

К ВОПРОСУ АКУСТИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ЖИДКОМ БЕНЗОЛЕ

Б. А. БЕЛИНСКИЙ, М. КАРАБАЕВ, А. С. ЛАГУНОВ

В статье обсуждаются результаты измерения коэффициента поглощения, скорости распространения звуковых волн в жидком бензоле, полученные при комнатной температуре в диапазоне частот 6—3000 МГц. Делается вывод, что объемная вязкость жидкого бензола определяется двумя областями релаксации кнезеровского типа, одна из которых обусловлена релаксацией наинизшей моды, другая—релаксацией всех остальных мод колебательных степеней свободы молекулы бензола.

Акустическая релаксация в жидком бензоле неоднократно изучалась многими исследователями различными методами и в различных диапазонах частот [1—9].

Авторы этих работ приходят к единому выводу: основную долю объемной вязкости жидкого бензола составляет процесс релаксации колебательных степеней свободы молекул. Однако остаются невыясненными следующие вопросы:

1. Вся ли область релаксации объемной вязкости перекрывается единой областью кнезеровского типа?
2. Если обнаруженная единая область релаксации кнезеровского типа не охватывает всю область релаксации объемной вязкости, то какова природа ее оставшейся части?

На эти вопросы авторы отмеченных работ не дают однозначно согласованного ответа.

Авторы работ [1—7], в которых исследовались коэффициент поглощения и скорость распространения звука в бензоле в ультразвуковом диапазоне частот, предполагают существование единой области релаксации всей теплоемкости колебательных степеней свободы молекул, в то время как результаты работ [8—9], выполненных в гиперзвуковом диапазоне частот, противоречат этому выводу.

Одной из главных причин этого разногласия является отсутствие экспериментальных данных по исследованию коэффициента поглощения и скорости распространения звука в промежуточном диапазоне частот $\sim 1\text{--}3$ Гц, что существенным образом сказывается на точности расчета релаксационных параметров.

Другая причина лежит в сфере анализа результатов акустических измерений и связана с трудностями однозначного отнесения частот в оптических спектрах колебательных степеней свободы молекул бензола, что приводит к неоднозначности в расчетных значениях теплоемкости этих степеней свободы, которая сравнивается со значением теплоемкости, полученным из акустических данных.

Для решения этих вопросов нами прежде всего были проведены измерения коэффициента поглощения и скорости распространения звуковых волн импульсным методом в диапазоне частот 6—3000 $M\mu$. Методика измерения и описание экспериментальной установки, созданной для этих исследований, описаны в работах [10—17]. Поскольку основные физико-химические параметры исследованного жидкого бензола и результаты измерения коэффициента поглощения и скорости распространения звука в указанном диапазоне частот приведены в наших работах [11, 12], то здесь даются лишь основные релаксационные параметры, полученные по данным эксперимента (табл. 1), и обсуждаются результаты эксперимента в свете релаксационной теории.

Таблица 1

Параметры вещества	$t^{\circ}C$	$A \cdot 10^{17}$	$B \cdot 10^{17}$	$\tau \cdot 10^{10}$	v_0	$v(\infty)$	C_{0l}^*	C_{0l}	$[2/f^2]_{кл} \cdot 10^{17}$ $сек^2 \cdot см^{-1}$
		$сек^2 \cdot см^{-1}$	$сек^2 \cdot см^{-1}$	$сек$	$м \cdot сек^{-1}$	$м \cdot сек^{-1}$	$кал.$ $моль \cdot грд$	$кал.$ $моль \cdot грд$	
Бензол	20	853	17	2,8	1324	1460	9,3	(Δ) 12,39	8,5

Δ — данные взяты из работы [15].

A и B — параметры, характеризующие низкочастотные и высокочастотные значения величины, соответствующие данному релаксационному процессу;

τ — время релаксации, определяемое по данным измерений коэффициента поглощения;

v_0 — скорость распространения звука на низких частотах;

v_{∞} — предельное значение скорости звука, вычисленное для данного релаксационного процесса по формуле

$$v_{\infty}^2 = v_0^2 \left[\frac{4v_0}{2\pi^2\tau} + 1 \right];$$

C_{0l}^* — колебательная теплоемкость, рассчитанная по формуле Герцфельда [13];

C_{0l} — полная колебательная теплоемкость, рассчитанная по оптическим спектрам колебательных степеней свободы молекулы;

$[a/f^2]_{кл}$ — значение величины поглощения, рассчитанное по классической формуле Стокса — Кирхгофа;

a — коэффициент поглощения звука;

f — частота звука.

Как видно из табл. 1, наблюдаемый в диапазоне частот 6—3000 $M\mu$ релаксационный процесс не является единственным ($B > [a/f^2]_{кл}$). Следовательно, на более высоких частотах должна иметь место дисперсионная область по крайней мере еще одного релаксационного процесса.

Для выяснения природы наблюдаемого и высокочастотного релаксационных процессов необходимо провести детальное сравнение значений теплоемкости, полученных соответственно по акустическому и оптическому спектрам.

В табл. 2 сведены значения колебательных частот молекулы бензола по данным работ [14—16] и рассчитанные по ним значения колебательной теплоемкости для температуры 293°K. Эти расчеты проводились по формуле Планка—Эйнштейна.

Таблица 2

[14]		[15]		[16]	
$\nu \cdot \text{см}^{-1}$	$C \cdot \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$	$\nu \cdot \text{см}^{-1}$	$C \cdot \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$	$\nu \cdot \text{см}^{-1}$	$C \cdot \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$
404*	2,894	406*	2,883	405*	2,890
500	1,231	606*	1,996	606*	1,996
606*	1,996	664	0,876	671	0,862
671	0,862	671	0,862	703	0,800
690	1,650	683	0,838	849	1,100
760	0,696	845*	1,114	970	0,784
849	1,100	850	1,090	985	0,373
992	0,362	992	0,366	992	0,366
1008	0,350	993	0,366	1010	0,348
1037*	0,640	1010	0,348	1037*	0,640
1178*	0,420	1035	0,646	1110	0,256
1320	0,128	1178	0,420	1178*	0,420
1400	0,097	1195	0,194	1326	0,126
1485*	0,140	1261	0,157	1485*	0,140
1585*	0,100	1485*	0,140	1596*	0,096
1852	0,017	1595*	0,097	1648	0,040
3037*	0,000	3048*	0,000	3047*	0,000
3060	0,000	3060	0,000	3060	0,000
3062	0,000	3061	0,000	3062	0,000
3099	0,000	3080*	0,000	3080	0,000
$C_{0l} = 12,687$		$C_{0l} = 12,390$		$C_{0l} = 11,237$	

* Дважды вырожденные частоты.

Как видно из таблиц, по данным всех трех работ [14—16] значения полной теплоемкости колебательных степеней свободы молекул превышают значение C_{0l}^* , рассчитанное по акустическим данным с помощью формулы Герцфельда:

$$C_{0l}^* = \frac{Av_0 C_p C_v}{2\pi^2 (C_p - C_v) \tau + Av_0 C_v}$$

Причем это превышение выходит за пределы ошибок опыта и расчета. Это обстоятельство является весьма важным для выяснения природы высокочастотной области релаксации, так как дает возможность предполагать, что и она обусловлена кнезеровским процессом.

В пользу этого предположения можно выдвинуть следующие положения:

1. Существование „акустически неактивных“ мод в спектре колебательных степеней свободы молекул маловероятно;

2. Присутствие в объемной вязкости бензола области чисто структурной релаксации не обязательно, так как элементы структурной релаксации в необходимой мере присутствуют, согласно теории Ландау, Теллера, Шварца, Славского и Герцфельда (ЛТШСГ) в процессе возбуждения колебательных степеней свободы молекул.

3. Существует количественное согласие выдвинутого предположения с положениями теории ЛТШСГ. Последний пункт требует обоснования, которое сводится к следующему.

Поскольку, согласно теории ЛТШСГ, наибольшую вероятность возбуждения и дезактивации имеют моды с более низкими частотами колебаний, то они в низкочастотном диапазоне очень быстро достигают равновесия с трансляционными и вращательными степенями свободы и, следовательно, дисперсионную область релаксации низшей моды можно ожидать на более высоких частотах.

В соответствии с этим, если из общей колебательной теплоемкости, рассчитанной по формуле Планка—Эйнштейна, вычесть теплоемкость, обусловленную самой низшей модой, то должно получиться хорошее согласие со значением теплоемкости, рассчитанным по формуле Герцфельда.

Таблица 3

	$C_{01} - C_{11}$				
Параметры жидкости	$t^{\circ}\text{C}$	кал/моль. град			$C_{01}^* \cdot \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$
		[14]	[15]	[16]	
Бензол	20	9,79	9,50	8,35	9,3

Как видно из табл. 3, хорошее согласие с нашими результатами наблюдается в случае использования данных работ [15]. Кроме этого, экспериментально измеренное значение скорости распространения

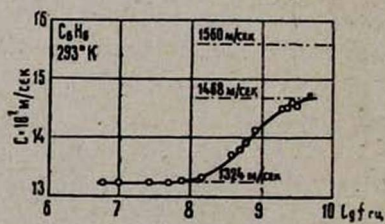


Рис. 1.

звuka в жидком бензоле в диапазоне частот 6—3000 Мгц хорошо описывается дисперсионной кривой скорости звука, построенной по данным работы [15].

На рис. 1 представлена кривая дисперсии скорости звука для бензола, а также полученные нами экспериментальные значения скорости звука.

В ы в о д ы

1. Объемная вязкость бензола полностью определяется двумя релаксационными областями кнезеровского типа.

2. Механизм наблюдаемого в диапазоне частот $6 - 3000 \text{ МГц}$ релаксационного процесса обусловлен запаздыванием по времени возбуждения и дезактивации всех внутренних колебательных степеней свободы молекул, кроме наинизшей моды.

3. Дисперсионная область релаксационного процесса, связанного с возбуждением и дезактивацией наинизшей моды, расположена на более высоких частотах.

Поступила 30.XII.1969.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. K. F. Herzfeld, JASA 29, 1180, 1957.
2. Д. И. Маш, В. С. Старунов, И. Л. Фабелинский и Е. В. Тианов, ЖЭТФ, 49, 1764 (1965).
3. А. С. Лагунов, Б. А. Белинский, Ученые записки МОПИ, вып. XXII, 85—96, (1967).
4. K. G. Plass, Acustica, 19, 236—242 (1967/68).
5. A. A. Berdiev, N. B. Lezhnev, V. V. Lapkin and M. G. Shubina, 6th Inter. Aconst. Cong. J—5—3, 41—44, 1968.
6. П. К. Хабибуллаев, М. Г. Халиулин, С. С. Алиев, ЖФХ, 42, 1804—1806 (1968).
7. C. L. O'Connor, J. P. Schevpt, J.A.S.A., 40, 663 (1967).
8. J. L. Hunter, H. D. Dardy, E. F. Carome, J. A. Biscaro, J.A.S.A., 40, 313—316 (1966).
9. E. F. Carome, S. P. Singal, J.A.S.A. 41, 1371—1372 (1967).
10. Б. А. Белинский, М. Карабаев, А. С. Лагунов, Реш. о. выд. Авт. свид. № 1271305/18—10.
11. Б. А. Белинский, М. К. Карабаев, А. С. Лагунов, Изв. АН АрмССР, 4, № 3 (1969).
12. Б. А. Белинский, М. Карабаев, А. С. Лагунов, Сборник Прим. ультраакустики к исследованию вещества, МОПИ, вып. 24, 1969 (в печати).
13. K. F. Herzfeld, T. A. Litovitz, Absorption and dispersion of ultrasonics waves, New York—London, 1959.
14. Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, М., 1949.
15. L. M. Cheng, J. chem. Phys. 19 693—697, (1951).
16. А. М. Ковнер, Докторская диссертация, Минск, 1958.
17. Б. А. Белинский, М. Карабаев, А. С. Лагунов, Реш. об авт. свид. № 1304978/18—10.

ՀԵՂՈՒԿ ԲԵՆԶՈՒՆԻՄ ԱԿՈՒՍՏԻԿ ՌԵԼԱԿՍԱՑԻԱՑԻ ՀԱՐՑԻ ՎԵՐԱԲԵՐՅԱԼ

Բ. Ա. ԲԵԼԻՆՍԿԻ, Մ. ԿԱՐԱԲԱԵՎ, Ա. Ս. ԼԱԳՈՒՆՈՎ

Հոդվածում քննարկվում են հեղուկ բենզոլում կլանման գործակցի և ձայնային ալիքների տարածման արագության չափման արդյունքները, որոնք ստացված են $6 - 3000 \text{ մհց}$ դիապազոնում սենյակային շերմաստիճանների դեպքում:

Ստացված արդյունքները քննարկվում են խնդառու-Տեյլեր-Շվարց-Սլավսկի-Հերցֆելդի տեսության հիման վրա և համեմատվում են օպտիկական սպեկտրոսկոպիայի տվյալների հետ:

ON ACOUSTIC RELAXATION IN LIQUID BENZENE

B. A. BELINSKY, M. KARABAEV, A. C. LAGUNOV

The results of sonic absorption and velocity measurements in liquid benzene over the frequency range from 6 to 3000 mc at 20°C are discussed.

It is shown that bulk viscosity of liquid benzene is determined by two Knezer's relaxation regions. One is associated with the relaxation of the lowest mode, the other—with the relaxation of the rest vibrational modes of benzene molecules.