

## Исследования механизма акустических потерь вблизи температуры плавления молекулярных кристаллов

Н. Мухтаров, Л. Р. Саримов

*В работе приводятся результаты экспериментально-теоретических исследований скорости распространения и коэффициента поглощения продольных ультразвуковых волн (УЗВ) вблизи температуры плавления моно- и поликристаллических структур кристаллов дибензила, а также в их расплаве вблизи температуры кристаллизации. Обнаруженные аномалии в значениях скорости и коэффициента поглощения УЗВ поддаются качественному описанию с помощью феноменологической теории, учитывающей инерционные свойства параметра релаксации. Полученное выражение для коэффициента поглощения УЗВ на длину волны полностью описывает влияние релаксационных процессов и резонансных явлений на аномалии акустических характеристик в области плавления дибензила, являющегося типичным молекулярным кристаллом.*

*Ключевые слова:* скорость, поглощение, волна, частота, ультразвук, кристалл, поликристалл, релаксация, резонанс, плавление.

### Введение

Исследование влияния несовершенства кристаллической решетки (примеси, радиационные дефекты, поликристаллическая структура) на переходные процессы, предвещающие плавление вещества, является актуальной проблемой физики конденсированного состояния. Эта проблема тесно связана с прогнозированием пределов устойчивости твердых тел при различных внешних воздействиях. Интерес к данной проблеме стимулируется не только их ролью в изучении динамики кристаллической решетки и в понимании процессов, происходящих в сложных органических соединениях типа молекулярных кристаллов, но и реальными потребностями практики для различных технологических процессов, связанных с получением новых материалов для техники.

В свете изложенного изучение поведения акустических характеристик вблизи температуры плавления и кристаллизации несовершенных кристаллов представляет определенный интерес. Среди

экспериментальных методов изучения свойств кристаллов ведущее место занимают акустические методы исследования, основанные на измерении скорости и коэффициента поглощения упругих волн. Являясь одним из наиболее информативных способов исследования, они могут дать важные сведения о термодинамических характеристиках исследуемых кристаллов. Ультразвуковые исследования в области температуры плавления и кристаллизации проводились в парафинах [1, 2], в поликристаллах бензола и дифенила [3], этиленгликоле и в ряде других органических соединениях [4]. В последнее время, особенно в связи с развитием направлений в области нанотехнологий, возрос интерес к акустическим исследованиям плавления и кристаллизации наноструктурированных материалов [5]. Однако в большинстве работ при интерпретации экспериментальных результатов о механизме акустических потерь делаются лишь некоторые предварительные предположения.

Целью данной работы является проведение теоретических исследований по выявлению механизма акустических потерь в поликристаллах дибензила, проведенных на основе ранее полученных экспериментальных результатов [6, 7]. Заметим, что дибензил является типичным молекулярным кристаллом, т. е. кристаллом, образованный из молекул. Молекулы связаны между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, внутри же молекул между атомами действует более прочная ковалентная связь.

---

Мухтаров Низамитдин, профессор, д.ф.-м.н.  
Саримов Ленар Рафисович, доцент, к.т.н.  
Набережночелнинский институт Казанского (Приволжского) федерального университета.  
Россия, 423812, г. Набережные Челны, проспект Сююмбике, 10А.  
Тел./факс: +7(8552) 39-59-72. E-mail: nmuhtarov2014@mail.ru

Статья поступила в редакцию 15 октября 2017 г.

© Мухтаров Н., Саримов Л. Р., 2017

### Проведённые эксперименты

С целью изучения влияния поликристалличности структуры на процесс плавления органических кристаллов ранее нами были проведены исследования термодинамических характеристик поликристаллов дибензила методом ультразвуковой спектроскопии [6, 7]. Исследования проводились в мелкозернистых и блочных структурах кристаллов дибензила с размерами кристаллитов  $D = 0,03; 4,0; 6,5; 9,5$  и  $14$  мм в диапазоне частот  $3\text{--}20$  МГц и широкой области температур, включающей и область плавления.

Результаты исследований в виде температурной зависимости отношения коэффициента поглощения УЗВ  $\alpha$  к квадрату частоты  $\nu$  (т. е. в виде  $\alpha/\nu^2$ ) и УЗВ-скорости  $\upsilon$  представлены соответственно на рис. 1 и рис. 2. На них пунктирной вертикалью обозначена температура плавления кристаллов дибензила. Из анализа результатов экспериментов следует, что вблизи температуры плавления, во всех исследованных структурах наблюдается максимум поглощения УЗВ (см. рис. 1). В крупнозернистых структурах и структурах, близких к монокристаллу, величина  $\alpha/\nu^2$  вдали от

точки плавления не зависит от температуры, но при подходе к ней (за  $3\text{--}4$  К) наблюдается резкий подъем на кривой  $\alpha/\nu^2$ . В мелкозернистой структуре ( $D = 0,03$  мм) максимум поглощения смещен в сторону более низких температур по сравнению с температурой плавления, и её величина выше (на  $1\text{--}2$  порядка) поглощения в структурах, близких к монокристаллу (рис. 1, кривая 1). В монокристаллах дибензила линейная зависимость скорости УЗВ  $\upsilon$  простирается до температур, расположенных на  $1\text{--}2$  К ниже температуры плавления, где дальнейшее приближение к точке плавления сопровождается резким спадом ее значения (рис. 2, кривая 1). В мелкозернистых структурах в широком интервале температур наблюдается медленное нарастание спада скорости УЗВ по мере приближения к температуре плавления (рис. 2, кривая 2). В расплаве дибензила температурная зависимость скорости УЗВ изменяется линейно и эта линейная зависимость не нарушается при приближении к температуре кристаллизации (рис. 2, кривая 3). При переходе расплава в переохлажденное состояние аномалий как в значениях скорости, так и в значениях поглощения УЗВ не наблюдается.

$$\frac{\alpha}{\nu^2}, 10^{-14} \text{ см}^{-1} \text{ с}^{-2}$$

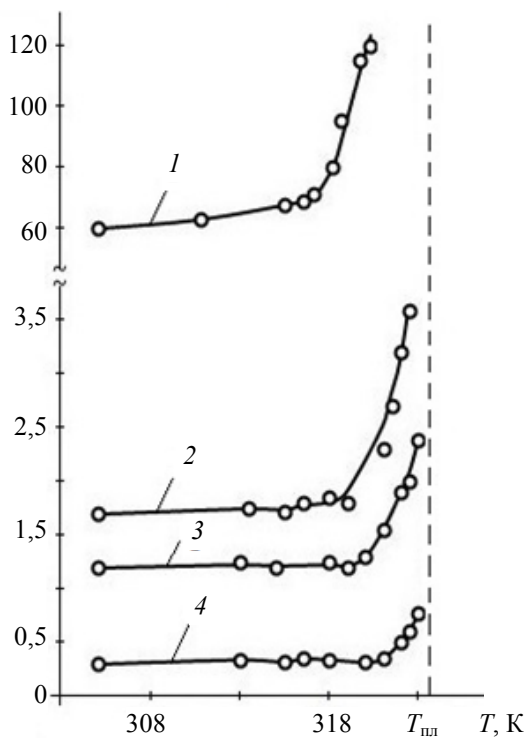


Рис. 1. Температурная зависимость отношения коэффициента поглощения УЗВ к квадрату её частоты в поликристаллах дибензила на частоте  $\nu = 4,8$  МГц для разных характерных размеров кристаллитов  $D$ : кривая 1 –  $D = 0,03$  мм; 2 –  $D = 4$  мм; 3 –  $D = 6,5$  мм; 4 –  $D = 14$  мм.

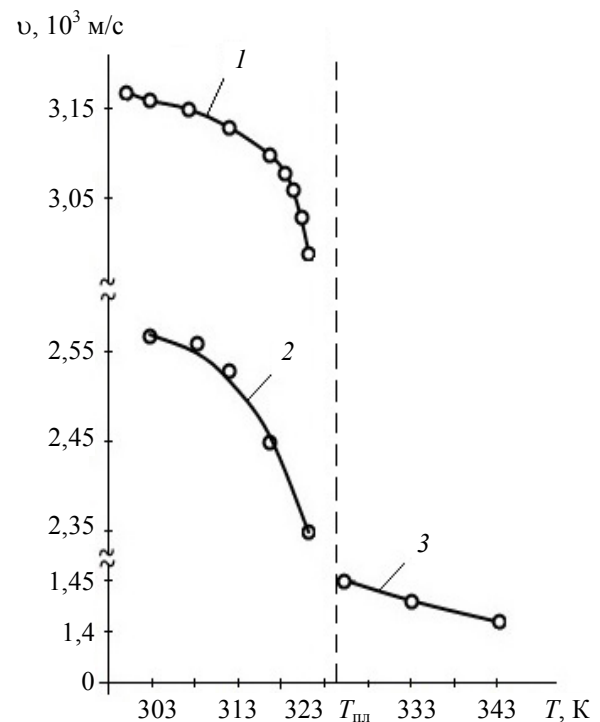


Рис. 2. Температурная зависимость скорости ультразвука  $\upsilon$  в дибензиле для его разных форм: кривая 1 – монокристалл; 2 – поликристалл; 3 – расплав.

### Теоретическая интерпретация

Интерпретация экспериментальных результатов на основе существующих теорий [8, 9] показывает, что релаксационный механизм акустических потерь описывает температурно-частотную зависимость поглощения УЗВ в монокристаллах дибензила, но эта теория не согласуется с частотной зависимостью в поликристаллических структурах. Резонансно-дислокационная теория [8] удовлетворительно описывает частотную зависимость поглощения УЗВ в поликристаллических структурах дибензила, однако при объяснении температурной зависимости поглощения УЗВ приходится вводить ряд дополнительных предположений. Из сказанного следует, что для выявления механизма акустических потерь вблизи температуры плавления поликристаллов дибензила возникает необходимость появления такой теории, в которой одновременно учитывались бы и релаксационные процессы, и резонансные явления. Расчеты показывают, что этим условиям удовлетворяет феноменологическая теория А. А. Адхамова [10], учитывающей инерционные свойства параметра релаксации. Согласно этой теории, для коэффициента поглощения УЗВ получается выражение:

$$\alpha = \frac{1}{2\nu_0} \times \frac{\omega^2 \tau \left( \frac{\nu_\infty^2 - \nu_0^2}{\nu_0^2} \right)}{\left( 1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} \right)^2 + \omega^2 \tau^2}, \quad (1)$$

где  $\omega_0$  – резонансная частота,  $\omega$  – циклическая частота,  $\tau$  – время релаксации,  $\nu_0$  и  $\nu_\infty$  – скорости звука соответственно при низких и высоких частотах.

Вводя обозначения

$$\Delta = \frac{\nu_\infty^2 - \nu_0^2}{\nu_0^2}, \quad (2)$$

$$\Omega = \frac{\omega}{\omega_0}, \quad (3)$$

и выражая время релаксации в долях, т. е.

$$\tau = \frac{n}{\omega_0}, \quad (4)$$

где  $n$  – параметр инерции, для значения поглощения УЗВ на длину волны  $\mu$  получаем следующую формулу:

$$\alpha \lambda = \mu = \pi \Delta \times \frac{n \Omega}{n^2 \Omega^2 + (1 - \Omega^2)^2}. \quad (5)$$

Это выражение, согласно [10], полностью описывает влияние релаксационных процессов и резонансных явлений на аномалии акустических характеристик в области плавления кристаллов дибензила, а также качественно объясняет смещение максимума коэффициента поглощения УЗВ в область низких температур с уменьшением размеров кристаллитов.

Для построения теоретических кривых температурной зависимости коэффициента поглощения УЗВ перепишем выражение (5) в следующем виде:

$$\mu = \pi \Delta \times \frac{v \times t}{(t - \theta)^2 + v^2}, \quad (6)$$

где  $t = T_{пл} - T$ ,  $T$  – термодинамическая температура в кельвинах,  $T_{пл}$  – температура плавления кристалла;  $v = \omega/\gamma$ ,  $\gamma$  – параметр вещества;  $\theta = \omega^2/b^2$ ,  $b$  – параметр вещества. Параметры  $\gamma$  и  $b$  связаны с механизмом поглощения УЗВ и зависят от инерционных свойств. Согласно условию максимума для соотношения (6), т. е. для  $\partial \mu / \partial t = 0$ , получаем выражение:

$$t_{max} = \theta^2 + v^2. \quad (7)$$

Максимальное значение поглощения УЗВ на длине волны  $\mu_{max}$ , полученное подстановкой выражения (7) в выражение (6), будет равно

$$\mu_{max} = \frac{\pi \Delta}{2} \times \frac{\theta + t_{max}}{v}. \quad (8)$$

Запись соотношения (6) в относительных единицах дает

$$\begin{aligned} \mu^* &= \frac{\mu}{\mu_{max}} = \frac{2v^2 t}{\left[ (t - \theta)^2 + v^2 \right] \times (\theta + t_{max})} = \\ &= 2 \left( \sqrt{1 + s^2} - 1 \right) \times \frac{t^*}{(t^* - 1)^2 + s^2}, \end{aligned} \quad (9)$$

где  $s = v/\theta$ ,  $t^* = t/\theta$ . Значение  $\mu = \mu_{max}$ ,  $\mu_{max}^* = 1$  имеет место при условии:

$$t_{max} = \sqrt{1 + s^2}. \quad (10)$$

В выражении (9)  $\mu^* = 1$  соответствует различным значениям абсциссы  $t^*$  в зависимости от значения  $s$ , поэтому при построении теоретических кривых поглощения УЗВ необходимо сместить их таким образом, чтобы значение  $\mu_{max}^* = 1$  соответствовал абсциссе  $t^* = 1$ . Для этого в выра-

жении (9) вместо  $t^*$  вводится нормализованная температура  $t_n$

$$t_n = \frac{t^*}{\sqrt{1+s^2}}. \quad (11)$$

Тогда выражение (9) с учетом условия (11) принимает вид

$$\mu^* = \frac{2t_n(\sqrt{1+s^2}-1)}{(t_n^2+1)\sqrt{1+s^2}-2t_n}. \quad (12)$$

По формуле (12) при определенном значении  $s$  и произвольных значениях  $t_n$  можно построить соответствующие теоретические кривые. На рис. 3 представлены кривые зависимости  $\mu^*(t_n)$ , построенные для трех значений  $s = 0,2; 1,0; 4,0$  и для значений нормализованной температуры  $t_n = 0,1; 0,2; 1; 2; 3$ . Там же нанесены точками экспериментальные значения  $\mu$  для исследованных поликристаллических структур дибензила.

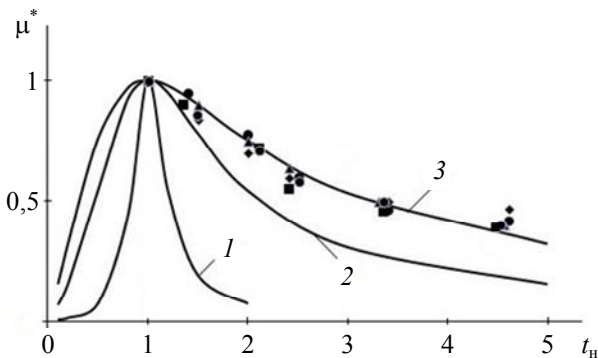


Рис. 3. Температурная зависимость приведенного значения коэффициента поглощения УЗВ  $\mu^*$  в поликристаллах дибензила: сплошные кривые – теория, точки – эксперимент. Кривая 1 соответствует  $s = 0,2$ ; 2 –  $s = 1,0$ ; 3 –  $s = 4,0$ .

Из кривых рис. 3 видно, что экспериментальные точки находятся в хорошем согласии с

теоретической кривой, построенной при  $s = 4$ , что подтверждает предположение о резонансно-релаксационном механизме акустических потерь в области плавления кристаллов дибензила.

### Заключение

Исследованы акустические характеристики, вблизи температуры плавления и кристаллизации поликристаллов дибензила. Обнаружены аномалии в значениях скорости и коэффициента поглощения УЗВ. Проведены теоретические исследования по выявлению механизмов акустических потерь в исследованных кристаллах. Установлено, что резкое возрастание коэффициента поглощения УЗВ вблизи температуры плавления и смещение максимума поглощения УЗВ в область низких температур с уменьшением размеров кристаллитов поддается качественному описанию с помощью феноменологической резонансно-релаксационной теории, учитывающей инерционные свойства параметра порядка.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Конев Ю. М., Кошкин Н. И. // Акустический журнал. 1971. Т. 17. № 3. С. 474.
2. Pechhold W., Dollhorf W., Engel A. // Acustica. 1966. Vol. 17. No. 2. P. 60.
3. Добромислов Н. А., Кошкин Н. И. // Акустический журнал. 1969. Т. 15. № 3. С. 449.
4. Badmaev V. V., Daminov V. V. // Acoustical Physics. 2001. Vol. 47. No. 4. P. 487.
5. Борисов Б. Ф., Гартвик А. В., Горчаков А. Г., Чарная Е. В. // ФТТ. 2009. Т. 51. № 4. С. 777.
6. Мухтаров Н., Горбунов М. А. Применение ультразвуки к исследованию вещества. – М.: МОПИ, 1971.
7. Мухтаров Н., Махмудов Э. Применение ультразвуки к исследованию вещества. – М.: ВЗМИ, 1977.
8. Труэлл Р., Эльбаум Ч., Чук Б. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. – М.: Мир, 1972.
9. Liberman L. // Phys. Rev. 1959. Vol. 113. No 4. P. 1052.
10. Адхамов А. А. Применение ультразвуки к исследованию вещества. – М.: МОПИ, 1961.

## Researches of the mechanism of acoustic losses near the melting point of molecular crystals

*N. Muhtarov and L. R. Sarimov*

Naberezhnye Chelny Branch of Kazan Federal University  
10A Sujumbike av., Naberezhnye Chelny, 423812, Russia  
E-mail: nmuhtarov2014@mail.ru

*Received October 15, 2017*

*Consideration is given to results of experimental and theoretical researches of a speed distribution and an absorption coefficient of longitudinal ultrasonic waves (USW) near a melting temperature mono- and polycrystalline structures of the dibenzylum crystals and also in their melt near crystallization temperature. The found anomalies in values of speed and an absorption coefficient of USW have undergone the qualitative description by means of the phenomenological theory considering inertial properties of parameter of a relaxation. The received expression for USW absorption coefficient on wave-length completely describes influence of relaxational processes and the resonant phenomena on anomalies of acoustic characteristics in the field of melt of crystals of dibenzylum.*

*Keywords:* velocity, absorption, wave, frequency, ultrasound, crystal, polycrystalline, relaxation, resonance, melting.

### REFERENCES

1. Y. M. Konev and N. I. Koshkin, *Acoustical Journal* **17** (3), 474 (1971).
2. W. Pechhold, W. Dollhorf, and A. Engel, *Acustica* **17** (2), 60 (1966).
3. N. A. Dobromislov and N. I. Koshkin, *Acoustical Journal* **15** (3), 449 (1969).
4. V. V. Badmaev and V. V. Damdinov, *Acoustical Physics* **47** (4), 487 (2001).
5. B. F. Borisov, A. V. Gartvik, A. G. Gorchakov, and E. V. Charnaya, *Phys. Solid State* **51** (4), 777 (2009).
6. N. Muhtarov and M. A. Gorbunov, *Application of Ultrasonics to a Substance Research* (MOPI, Moscow, 1971) [in Russian].
7. N. Muhtarov and E. Mahmudov, *Application of Ultrasonics to a Substance Research* (VZMI, Moscow, 1977) [in Russian].
8. R. Truell, Ch. Elbaum, and B. Chick, *Ultrasonic Methods in Solid State Physics* (Mir, Moscow, 1972) [in Russian].
9. L. Liberman, *Phys. Rev.* **113** (4), 1052 (1959).
10. A. A. Adkhamov, *Application of Ultrasonics to a Substance Research* (MOPI, Moscow, 1961) [in Russian].