

УДК 534.28

АКУСТИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ЖИДКОМ ПИРИДИНЕ

К. Парпиев, П. К. Хабибуллаев, М. Г. Халиулин,  
М. И. Шахпаронов

Излагаются результаты измерения акустических свойств жидкого пиридина в диапазоне частот от  $10^7$  до  $2 \cdot 10^9$  гц в интервале температур 25, -20 и -35°. Показано, что спектр времен акустической релаксации в жидком пиридине отображается дельта функцией. Обсуждается метод учета распределения времен акустической релаксации в жидкостях.

Нами было проведено измерение поглощения и скорости звука в пиридине с целью выяснения характера акустической релаксации. Пиридин марки «х.ч.» подвергался сушке над свежепрокаленным едким кали и трехкратной перегонке. Отобранная для исследования фракция имела следующие свойства: температура кипения  $t_k = 115,2^\circ$  при 760 мм рт. ст., показатель преломления  $n_D^{20} = 1,5098$ , плотность  $\rho_D^{20} = 0,9830$  г/см<sup>3</sup>.

Поглощение звука измерялось импульсным методом в диапазоне частот от  $10^7$  до  $2 \cdot 10^9$  гц с точностью от 2% на низких частотах до 7% на высоких [1-3]. Скорость звука измерялась в интервале частот  $10^7 \div 10^8$  гц фазовым методом [4-5] с точностью 0,5%. Точность термостатирования составляла  $\pm 0,5^\circ$ .

Данные об амплитудном коэффициенте поглощения звука  $\alpha$  приведены в табл. 1. Они могут быть описаны с точностью  $\sim 10\%$  формулой

$$\frac{\alpha}{f^2} = B + \frac{A}{1 + \omega^2 \tau^2}, \tag{1}$$

где  $\omega = 2\pi f$  — круговая частота звука,  $A$  и  $B$  — постоянные,  $\tau$  — время акустической релаксации. Значения  $A$ ,  $B$  и  $\tau$  приведены в табл. 2.

Таблица 1

f, Мгц	Значения $\alpha/f^2 \cdot 10^{17}$ , см <sup>-1</sup> сек <sup>2</sup>			f, Мгц	Значения $\alpha/f^2 \cdot 10^{17}$ , см <sup>-1</sup> сек <sup>2</sup>		
	t = 25° C	t = -20° C	t = -35° C		t = 25° C	t = -20° C	t = -35° C
23,6	432	324	276	800	249	136	107
39,3	433	320	275	850	229	128	103
55,1	440	321	266	900	214	120	95
118	440	320	270	950	200	113	87
133,8	432	320	274	1000	186	106	85
300	405	251	220	1100	172	97	—
350	385	242	205	1200	155	86	78
400	378	230	185	1300	148	78	70
450	354	218	179	1400	134	71	61
500	330	189	166	1500	121	61	54
550	320	180	153	1600	110	56	50
600	299	178	148	1700	—	50	44
650	292	171	138	1800	94	46	39
700	279	160	124	1900	88	43	37
750	262	146	115				

Таблица 2

$t, ^\circ\text{C}$	$A \cdot 10^{17}, \text{см}^{-1} \cdot \text{сек}^2$	$B \cdot 10^{17}, \text{см}^{-1} \cdot \text{сек}^2$	$\tau_{ps} \cdot 10^{10}, \text{сек}$	$\tau_{pT} \cdot 10^{10}, \text{сек}$	$C_p [7] \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$	$C_v \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$	$C_i, \text{ оптич кал/моль} \cdot \text{град}$	$C_i, \text{ акуст кал/моль} \cdot \text{град}$	$\varepsilon$	$c_0, \text{ м/сек}$	$c_T^*, \text{ м/сек}$	$c_\infty, \text{ м/сек}$
25	425	15	$1,92 \pm 0,08$	2,80	31,7	23,3	11,3	$10,0 \pm 1,5$	$0,17 \pm 0,02$	$1417 \pm 7$	$1547 \pm 7$	$1556 \pm 21$
-20	304	16	$2,28 \pm 0,08$	2,95	29,7	21,8	8,2	$6,8 \pm 1,2$	$0,11 \pm 0,03$	$1580 \pm 8$	—	$1672 \pm 24$
-35	258	17	$2,45 \pm 0,09$	2,96	29,2	20,7	7,2	$4,6 \pm 0,8$	$0,08 \pm 0,02$	$1650 \pm 8$	—	$1731 \pm 26$

\*  $c_T$  — значение скорости гиперзвука, измеренное с помощью He — Ne газового лазера по данным о тонкой структуре линии рэлеевского рассеяния света [8] приведенное к  $25^\circ$ .

Так как уравнение (1) не очень чувствительно к характеру спектра времен релаксации, то указанное выше соответствие между значениями  $\alpha$ , вычисленными по уравнению (1), и экспериментальными данными не может служить достаточным основанием для утверждения, что спектр времен акустической релаксации отображается  $\delta$ -функцией. Поэтому ниже излагается другой способ описания экспериментальных результатов, являющийся аналогом методов, применяемых в теории жидких диэлектриков [6].

В общем случае акустическая дисперсия может быть выражена с помощью следующего соотношения:

$$\left(\frac{c_0}{c}\right)^2 - i \frac{\alpha' \lambda}{\pi} \left(\frac{c_0}{c}\right)^2 = f(\omega, c_\infty, \tau_m, \tau, \beta), \quad (2)$$

где  $c$  — скорость звука,  $\alpha'$  — сверхстоксовское поглощение,  $\lambda$  — длина звуковой волны,  $\tau_m$  и  $\beta$  — параметры, характеризующие распределение времен релаксации. Индексы 0 и  $\infty$  относятся к областям  $\omega\tau \ll 1$  и  $\omega\tau \gg 1$ , соответственно. Функция  $f$  зависит от спектра времен релаксации.

Уравнение (2) является математическим аналогом известных соотношений для комплексной диэлектрической проницаемости [6].

$$\epsilon_1 - i\epsilon_2 = F(\omega, \epsilon_\infty, \tau_m, \tau, \beta). \quad (3)$$

Вид функции  $f$  проще всего найти непосредственно по экспериментальным данным о значениях  $\alpha$  и  $c$  при различных частотах. Однако в рассматриваемом нами случае задача отыскания функции  $f$  осложнена тем, что сведения о частотной зависимости скорости звука недостаточны. Наши экспериментальные данные позволяют определить лишь  $c_0$  (см. табл. 2). Гиперакустические измерения скорости  $c_T$  и поглощения  $\alpha_T$  звука [8, 9] были выполнены лишь для частоты 5200 Мгц.

В тех случаях, когда в области акустической дисперсии известны значения  $\alpha$ , но нет данных о  $c$ , можно пользоваться следующим методом. Предположим, что спектр времен релаксации в рассматриваемом диапазоне частот представляет собой  $\delta$ -функцию и параметр  $\tau$  в уравнении (1) равен адиабатическому времени релаксации  $\tau_{ps}$ . Тогда по формуле

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{c_0^2}{c_\infty^2}\right) = \frac{A \cdot c_0^2}{2\pi^2 c \tau_{ps}} \quad (4)$$

находим релаксационную силу  $\varepsilon$  и значение скорости звука  $c_\infty$  при тех частотах, когда  $\omega\tau \gg 1$ . Обычно  $c$  сравнительно слабо зависит от частоты. Поэтому в формуле (4) можно при-

нять, что  $c \simeq c_0$  или лучше  $c \simeq \frac{c_0 + c_r}{2}$ , если есть данные о  $c_r$ . Ско-

рость звука в области акустической релаксации должна в этом случае следовать соотношению:

$$\frac{c_0^2}{c^2} = 1 - \varepsilon \frac{\omega^2 \tau_p S^2}{1 + \omega^2 \tau_p S^2}. \quad (5)$$

Если значение  $c_r$ , вычисленное по уравнению (5), и экспериментальная величина скорости гиперзвука в пределах ошибок опыта ( $\sim 0,5\%$ ) совпадают, то значения  $c$  близки к действительности.

Откладывая по оси ординат значения  $\frac{\alpha' \lambda}{\pi} \left( \frac{c_0^2}{c^2} \right)$ , а по оси абсцисс

$\left( \frac{c_0}{c} \right)^2$ , мы получим диаграмму комплексной функции  $f$ . Это будет полу-

окружность с центром, лежащим на оси абсцисс. Если же имеет место рас-  
пределение времен релаксации, то графики зависимости  $\frac{\alpha' \lambda}{\pi} \frac{c_0 f}{c^2}$  от  $\frac{c_0^2}{c^2}$

будут иметь иной вид. В частности, они могут представлять собой симмет-  
ричные дуги с центром, лежащим ниже оси абсцисс или скошенные дуги. В первом случае функция  $f$  представляет собою акустический аналог функции Коула — Коула [11], во втором — акустический аналог функции Дэвидсона — Коула [12].

В том случае, когда функция  $f$  представляет собою акустический аналог функции Коула — Коула [11] изменения  $\alpha'$  и  $c$  могут быть описаны уравнением

$$\frac{c_0^2}{c^2} - i \frac{\alpha' \lambda}{\pi} \left( \frac{c_0}{c} \right)^2 = \left( \frac{c_0}{c_\infty} \right)^2 + \frac{1 - \left( \frac{c_0}{c_\infty} \right)^2}{1 + (i \omega \tau_0)^{1-\beta}}. \quad (6)$$

Пренебрегая в первом приближении дисперсией скорости звука, строим график  $\alpha' \lambda = f(\omega)$ , находим частоту  $\omega_m$ , при которой  $\alpha' \lambda$  максимальна, и отыскиваем приближенное значение эффективного времени релаксации  $\tau_0 \simeq \tau_m = 1 / \omega_m$ . Спектр времен релаксации определяется соотношением:

$$f(S) dS = \frac{1}{2\pi} \frac{\sin \beta \pi}{\operatorname{ch}(1-\beta)S - \cos \beta \pi}, \quad (7)$$

где  $S = \ln \tau_m / \tau_0$ .

Разделяя вещественную и мнимую части уравнения (6), получим

$$\left( \frac{c_0}{c} \right)^2 - \left( \frac{c_0}{c_\infty} \right)^2 = \frac{1 - \left( \frac{c_0}{c_\infty} \right)^2}{2} \left\{ 1 - \frac{\operatorname{sh}[(1-\beta) \ln(\omega \tau_m)]}{\operatorname{ch}[(1-\beta) \ln(\omega \tau_m)] + \sin \varphi} \right\}, \quad (8)$$

$$\left( \frac{\alpha' \lambda}{\pi} \right) \left( \frac{c_0}{c} \right)^2 = \frac{1}{2} \left[ 1 - \left( \frac{c_0}{c_\infty} \right)^2 \right] \frac{\cos \varphi}{\operatorname{ch}[(1-\beta) \ln(\omega \tau_m)] + \sin \varphi}. \quad (9)$$

Здесь  $\varphi = \beta \pi / 2$  — угол между осью абсцисс диаграммы и прямой, соединяющей центр дуги с точкой  $[(c_0/c_\infty)^2, 0]$ .

При  $\omega_1 \tau_m = 1$  уравнения (8) и (9) принимают вид

$$2 \left( \frac{c_0}{c_1} \right)^2 \frac{c_\infty^2 - c_1^2}{c_\infty^2 - c_0^2} = 1 \quad (10)$$

и

$$4 \frac{\alpha_1' c_0^2}{\omega_1 c_1} = \left[ 1 - \left( \frac{c_0}{c_\infty} \right)^2 \right] \frac{\cos \varphi}{1 + \sin \varphi}. \quad (11)$$

При  $\omega_2 \tau_m = e^{-1}$  из уравнения (8) и (9) следует

$$2 \left( \frac{c_0}{c_2} \right)^2 \frac{c_\infty^2 - c_2^2}{c_\infty^2 - c_0^2} = 1 - \frac{\text{sh}(\beta - 1)}{\text{ch}(\beta - 1) + \sin \varphi} \quad (12)$$

и

$$4 \frac{\alpha_2' c_0^2}{\omega_2 c_2} = \left[ 1 - \left( \frac{c_0}{c_\infty} \right)^2 \right] \frac{\cos \varphi}{\text{ch}(\beta - 1) + \sin \varphi}. \quad (13)$$

Из уравнения (10) — (13) находим

$$c_\infty^2 = \frac{c_0^2 c_1^2}{2c_0^2 - c_1^2}, \quad (14)$$

$$c_2 = \frac{x c_0^2}{2} \left[ 1 + \left( 1 + \frac{4}{x^2 \cdot z^2 \cdot c_0^2} \right)^{1/2} \right], \quad (15)$$

$$c_1 = z \cdot c_2. \quad (16)$$

Здесь

$$x = \frac{2\alpha_2'}{\omega_2} \cdot \frac{\text{ch}(1 - \beta) + \sin \varphi}{\cos \varphi}, \quad z = \frac{\alpha_1'}{\alpha_2' \cdot e} \cdot \frac{1 + \sin \varphi}{\text{ch}(1 - \beta) + \sin \varphi}.$$

С другой стороны, из уравнения (12) следует

$$c_2 = \frac{c_0}{z} \left( \frac{1}{R} + 1 - \frac{z^2}{R} \right)^{1/2}, \quad (17)$$

где  $R = \frac{\text{sh}(\beta - 1)}{\text{ch}(1 - \beta) + \sin \varphi}$ . Поэтому

$$\frac{x \cdot c_0}{2} \left[ 1 + \left( 1 + \frac{4}{x^2 \cdot z^2 \cdot c_0^2} \right)^{1/2} \right] = \frac{1}{z} \left( \frac{1}{R} + 1 - \frac{z^2}{R} \right)^{1/2}. \quad (18)$$

Отсюда находим значение  $\beta$ , при котором обе стороны уравнения (18) будут равны. Зная  $\beta$ , можно рассчитать значения  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_\infty$  и частотную зависимость скорости звука  $c$  с учетом распределения времен акустической релаксации.

Если имеются данные о  $\alpha_r$  и  $c_r$  при частоте  $\omega_r$ , то уравнения (12) и (13) надо заменить уравнениями (8) и (9) для частоты  $\omega_r$ .

Следует подчеркнуть, что зависимость  $\frac{\alpha' \lambda}{\pi} \left( \frac{c_0}{c} \right)^2$  от  $\left( \frac{c_0}{c} \right)^2$  в обла-

сти частот, где  $c \rightarrow c_\infty$  может существенно видоизменять свою форму даже при таких изменениях  $c$ , которые в настоящее время находятся в пределах ошибок опыта (для  $\omega_r$ ,  $\Delta c_r \approx \pm 0,5\%$ ).

Следовательно, для характеристики спектра времен релаксации необходимо измерять  $c$  в области  $c \rightarrow c_\infty$  с точностью 0,1% и выше.

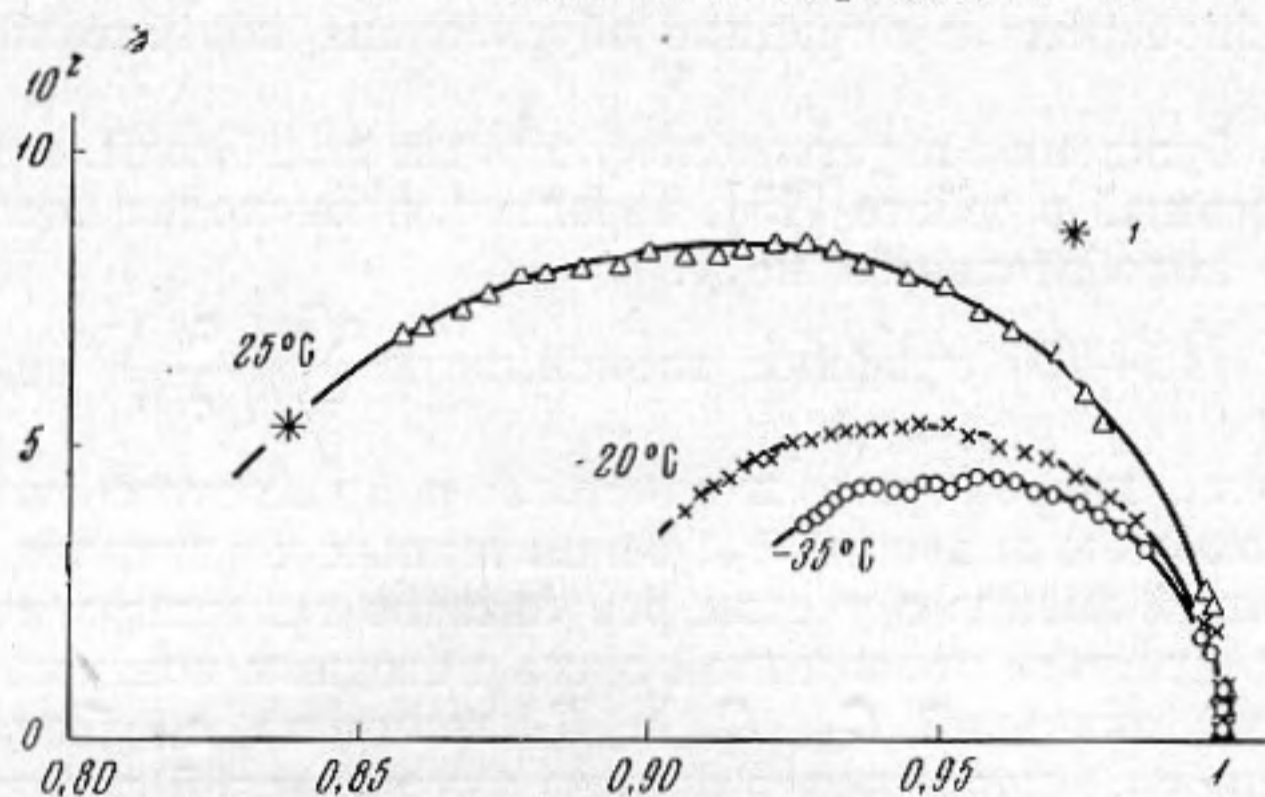
На фиг. 1 и 2 представлены зависимости  $\frac{\alpha' \lambda}{\pi} \left( \frac{c_0}{c} \right)^2$  (фиг. 1) и

$\frac{\alpha' \lambda}{\pi} \left( \frac{c_0}{c} \right)^2$  (фиг. 2) от  $(c_0/c)^2$  для пиридина (где  $I$  — данные работы

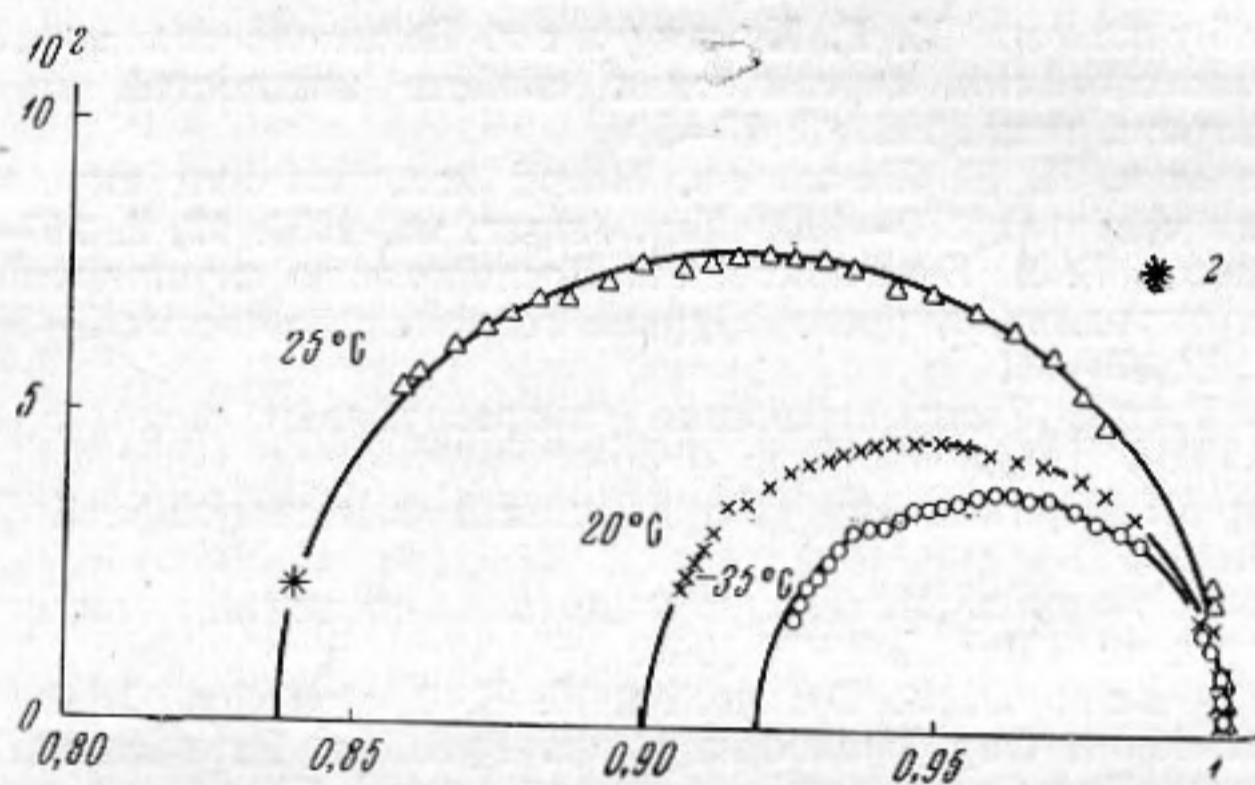
[8]). Значения скорости звука в области дисперсии получены с помощью уравнения (5). Найденные нами величины  $\tau_{ps}$  и  $c_\infty$  приведены в табл. 2. Так как измерения  $c_r$  и  $\alpha_r$  при  $-20$  и  $-35^\circ$  не производились, то величины  $\varepsilon$  для этих температур определены несколько менее точно, чем при  $25^\circ$ .

В пределах ошибок опыта акустическая релаксация в пиридине может быть описана с помощью одного значения  $\tau$ . Вместе с тем, проведенные нами расчеты показывают, что, если бы величины  $c_\infty$  были преувеличены по сравнению со значениями, имеющимися в табл. 2, всего на 0,5%, то

для описания акустической дисперсии пришлось бы прибегнуть к уравнению (6). В этом случае мы получили бы  $\beta \simeq 0,1$ . Следовательно, если  $\beta \simeq 0,1$ , то для характеристики спектра времен релаксации необходимо измерять  $c$  в области  $c \rightarrow c_\infty$  с точностью порядка 0,1% и выше.



Фиг. 1



Фиг. 2

Следуя работам [10, 13—15], допустим, что дисперсия звука в рассматриваемом нами диапазоне частот вызвана колебательной релаксацией. Тогда

$$\varepsilon = \frac{(C_p - C_v)C_i}{(C_p - C_i)C_v} \text{ и } C_{i \text{ ак}} = \frac{C_p \cdot \varepsilon}{\varepsilon + \gamma - 1}, \quad (19)$$

где  $C_p$  и  $C_v$  — теплоемкости при постоянном давлении и объеме,  $\gamma = C_p / C_v$ ,  $C_i$  — колебательная теплоемкость.

Пользуясь значениями  $c_0$ ,  $c_\infty$ ,  $C_p$  и  $C_v$ , приведенными в таблице 2\*, легко рассчитать  $\varepsilon$  и  $\gamma$  и найти  $C_{i \text{ ак}}$ . В таблице эти значения сопоставлены со значениями  $C_{i \text{ опт}}$ , получающимися по формуле Эйнштейна — Планка с помощью спектра нормальных колебаний молекул пиридина, имеющегося в работе [7]. Расхождение между оптическими и акустическими значениями  $C_i$  с понижением температуры увеличивается. Возможно, при понижении температуры низкочастотные нормальные колебания не релаксируют. В табл. 2 имеются также величины изотермического времени

релаксации  $\tau_{pT} = \tau_{pS} \frac{C_p}{C_p - C_{i \text{ ак}}}$ . Анализ зависимости  $\tau_{pT}$  от темпера-

\* В работе [7] вероятная ошибка значений  $C_p$  принята равной 0,1%. Величина  $C_v$  вычислялась с помощью данных о  $C_p$ , коэффициенте объемного расширения и скорости звука  $c_0$  с помощью известного термодинамического соотношения. Возможная ошибка в определении  $C_v$  равна  $\sim 3\%$ .

туры не дает дополнительных сведений о механизме релаксации, так как изученный температурный интервал не достаточно велик. Таблицы 1 и 2 показывают, что с ростом температуры поглощения при низких частотах и релаксационная сила возрастают. Эти факты легко объясняются, если акустическая дисперсия в пиридине обусловлена колебательной релаксацией.

Процесс возбуждения внутримолекулярных колебаний, как показывает анализ, проведенный в работе [15], вероятно, происходит последовательно, через низшую колебательную моду.

В работах [16—18] графики зависимости  $\frac{\alpha'\lambda}{\pi} \left(\frac{c_0}{c}\right)^2$  от  $\left(\frac{c_0}{c}\right)^2$  для

бензола, тиофена, хлороформа, хлористого и бромистого метилена были построены с помощью значений  $c_\infty$ , вычисленных по данным о теплоемкости. Последующий анализ с учетом результатов гипер акустических исследований и применением изложенной здесь методики показал, что вследствие неточностей значений  $C_p$ ,  $C_v$  и  $C_i$  величина  $c_\infty$  была завышена. В пределах ошибок опыта спектр времен акустической релаксации в указанных жидкостях может быть представлен  $\delta$ -функцией.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. П. К. Хабибуллаев, М. Г. Халиулин. Высокочастотная импульсная установка для исследования акустических свойств жидкостей на частотах 300—950 Мгц. Ультразв. техн., 1967, 3, 47—50.
2. А. А. Бердыев, Н. Б. Лежнев. Метод исследования акустических свойств жидкостей на частотах 300—1000 Мгц. Акуст. ж., 1966, 12, 2, 247—250.
3. А. С. Лагунов, Б. А. Белинский. Исследование акустических свойств жидких бензола, пиридина, пиррола, фурана в диапазоне частот 6—900 Мгц. Уч. зап. МОПИ, 1967, 22, 85—96.
4. И. Г. Михайлов. Распространение ультразвуковых волн в жидкостях. М., ГТТИ, 1949.
5. В. Ф. Ноздрев. Применение ультраакустики в молекулярной физике. М., Физматгиз, 1958.
6. М. И. Шахпаронов. Методы исследования теплового движения молекул и строение жидкостей. Изд-во МГУ, 1963.
7. J. P. McCulloch, D. R. Doustlin, J. E. Messely, J. A. Hossenlopp, T. C. Rincheloe, Guy Waddington. Pyridine: Experimental and calculated chemical thermodynamic properties between 0 and 1500° K., a revised vibrational assignment. J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, 16, 4289—4295.
8. Т. Н. Мусаев, Л. В. Ланшина, П. К. Хабибуллаев, С. Дудникова, А. К. Столяров. Исследование акустических свойств некоторых органических жидкостей. Тр. VI Всесоюзной акустической конференции. М., 1968, DV2.
9. И. Л. Фабелинский. Молекулярное рассеяние света. М., «Наука», 1965.
10. П. К. Хабибуллаев, М. Г. Халиулин, С. С. Алиев. Колебательная релаксация в жидком сероуглероде. Вестн. МГУ, сер. химич., 1968, 3, 90—95.
11. K. S. Cole, R. H. Cole. Dispersion and Absorption in Dielectrics. J. Chem. Phys., 1941, 9, 341—351.
12. D. R. Davidson, R. H. Cole. Dielectric relaxation in glycerol, propylene colycol. and n-propanol. J. Chem. Phys., 1951, 19, 1484—1488.
13. K. F. Herzfeld, T. A. Litovitz. Absorption and dispersion of ultrasonic waves. Academ. Press, New York and London, 1959.
14. И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников. Основы молекулярной акустики. М., «Наука», 1964.
15. М. И. Шахпаронов. О механизме колебательной релаксации в жидкостях, не имеющих межмолекулярных водородных связей. Уч. зап. МОПИ, 1968, 23, 81—90.
16. П. К. Хабибуллаев, М. Г. Халиулин, С. С. Алиев. Колебательная релаксация в жидком бензоле. Ж. физ. химии, 1967, 42, 7, 1804—1806.
17. С. С. Алиев, П. К. Хабибуллаев, М. Г. Халиулин. Акустическая релаксация в жидком бромистом хлористом метилена, хлороформе и тиофене. Тр. VI Всесоюзной акустической конференции, М., 1968, DV4.
18. P. K. Habibullayev, M. G. Haliulin, S. S. Aliyev, M. I. Shakhparonov, L. V. Lanshina. Acoustic dispersion and its mechanism in benzene, pyridine, chloroform and some other liquids in frequency range 10—500 Mc/s. The 6-th International Congress on Acoustics, Tokyo, Japon, August 21—28, 1968; P-0-37.

Московский государственный университет

Поступила в редакцию  
10 июля 1968 г.