидкости. Конструктивно этот узел состоит (фиг. 1, 2) из двух юстируемых плоских зеркал (18, 19) с многослойным диэлектрическим покрытием, которые связаны с неподвижными (10, 11) и подвижными (13, 14) электроакустическими элементами гиперзвукового тракта. На эти зеркала направлялся коллимированный объективом (17) поток света He — Ne лазера (16). В результате многолучевой интерференции в фокальной плоскости камерного объектива (20) возникали концентрические кольца, нулевой порядок которых совмещался с точечной диафрагмой фотоумножителя. При изменении расстояния между рубиновыми звукопроводами, а следовательно, и между зеркалами интерферометра интенсивность света, регистрируемая системой фотоумножитель — самописец (21), определяется соотношением для функции пропускания Эйри [29]:

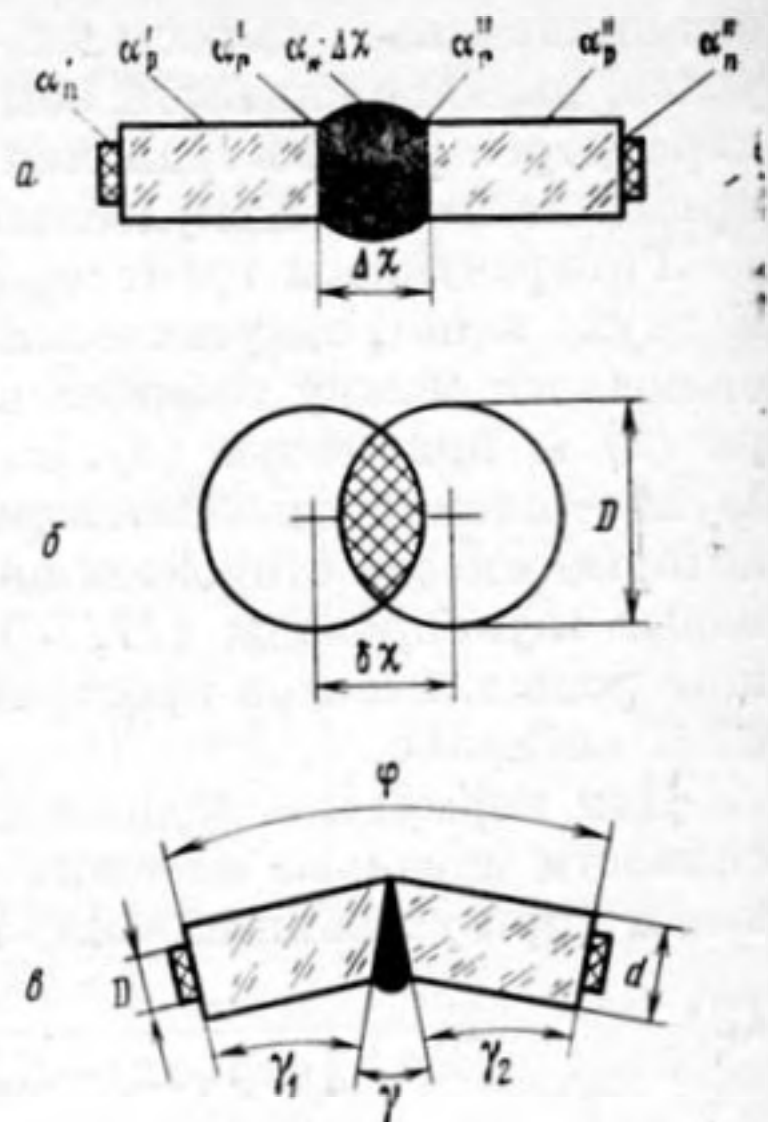
$$(5) \quad T = \frac{(1-R)^2}{(1-R)^2 + 4R \cdot \sin^2(2\pi x/\Lambda)}$$

где R — коэффициент отражения зеркал.



Фиг. 3

Фиг. 3. Наблюдаемая картина импульсов в процессе измерения. 1, 2 — отклики тракта усиления на передний и задний фронты импульса гетеродина — прямоугольной зоны $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ с электронной щели усиления; 3 — импульс гиперзвука, прошедшего жидкость; 4 — калиброванный импульс электронного тракта сравнения; 5 — повторное отражение импульса гиперзвука в рубиновом звукопроводе



Фиг. 4

Фиг. 4. Факторы ослабления сигналов в акустическом тракте

Связанная с порядком интерференции разность фаз между соседними интерферирующими лучами $m\pi = 2\pi x/\Lambda$ определяет максимумы и минимумы прозрачности интерферометра. При больших значениях $R \rightarrow 1$ максимумы имеют более узкую спектральную ширину с критерием резкости

$$(6) \quad F \approx \pi(R)^{1/2}/(1-R),$$

показывающим, во сколько раз расстояние между соседними интерференционными порядками больше ширины полосы (ϵ) на уровне половины значения пропускания (T_ϵ). Ясно, что в таком устройстве малейшее отклонение разности хода зеркал от величины $m\Lambda/2$ ($m=1, 2, 3, \dots$) приводит к резкому уменьшению интенсивности проходящего света. Это свойство интерферометра Фабри — Перо и используется в измерителе линейных смещений для прецизионной индикации координат x_i переменного акустического пути в жидкости через интервалы $\Lambda/2$ ($\Lambda=0,6328$ мкм). Нетрудно показать, что при отсчете интервала $\Delta x_i = m\Lambda/2$ в двух позициях x_1 и x_2 на уровне T_Δ , близком к максимальному значению функции пропускания (T_{\max}), относительная погрешность измерительного устройства составляет величину

$$(7) \quad 2 \frac{\delta x_i}{\Delta x_i} = 2[(T_{\max} - T_\Delta)/T_\Delta]^{1/2}/mF,$$

где m — целое число отсчитываемых оптических полуволин, F — константа интерферометра Фабри — Перо, $[(T_{\max} - T_\Delta)/T_\Delta]^{1/2}$ — объективный фактор дрейфа, позволяющий сделать отсчет фиксированной координаты с точностью, определяемой временными, температурными, конвективными и прочими нестабильностями.

Волноводная техника СВЧ и трудоемкая операция юстировки приемопередающих электроакустических систем определила выбор многофункциональной схемы электронного комплекса, в которой режимы контроля работоспособности акустических и электронных узлов спектрометра,

Таблица 1

Соединение	Данные предельно высоких частот				Результаты на частоте 9,375 ГГц					f_c , ГГц
	$10^{17} \cdot \alpha / f^2$	f , ГГц	ссылка	$\alpha \lambda$ [20]	$10^{17} \cdot \alpha / f^2$	$\alpha \lambda$	$\delta \alpha$, %	σ , %	t , °C	
Бензол	53	2,9	[18]	0,247	14,4	0,20	2,7	0,6	21,0	0,62
Хлорбензол	86	1,9	[30]	0,336	30,5	0,39	4,0	1,4	20,2	4,0 (§)
Бромбензол	92	1,9	[30]	0,308	36,7	0,42	6,9	1,6	20,1	4,4 (§)
Иодбензол	142	1,9	[30]	0,259	34,5	0,38	4,2	1,4	21,5	3,0 (§)
Нитробензол	58	1,8	[30]	0,247	27,1	0,39	4,9	1,6	21,0	4,4 (§)
Анилин	39	2,9	[18]	—	30,8	0,49	4,5	1,5	21,5	4,0
Толуол	62	2,9	[18]	0,265	35,4	0,48	3,9	1,2	20,1	6,9
Циклопентен	116	1,2	[*]	—	39,1	0,47	7,0	2,1	20,0	4,8
Циклопентан	114	1,2	[*]	—	32,6	0,41	7,4	2,1	20,3	5,2
Циклогексен	73	1,5	[14]	0,250	40,1	0,49	7,3	6,0	20,1	6,5 (§)
Циклогексан	160	1,5	[14]	0,385	49,0	0,64	6,3	1,3	25,0	4,4 (§)
Метилцикло- гексан	56	1,5	[14]	0,198	63,2	0,76	10,2	4,5	20,0	>10
Циклогептан	86	0,13	[*]	—	46,3	0,65	6,7	1,4	20,2	8,5
Фуран	325	0,9	[31]	—	11,8	0,14	3,7	1,4	20,1	0,102
Тетрагидро- фуран	110	1,2	[*]	—	24,6	0,33	4,3	1,8	20,1	3,8
Тиофен	29	2,9	[18]	0,114	11,3	0,15	2,9	0,6	21,0	0,27
Пиррол	122	0,9	[31]	—	20,1	0,29	3,4	1,5	19,9	0,56 (§)
Пиридин	88	1,9	[30]	—	19,8	0,29	3,3	1,4	20,1	0,85 (§)
Сероуглерод	11	2,9	[18]	0,0396	7,0	0,08	4,8	2,3	20,0	0,076
Тетрахлор- метан	152	2,9	[18]	0,500	39,6	0,40	6,6	0,8	20,1	1,61
Вода	24	2,9	[18]	0,1021	22,9	0,32	4,7	1,1	20,0	>10

$\Delta S = 123$ дБ; [*] — неопубликованные измерения автора; (§) — рассчитана на ЭВМ по низкочастотным данным из литературы, (+) — $f = 2,8$ ГГц ($t = 20^\circ \text{C}$).

Таблица 2

Соединение	$10^{17} \cdot \alpha / f^2$, $\text{cm}^{-1} \text{c}^2$ ($t \approx 20^\circ \text{C}$)						
	8,7 ГГц	8,8 ГГц	9,0 ГГц	9,2 ГГц	9,3 ГГц	~9,4 ГГц	9,6 ГГц
Фуран	11,8	12,0	12,2	11,9	—	11,8	—
Тетрагидро- фуран	26,9	26,2	24,9	24,5	—	24,6	—
Бензол	15,9	15,2	15,1	15,0	14,9	14,4	14,2
Циклопентан	37,7	36,6	35,4	34,1	—	32,6	—
ΔS , дБ	109+	109+	112+	111+	115+	123*	114+
ΔA_1 , дБ	99	99	100	102	104	105	107

(+) — перестраиваемый клистрон; (*) — маломощный магнетрон.

а также процедура акустических измерений реализовывались без разборки волноводных трактов.

В режиме измерения поглощения гиперзвука блок синхронизации (3) поочередно запускал измерительный и калибровочный тракты, синхронно с которыми управлялись общие функциональные узлы двухканальной электроники — развертка индикатора, импульсный гетеродин и система селекции сигналов. Измерительный тракт состоял (фиг. 1) из генератора СВЧ (1), который через циркулятор (9) питал акустическую ячейку с жидкостью (10–14) радиоимпульсами длительностью $\tau \approx 2,5 \cdot 10^{-7}$ с при скважности $\sim 10^{-3}$ с пиковой мощностью (P_r) не более 1 Вт. Существенно

ослабленный СВЧ сигнал через аттенюатор (15) и циркулятор (8) поступал на вход радиоприемного устройства (4) с полосой пропускания ~ 20 МГц и максимальной пороговой чувствительностью $(P_{\text{ш}}) \sim 5 \cdot 10^{-13}$ Вт. Величина $\Delta S = 10 \lg (P_r / P_{\text{ш}})$ для конкретных условий эксперимента приведена в табл. 1, 2. Для измерения поглощения методом сравнения в интервалах между смежными сигналами измерительного тракта с помощью генератора (2) вырабатывались СВЧ импульсы, которые через циркуляторы (6, 8) также подавались в тракт усиления приемника (4), предварительно калиброванной аттенюатором (7) амплитуды. В результате на экране индикатора возникала система импульсных сигналов (фиг. 3), не interfering при совмещении и удобных для операции их сравнения в процессе измерения соотношения амплитуд выражения (4).

Так как акустический путь в равных по длине кристаллах рубина был одинаковым, а задержкой сигнала в пленке жидкости можно пренебречь, то измерительная схема могла функционировать в режиме когерентного фазометрического устройства [21] при смещении первого эхо-импульса излучающей системы с сигналом, однократно прошедшим гиперзвуковой тракт с жидкостью. При изменении акустического пути в жидкости фазовые соотношения между этими сигналами изменяются, причем в зоне $\alpha x \gg 1$ изменение расстояния на длину волны гиперзвука вызывает фазовое различие в 2π . Таким образом, компенсационный нуль-отсчет [6] в точках с координатами x_i и x_{i+1} , удовлетворяющими условию $x_{i+1} - x_i = N\lambda$, позволял определять изменение сигнала ΔA_i на интервалах, кратных длине акустической волны в жидкости, т. е. измерять величину

$$(8) \quad \alpha\lambda = \Delta A_i / N \cdot 20 \lg e; \quad N = 1, 2, 3, \dots$$

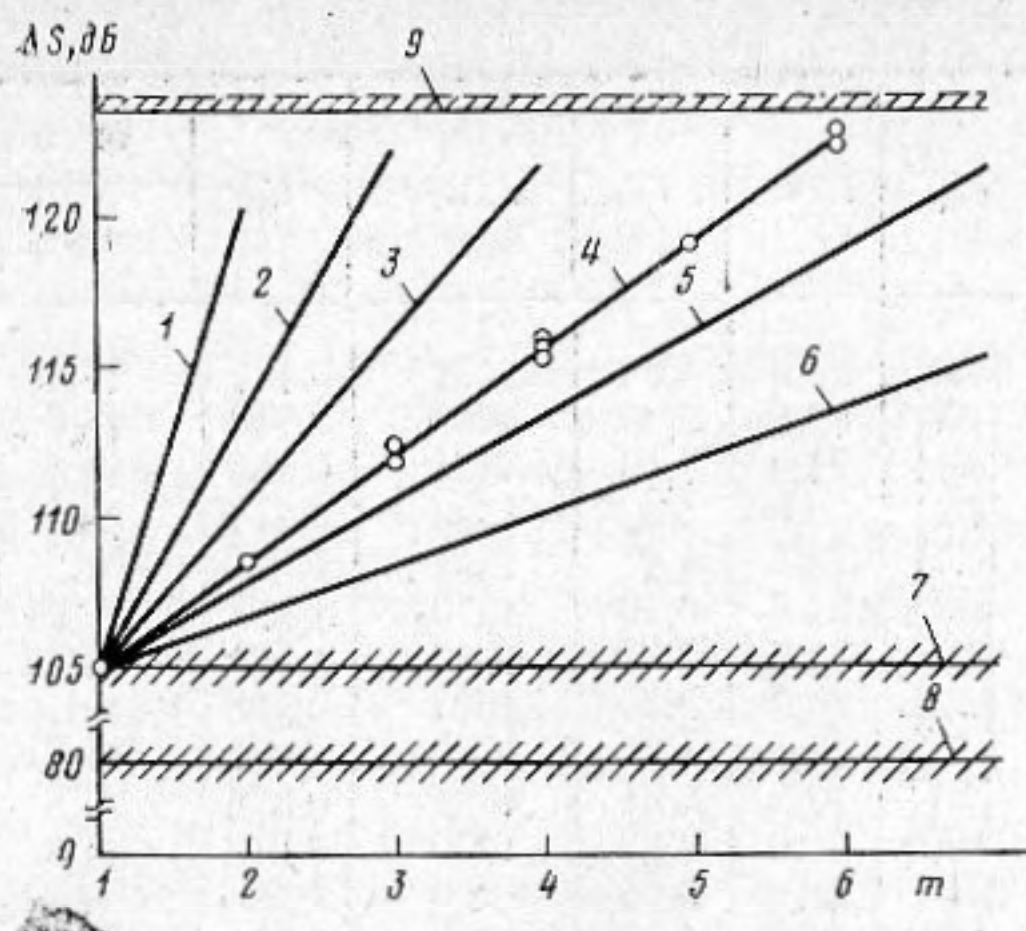
Регистрация фазовой интерференции сигналов была использована также для индикации момента соприкосновения звукопроводов в позиции при x_0 . Для этой цели создавались искусственные микровибрации, которые вызывали реально наблюдаемую амплитудную нестабильность суммарного сигнала, исчезающую при касании кристаллов. Такая индикация была необходима для совмещения начала отсчета акустического пути x_1 с оптическим интерференционным максимумом при минимальном расстоянии $x_1 - x_0 \neq 0$. После такой операции примесный когерентный сигнал подавлялся аттенюатором (5) и далее измерялось соотношение параметров выражения (4). При измерении $\alpha\lambda$ подавление было частичным, удовлетворяющим условию равенства амплитуд двух вышеупомянутых сигналов при их противофазности.

В режиме контроля (без жидкости) работоспособность электроакустических элементов поочередно оценивалась по абсолютной интенсивности сигналов, циркулирующих в рубиновых звукопроводах с последующим сравнением измеренных и паспортных интегральных потерь для первого отраженного эхо-импульса.

Представляя резерв измерительного комплекса в виде

$$(9) \quad \Delta A = \alpha_{\text{ж}} \Delta x = \Delta S - \sum_{i=1}^5 \alpha_i,$$

можно выделить следующие основные виды потерь в тракте прохождения сигналов (фиг. 4, а, б, в): $-\alpha_1 = \alpha_{\text{п}}' + \alpha_{\text{п}}''$ — потери преобразования и расогласования; $-\alpha_2 = \alpha_{\text{р}}' + \alpha_{\text{р}}''$ — поглощение в рубиновых звукопроводах; $-\alpha_3 = \alpha_{\text{г}}' + \alpha_{\text{г}}'' = 20 \lg [(\kappa + 1)^2 / 4\kappa]$ — пограничные потери; $-\alpha_4 < 4$ дБ — потери пассивных элементов измерительного тракта: волноводов и их соединений, циркуляторов (8, 9), начального затухания аттенюатора (15); $-\alpha_5 = 10 \lg [\pi / (\beta - \sin \beta)]$ — потери геометрические (фиг. 4, б) за счет ошибки (δx) установки соосности излучающей и регистрирующей гиперзвук системы, где $\beta_{\text{рад}} = 2 \arccos (\delta x / D)$; $-\alpha_6 = \alpha_{\text{ж}} \cdot \Delta x_0$ — потери на интервале $\Delta x_0 = x_1 - x_0$ при выборе начальной точки отсчета (x_1) вне зоны акустической интерференции. Практически во всех экспериментах выполнялось



Фиг. 5. Соотношение динамических характеристик спектрометра и результаты измерений на частоте 9,375 ГГц. 1 — метилциклогексан; 2 — толуол; 3 — вода; 4 — бензол; 5 — тиофен; 6 — сероуглерод; 7 — уровень отсчета затухания сигнала в жид-

кости — ΔA_1 , адекватный суперпозиции исходных потерь $\sum_{i=1}^7 \alpha_i$; 8 — уровень из-

меримых потерь $\sum_{i=1}^4 \alpha_i$; 9 — максимальный предел $\Delta S \approx 123$ дБ на уровне отношения сигнал/шум ~ 1

условие $\Lambda > \Delta x_0 > \Lambda/2$; $-\alpha_7 = \alpha_{ж} [2\nabla + (d/2) \operatorname{tg} \gamma]$ — потери технологические (фиг. 4, в), где $\gamma_{\max} = (\gamma_1 + \gamma_2) V_{ж}/V_{к}$; $\Phi_{\max} = (\gamma_1 + \gamma_2) [1 - (V_{ж}/V_{к})]$; $V_{ж}$ и $V_{к}$ — соответственно скорость звука в жидкости и кристалле. Таким образом, при механическом контакте звукопроводов (x_0) пленка жидкости полностью не вытеснялась из пространства между кристаллами, и гиперзвук неизбежно преодолевал некоторое конечное расстояние, обусловленное пределом точности обработки взаимной параллельности (γ_1, γ_2) и плоскостности (шероховатости — ∇) торцов звукопроводов.

Из выражений для α_6 и α_7 вытекает, что условие $\alpha x \gg 1$ в (3) должно быть менее критично. Кроме того, на столь высоких частотах плохо выполняются требования $\nabla \ll \lambda$ и $d \operatorname{tg} \gamma \ll 0,1 \lambda$, что является объективным фактором нарушения идеальной плоскопараллельности слоя жидкости. Хотя точность системы юстировки спектрометра ($\delta\phi \approx 0,6''$) позволяла управлять фазовой плоскостью волнового фронта, достигающего приемного преобразователя, однако следует считать, что это относилось лишь к первому, наиболее интенсивному, члену волновой суперпозиции. Очевидно, что фазовая компланарность суперпозиции последующих сигналов, определяющих интерференционные осцилляции по соотношению (2), расходится, если вышеупомянутые условия для ∇ и γ не выполнены. Эти обстоятельства были определяющими в сокращении интервала протяженности слабо выраженной акустической интерференции и фиктивном расширении зоны измерений (Δx_i). Независимо от этого резерв (~ 43 дБ) измерительного комплекса (фиг. 5)

$$(10) \quad \Delta A = \alpha_{ж} [\Delta x_i + \Delta x_0 + 2\nabla + (d/2) \operatorname{tg} \gamma]$$

позволял исключить принципиальные ограничения корректным выходом в зону $\alpha x \gg 1$. Следует добавить, что интерференцию иногда подавляют искусственно незначительной разъюстировкой акустического тракта либо разделением сигналов волновой суперпозиции в пространстве и времени условием $2x > V_{ж} \tau$.

Таблица 3

Соединение	Ссылка	t, °C	f, ГГц	V, м/с	$\alpha\lambda$	$10^{17} \cdot \alpha/f^2$, см ⁻¹ с ²		Различие, Δ%
						оптика	акустика *	
Бензол	[32]	20,0	4,94	1471	0,134	18,4	24,8	-26
»	[33]	22,5	5,00	1490	0,116	15,6	24,5	-36
»	[34]	21,9	7,10	1501	0,155	14,5	17,6	-18
Толуол	[32]	20,0	4,42	1326	0,211	36,0	60,9	-41
»	[33]	22,3	4,47	1341	0,369	61,5	60,6	+1
»	[34]	21,8	6,49	1376	0,339	37,9	48,2	-21
Тетрахлорметан	[33]	21,6	3,32	1018	0,412	122	124	-2
»	[32]	20,0	3,54	1022	0,528	146	114	+28
»	[35]	20,0	4,62	1075	0,407	81,9	81,1	+1
»	[34]	22,5	4,81	1046	0,376	81,8	77,2	+6
Сероуглерод	[36]	20,0	3,23	1259	0,048	11,8	9,9	+19
»	[36]	20,0	6,14	1260	0,054	7,0	7,6	-8
Хлорбензол	[30]	25,0	4,53	1332	0,211	35,0	67,9	-48
Бромбензол	[30]	25,0	4,20	1195	0,231	46,0	80,3	-43
Иодбензол	[30]	25,0	4,19	1161	0,316	65,0	82,9	-22
Нитробензол	[37]	20,0	5,31	1535	0,260	32,0	40,0	-20
Анилин	[33]	21,6	5,99	1695	0,421	41,5	37,0	+12
Циклогексан	[33]	22,5	4,21	1350	0,491	86,4	108,4	-20
»	[34]	22,3	6,09	1346	0,480	58,5	76,6	-24
Тиофен	[30]	20,0	4,90	1436	0,155	22,0	15,1	+46
Пиридин	[30]	23,0	5,20	1547	0,201	24,9	27,4	+9

(*) — интерполяции по соотношению (11).

Так как исследования проводились в тонких пленках жидкостей, в которых гиперзвук распространялся на интервалы, не превышающие нескольких тысяч «молекулярных диаметров», могли возникнуть вопросы: соответствуют ли измеряемые параметры веществ акустическим свойствам жидкого состояния, не искажают ли силы поверхностного натяжения, упорядоченная структура поверхности монокристалльных звукопроводов и иные структурные явления в тонких пленках упругих и диссипативных свойств жидкостей? Тщательные опыты в бензоле (фиг. 5), в которых дисперсия результатов измерений (σ) составляла $\sim 0,6\%$, не обнаружили очевидных аномалий. Величина $\Delta A_i / \Delta x_i$, адекватная поглощению ($\alpha_{ж}$), оказалась неизменной для различных участков акустического пути в пределах точности эксперимента. Характер частотной зависимости поглощения в объектах с ясной природой акустической релаксации (CS_2 , C_4H_4S , C_6H_6) также не имел необъяснимых отклонений.

В табл. 1, 2 представлены результаты измерений, которые в полной мере характеризуют возможности и точность спектрометра, а также позволяют сопоставить эту информацию с некоторыми данными предыдущих исследований на наиболее высоких частотах, в том числе полученными методом рассеяния света (табл. 3). Характерная частота релаксации f_c найдена обработкой на ЭВМ большинства имеющихся в литературе сведений о поглощении звука с учетом результатов на частоте ~ 10 ГГц. Частотный ход поглощения аппроксимировался соотношением, приемлемым для изолированного процесса с одним временем акустической релаксации:

$$(11) \quad \alpha / f^2 = A' / [1 + (f / f_c)^2] + B,$$

где A' , B , f_c — феноменологические релаксационные параметры.

Максимальная относительная ошибка измерения параметра α / f^2 не превышала величины

$$(12) \quad \delta\alpha = \delta A / \Delta A_i + 2(\delta x_i / \Delta x_i + \delta f / f),$$

где δA и δf — абсолютные погрешности калибровочного аттенюатора и частотомера соответственно. При определении $\alpha_{ж}$ была использована статистическая обработка двумерного массива данных (ΔA_i , Δx_i) методом наименьших квадратов. Результаты такой процедуры для некоторых жидких объектов соответствуют прямым линиям с различающимся наклоном (фиг. 5).

Предварительный анализ результатов позволяет утверждать, что имеется конечное различие между частотными асимптотами (B) и значением «классического» поглощения в маловязких объектах с ясной природой колебательной релаксации. Наличие такой акустической щели в сероуглероде, фуране, тиофене и бензоле следует рассматривать как факт существования в них неравновесных явлений с временами релаксации $\tau_r < 10^{-12}$ с. Иная причина может состоять в частично изотермическом распространении звука на этих частотах либо в наличии примесей, следы которых могут существенно облегчать обмен колебательной энергией.

Выполненные измерения также показывают, что представления о колебательной релаксации в сравнительно простых молекулярных структурах являются лишь определенной степенью наших знаний о природе этого явления, скрытого для более сложных объектов весьма коротким временем жизни возбужденных состояний.

В заключение выражаю благодарность М. А. Григорьеву и руководимому им коллективу сотрудников Саратовского университета за изготовление преобразователей гиперзвука с параметрами, отвечающими пределу современных достижений микроволновой акустики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ringo G. R., Fitzgerald J. W., Hurdle B. G. Propagation of ultra-high-frequency sound in mercury.— *Phys. Rev.*, 1947, v. 72, p. 87–88.
2. Dunn F., Breyer J. E. Generation and detection of ultra-high-frequency sound in liquids.— *J. Acoust. Soc. Amer.*, 1962, v. 34, № 6, p. 775–778.
3. Stewart E. S., Stewart J. L. Acoustical measurements with 3- and 10 Gc/sec quartz-cavity resonator.— *J. Acoust. Soc. Amer.*, 1963, v. 35, № 7, p. 975–981.
4. Бердыев А. А., Лежнев Н. Б. Метод исследования акустических свойств жидкостей на частотах 300–1000 МГц.— *Акуст. ж.*, 1966, т. 12, № 2, с. 247–250.
5. Plass K. G. Ultraschalldämpfung in flüssigkeiten bei 1 Ghz.— *Acustica*, 1965, v. 15, p. 446.
6. Leonard R. W., Seguin H. Acoustical interferometer for velocity and attenuation measurements in liquids over wide frequency and temperature range.— *J. Acoust. Soc. Amer.* 1966, v. 40, p. 1467–1472.
7. Gordon E. I., Cohen M. G. High-resolution Brillouin scattering.— *Phys. Rev.*, 1967, v. 153, p. 201–207.
8. Takagi K., Negishi K. Measurement of UHF ultrasonic attenuation in liquids by optical heterodyne method.— *Japan J. Appl. Phys.*, 1975, v. 14, p. 29–34.
9. Pellam J. R., Galt J. K. Application of pulse technique to velocity and absorption measurements at 15 megacycles.— *J. Chem. Phys.*, 1946, v. 14, № 10, p. 608–614.
10. Rapuano R. A. Ultrasonic absorption from 75 to 280 Mc/sec.— *Phys. Rev.*, 1947, v. 72, p. 78–80.
11. Andreae J. H., Bass R., Heasell E. L., Lamb J. Pulse techniques for measuring ultrasonic absorption in liquids.— *Acustica*, 1958, v. 8, № 3, p. 131–142.
12. Бердыев А. А., Лежнев Н. Б. К вопросу об измерении поглощения ультразвука в жидкостях.— *Акуст. ж.*, 1963, т. 9, № 1, с. 113–115.
13. Hunter J. L., Dardy H. D. Ultrahigh-frequency ultrasonic absorption cell.— *J. Acoust. Soc. Amer.*, 1964, v. 36, p. 1914–1917.
14. Plass K. G. Relaxationen in organischen flüssigkeiten bei 1 Ghz.— *Acustica*, 1967/1968, v. 19, p. 236–242.
15. Berdyev A. A., Lezhnev N. B., Lapkin V. V., Shubina M. G. Ultrasonic relaxation in organic liquids and solutions within frequency range of 20–1500 Mc/sec.— *Proc. 6-th Intern. Congr. Acoust. Tokyo*, 1968, J-5-3, p. 41–44.
16. Парников К., Хабибуллаев П. К., Халиулин М. Г. Измерение поглощения гиперзвука в ряде жидкостей при частотах 1–2 ГГц.— *Акуст. ж.*, 1969, т. 15, № 3, с. 466–468.
17. Бердыев А. А., Лежнев Н. Б., Назарова Г. А. Акустическая аппаратура для исследования жидкостей на частотах 2–3 ГГц.— *Изв. АН ТССР. Сер. ФТХ и ГН.* 1969, т. 1, с. 110–112.

18. Бердыев А. А., Лапкин В. В., Лежнев Н. Б. Поглощение ультразвука в жидкостях в диапазоне частот 20—3000 Мгц.— Изв. АН ТССР. Сер. ФТХ и ГН, 1969, т. 3, с. 108—110.
19. Белинский Б. А., Карабаев М., Лагунов А. С. Исследования коэффициента поглощения когерентного звука в жидкостях импульсным методом в диапазоне частот 6 Мгц — 3 Ггц.— Изв. АН АрмССР. Сер. Физика, 1969, т. 4, № 3, с. 164—169.
20. Plass K. G. Vibrational relaxation in liquids.— *Berichte der bunsen Gesellschaft für Phys. Chem.*, 1970, v. 74, № 4, p. 343—347.
21. Berdyev A. A., Lezhnev N. B. Absorption and dispersion of ultra-high-frequency sound in liquids.— *Proc. 7-th Intern. Congr. Acoust. Budapest*, 1971, 19M2, p. 5—8.
22. Лежнев Н. Б. Гиперзвуковые методы исследований в физике жидкого состояния.— Докл. Ин-та основных проблем техники Польской АН. Варшава, 1978.
23. Баранский К. Н. Возбуждение гиперзвуковых колебаний в кварце.— *Кристаллография*, 1957, т. 2, № 2, с. 299—302.
24. Баранский К. Н. Возбуждение в кварце колебаний гиперзвуковых частот.— Докл. АН СССР, 1957, т. 114, № 3, с. 517—519.
25. Böttmel H. E., Dransfeld K. Excitation of very-high-frequency sound in quartz.— *Phys. Rev. Lett.*, 1958, v. 1, № 7, p. 234—236.
26. Белинский Б. А., Лагунов А. С., Карабаев М. Импульсная гиперзвуковая установка для измерения акустических параметров жидкости. А. с. № 278262.— Оpubл. в Б. И. 30.10.1970.
27. Фабелинский И. Л. Молекулярное рассеяние света. М.: Наука, 1965.
28. Rayleigh J. W. *The theorie of sound*. London, 1926.
29. Калитеевский Н. И. Волновая оптика. М.: Высшая школа, 1978.
30. Хабибуллаев П. К., Халиулин М. Г., Алиев С. С., Парниев К., Шахпаронов М. И. О колебательной релаксации в жидкостях.— В кн.: Физика и физико-химия жидкостей. Изд-во МГУ, 1972, т. 1, с. 37—93.
31. Лагунов А. С., Белинский Б. А. Исследование акустических свойств жидких бензола, пиридина, пиррола и фурана в диапазоне частот 6—900 Мгц.— В кн.: Применение ультраакустики к исследованию вещества. Изд-во Моск. обл. пед. ин-та, 1967, т. 22, с. 85—96.
32. Маш Д. И., Старунов В. С., Тиганов Е. В., Фабелинский И. Л. Интенсивность и ширина компонент тонкой структуры линии рассеянного света в жидкостях.— *Ж. эксп. и теор. физ.*, 1965, т. 49, № 6(12), с. 1764—1773.
33. Арефьев И. М., Гладкий В. А., Станков В. А. Измерение поглощения гиперзвука в жидкостях методом светорассеяния.— В кн.: Краткие сообщения по физике. Изд-во ФИАН СССР, 1972, № 5, с. 57—65.
34. Fleury P. A., Chiao R. J. Dispersion of hypersonic waves in liquids.— *J. Acoust. Soc. Amer.*, 1966, v. 39, № 4, p. 751—752.
35. Stegeman G. I. A., Gornall W. S., Volterra V., Stoicheff B. P. Brillouin scattering and dispersion and attenuation of hypersonic thermal waves in liquid carbon tetrachloride.— *J. Acoust. Soc. Amer.*, 1971, v. 49, № 3, p. 979—993.
36. Gewurtz S., Gornall W. S., Stoicheff B. P. Brillouin spectra of ethyl ether and carbon disulfide.— *J. Acoust. Soc. Amer.*, 1971, v. 49, № 3, p. 994—1000.
37. Старунов В. С., Фабелинский И. Л. Тепловое и вынужденное молекулярное рассеяние света.— В кн.: Современные проблемы физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1970, т. 5, с. 174—203.

Физико-технический институт
Академии наук Туркменской ССР

Поступила в редакцию
28.II.1980