АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XVIII 1972 Вып. 2

УДК 534.286.

О МЕХАНИЗМЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ АКУСТИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ЖИДКОСТЯХ

П. К. Хабибуллаев, М. И. Шахпаронов

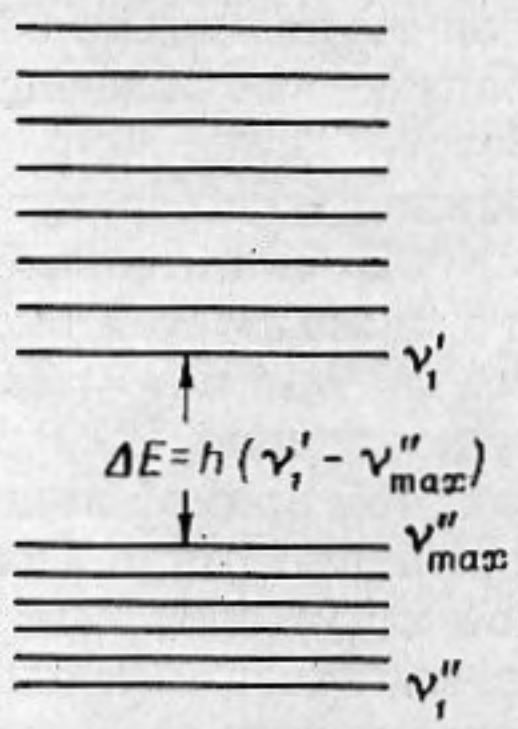
Молекулярная теория колебательной релаксации в многоатомных жидкостях может быть развита на базе представлений, изложенных в работах Ландау, Теллера, Шварца, Славского и Герцфельда при допущении, что возбуждение и дезактивация молекул происходят последовательно, через низкочастотное нормальное колебание. Теория применима к неассоциированным, слабоассоциированным и сильно ассоциированным жидкостям. В случае слабоассоциированных жидкостей теория позволяет по имеющимся экспериментальным данным об акустической релаксации вычислить концентрации ассоциатов и энтальпии их образования.

Как известно, в принципе возможны следующие способы возбуждения внутримолекулярных колебаний за счет энергии трансляционного движения молекул [1, 2]:

1. Параллельное возбуждение. Все нормальные колебания возбуждаются независимо от других с временами релаксации τ_i;

2. Последовательное возбуждение. Сначала возбуждается одна из колебательных степеней свободы, например, та, которая имеет наименьшую частоту ν_1, а затем энергия возбуждения переносится на другие нормальные колебания.

3. Смешанное возбуждение. Нормальные колебания молекул подразделяются на две группы или несколько групп. Каждая из групп колебаний релаксирует независимо от других, но в каждой из групп наблюдается последовательный механизм возбуждения.



Опыт показывает, что в тех случаях, когда спектр частот нормальных колебаний не имеет больших разрывов, спектр времен колебательной релаксации в газе или жидкости настолько узок, что в пределах ошибок опыта, его можно аппроксимировать одним значением τ (бензол и его производные, пиридин, четыреххлористый углерод и др.) [3, 4].

Если же разрывы в спектре частот нормальных колебаний достигают $12 \cdot 10^{12}$ *гц* и более, то спектр времен колебательной релаксации может состоять из нескольких значительно отличающихся друг от друга времен релаксации, каждое из которых можно связать с определенной группой нормальных колебаний (например, газообразный SO_2 [5]).

Для жидкостей в области частот $f < 10$ *гц* в подавляющем большинстве случаев спектр времен колебательной релаксации сводится к одному значению τ [1—4].

Чтобы ответить на вопрос о механизме колебательной релаксации, развитой Ландау, Теллером, Шварцем, Славским и Герцфельдом [6, 7] и рас-

сматривающей двухатомный газ, молекулы которого имеют, следовательно, только одно колебание с частотой ν. Пользуясь этой теорией, можно написать уравнение для времени колебательной релаксации τ в следующей форме:

$$\ln \frac{\tau p}{M} = A + B(l, T)\,(M\nu^2)^{1/3}. \qquad (1)$$

Здесь p — плотность газа, M — молекулярный вес, T — температура в шкале Кельвина. A и B — параметры, мало зависящие от вида вещества, l — параметр, характеризующий скорость спадания сил отталкивания с ростом расстояния r между центрами сталкивающихся атомов. Энергия отталкивания $u = u_0 e^{-r/l}$. Независимый от акустических измерений эксперимент показывает, что обычно $l \simeq 0{,}2$ Å [8].

Априори далеко не очевидно, что механизм колебательной релаксации в газах и жидкостях одинаков. По этому вопросу высказывались разные мнения. Обзор их имеется в работе [1]. Решающим аргументом может служить опыт.

Если бы возбуждение нормальных колебаний молекул газа или жидкости протекало параллельно и для описания релаксации каждого нормального колебания можно было бы пользоваться уравнением вида (1), то очевидно, должен был бы наблюдаться более или менее широкий спектр времен релаксации, чего в действительности нет. Следовательно, или возбуждение нормальных колебаний происходит не параллельно, или же уравнение (1) в этом случае неприменимо.

Допустим теперь, что процесс возбуждения внутримолекулярных колебаний происходит последовательно. Примем, что сначала возбуждается наиболее низкочастотное нормальное колебание ν_1; а затем намного быстрее все остальные. Тогда время релаксации низкочастотного колебания τ_1 и время колебательной релаксации всей совокупности нормальных колебаний τ будут практически неразличимы. В этом случае колебательная релаксация в молекуле будет происходить так, как будто она имела бы только одну колебательную степень свободы. Но релаксирующая часть колебательной теплоемкости C^* должна будет содержать вклад всех нормальных колебаний, возбуждающихся последовательно с колебанием, имеющим частоту ν_1. Тогда, заменяя в уравнении (1) ν на ν_1 мы получим, что при постоянной температуре $\ln \tau p / M$ является линейной функцией от $(M\nu_1^2)^{1/3}$. Действительно, на графиках $\ln \tau p/M = f[(M\nu_1^2)^{1/3}]$ как для газов, так и для жидкостей точки располагаются около прямой линии с параметрами $A = -14$ и $B = 3{,}55$, имеющей, следовательно, один и тот же наклон, соответствующий $l \simeq 0{,}2$ Å. При этом величины τ на противоположных концах этой прямой линии различаются на 12 порядков [1, 2]. Сравнительно небольшие отклонения некоторых точек от положений на указанной прямой могут быть вызваны колебаниями значений A и B для разных веществ, неточностями опыта, влиянием индуктивных резонансных взаимодействий между возбужденной и невозбужденной молекулами [9], и в некоторых случаях тем, что происходит смешанное возбуждение молекул.

Таким образом, опыт показывает, что механизм колебательной релаксации в газах и жидкостях в основном один и тот же, а именно последовательный и может быть описан в главных своих чертах с помощью формулы (1). Время релаксации τ сильно зависит от ν_1, а ν_1 — от строения молекул. Для жидкостей, состоящих из компактных, не имеющих внутреннего вращения («жестких») молекул ν_1 относительно велико, и $\tau \geqslant 10^{-10}$ *сек.* Для гибких (т. е. способных к внутреннему вращению) молекул ν_1 обычно лежит в интервале от $3 \cdot 10^{12}$ до $6 \cdot 10^{12}$ *гц см*$^{-1}$ и $\tau \simeq 10^{-10} - 10^{-11}$ *сек.* Для ассоциированных комплексов число частот в спектре нормальных колебаний возрастает пропорционально степени ассоциации и спектр этих частот расширяется в низкочастотную область так, что ν_1 уменьшается по крайней мере на порядок по сравнению с величиной ν_1 для неассоциированных

молекул того же вещества. Даже если масса ассоциата на порядок превышает массу отдельной молекулы, все таки величина $M\nu_1^2$ резко падает, а вместе с тем уменьшается и время колебательной релаксации. Поэтому в сильно ассоциированных жидкостях, таких как вода и спирты, колебательная релаксация при частотах до 10 *Ггц* не наблюдается. В таких жидкостях акустическая дисперсия, обусловленная колебательной релаксацией, может наблюдаться, когда станут выполнимыми измерения на частотах порядка 10—100 *Ггц*.

Рассмотрим теперь слабоассоциированные жидкости. Такие жидкости есть смеси ассоциированных групп или комплексов молекул с неассоциированными молекулами. Время колебательной релаксации ассоциатов по указанным выше причинам мало. Поэтому в проведенных до последнего времени исследованиях колебательная релаксация ассоциатов не могла наблюдаться. Время колебательной релаксации неассоциированных молекул — порядка 10^{-9} — 10^{-10} *сек*. Наблюдаемая при частотах до 10 *Ггц* колебательная релаксация как правило обусловлена присутствием в жидкости неассоциированных молекул.

Если все молекулы жидкости неассоциированы и все нормальные колебания последовательно релаксируют с одним временем релаксации τ, то релаксирующая колебательная теплоемкость может быть найдена по известной формуле:

$$C^*_{\text{опт}} = R\sum_i g_i \left(\frac{h\nu_i}{kT}\right)^2 \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right)\left[1-\exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right)\right]^{-2}, \qquad (2)$$

где g_i — фактор вырождения i-го колебания, R — газовая постоянная, h — постоянная Планка и k — постоянная Больцмана. Спектр значений ν_i может быть найден с помощью молекулярно-оптических исследований. Наиболее полный и современный обзор таких данных имеется в монографии [10]. Для неассоциированной жидкости $C^*_{\text{опт}}$ должна быть равна $C_{\text{ак}}^*$, где $C_{\text{ак}}^*$ — та величина релаксирующей колебательной теплоемкости, которая вытекает из анализа результатов акустических измерений и может быть вычислена по формуле:

$$C_{\text{ак}}^* = \frac{\varepsilon C_p^0}{\gamma+\varepsilon-1}. \qquad (3)$$

Здесь C_p^0 — равновесная теплоемкость при постоянном давлении, $\gamma = C_p^0 / C_v^0$, ε — релаксационная сила процесса акустической релаксации, обусловленного процессами возбуждения и дезактивации внутримолекулярных колебаний [5]. Допустим, что мольная доля ассоциированных комплексов в жидкости равна x. Тогда

$$C_{\text{ак}}^* = C^*_{\text{опт}}(1-x). \qquad (4)$$

Примем в первом приближении, что комплексы состоят только из двух молекул. Тогда константа ассоциации $K = x/(1-x)^2$. Зная K при нескольких температурах, по формуле $\Delta H = RT^2 \dfrac{\partial \ln K}{\partial T}$, легко найти энтальпию образования комплекса ΔH.

Сопоставим эти выводы с опытом. Как известно из оптических и диэлектрических измерений, галоидные производные метана и бензола представляют собой слабоассоциированные жидкости. Ассоциация молекул здесь обусловлена образованием слабых водородных связей С—Н...Г с энергией порядка 1—2 *ккал/моль*, где Г — атом галоида.

Известно также, что в ряду F, Cl, Br, I энергия водородной связи постепенно уменьшается при переходе от F к I. В табл. 1 приведены значения

Таблица 1

Жидкость	t, °C	$C^*_{опт}$ кал/ /моль· ·град	$C^*_{ак}$ кал/ /моль· ·град	x	K	ΔH, ккал/ /моль	Литература
Хлористый метилен	0	3,72	2,5	0,33	0,735	2,0	[3]
	25	4,26	3,1	0,27	0,51		
	30	4,36	3,3	0,24	0,43		
Бромистый метилен	7	4,8	2,9	0,39	1,0	1,6	[3]
	20	5,06	3,2	0,36	0,91		
	50	5,72	4,0	0,30	0,61		
	70	6,16	4,8	0,22	0,38		
Фторбензол	−30	10,36	6,6	0,36	0,91	2,3	[4]
	0	12,53	9,2	0,26	0,49		
	+25	14,62	11,3	0,23	0,38		
Хлорбензол	−40	10,7	5,5	0,49	1,83	2,0	[4]
	0	13,6	8,4	0,38	1,01		
	+25	15,4	10,5	0,32	0,69		
Бромбензол	−25	12,16	7,0	0,42	1,29	1,9	[4]
	0	14,12	9,0	0,36	0,90		
	+25	15,93	10,9	0,31	0,65		
Иодбензол	−25	12,45	8,6	0,31	0,65	1,4	[4]
	0	14,31	11,0	0,23	0,39		
	+25	16,18	13,0	0,20	0,31		

$C^*_{опт}$, $C_{ак}^*$, x, K, ΔH для изученных жидких галоидных производных метана и бензола. Значения $C^*_{опт}$ вычислены по спектрам нормальных колебаний молекул этих жидкостей [10]. Величины $C_{ак}^*$ найдены на основании данных об акустической дисперсии. Из табл. 1 следует, что во всех случаях $C^*_{опт} > C_{ак}^*$, причем разность $C^*_{опт} - C_{ак}^*$ растет при понижении температуры. ΔH имеет тот же порядок величины, что и энтальпия водородной связи С—Н...Г по данным, полученным другими методами. Для сероуглерода, четыреххлористого углерода, нитрометана, бензола, нитробензола, пиридина и тиофена $C^*_{опт}$ тоже превышает $C_{ак}^*$. Но хотя разность $C^*_{опт} - C_{ак}^*$, как правило, с понижением температуры возрастает, ее величина близка к ошибкам опыта (точность определения $C_{ак}^*$ пока что не превышает $\sim 10 - 20\%$, см. табл. 2).

Вопрос о связи между природой ассоциатов и распределением частот в спектре их нормальных колебаний пока еще не изучен. В бензоле, четыреххлористом углероде, пиридине и сероуглероде ассоциаты недавно были обнаружены [11]. Можно предполагать, что спектр нормальных колебаний ассоциатов состоит из двух групп частот (см. фигуру). Верхняя группа частот практически та же, что у неассоциированных молекул и связана с колебаниями атомов в молекулах. Другая группа частот обусловлена колебаниями молекул в ассоциатах. Колебательная релаксация ассоциированных комплексов зависит от соотношения двух времен: времени t_{12} перехода энергии возбуждения внутримолекулярных колебаний атомов в энергию межмолекулярных колебаний в ассоциатах и среднего времени τ_x существования комплексов. Если $\tau_x > t_{12}$, то колебательная релаксация молекул ассоциата протекает последовательно и в формуле (1) ν есть наинизшая частота межмолекулярных колебаний. Если же $\tau_x < t_{12}$, то колебательная релаксация молекул ассоциата протекает смешанно. Низкочастотная группа — нормальные межмолекулярные колебания — релаксирует независимо от высо-

Таблица 2

Жидкость	t, °C	$C^*_{опт}$, $\frac{кал}{моль \cdot град}$	$C^*_{ак}$, $\frac{кал}{моль \cdot град}$	$\frac{C^*_{опт} - C^*_{ак}}{C^*_{опт}}$	Литература
Сероуглерод	−30	3,21	2,3	0,28	[3]
	0	3,54	3,3	0,195	
	25	3,93	4,0	−0,018	
	35	4,1	4,4	−0,015	
Четыреххлористый углерод	−18	10,72	9,0	0,19	[4]
	−2	11,22	10,0	0,109	
	20	11,85	11,5	0,03	
Нитрометан	20	4,5	4,0	0,11	[4]
Бензол	10	10,5	9,4	0,105	[3]
	20	11,24	10,2	0,092	
	30	12,00	11,9	0,018	
Нитробензол	20	13,2	12,4	0,061	[4]
Тиофен	20	9,83	8,5	0,135	[4]
	30	10,54	9,5	0,098	
	50	11,93	12,2	−0,023	
Пиридин	−35	6,8	5,4	0,206	[3]
	20	7,8	6,8	0,128	
	7	9,6	8,9	0,073	
	25	10,8	10,0	0,074	
	50	12,6	11,2	0,111	

кочастотной, а высокочастотная группа — внутримолекулярные колебания — релаксирует так, как будто ассоциаты отсутствуют. Время t_{12} зависит от состава и строения молекул и, в частности, от величины ΔE энергии перехода между наинизшим внутримолекулярным и наивысшим межмолекулярным уровнем. При прочих равных условиях с ростом ΔE величина t_{12}, видимо, должна увеличиваться. Для рассмотренных выше галоидных производных метана и бензола, по-видимому удовлетворяется условие $\tau_x > t_{12}$. В этом случае разность $C^*_{опт} - C_{ак}^*$ определяется только концентрацией ассоциатов. Для сероуглерода, бензола, четыреххлористого углерода, тиофена, пиридина, нитрометана и нитробензола можно полагать, что при комнатной температуре $\tau_x < t_{12}$, т. е. ассоциаты распадаются раньше, чем происходит перенос внутримолекулярной энергии возбуждения на межмолекулярные колебания в ассоциатах. Действительно, по имеющимся данным среднее время жизни ассоциатов бензола и четыреххлористого углерода τ_x при 20° очень мало и равно $\sim 1 \cdot 10^{-12}$ *сек*. Для сероуглерода, бензола и четыреххлористого углерода наименьшая частота первой группы нормальных колебаний в жидкой фазе $\nu_{1,I}$ равна $11{,}9 \cdot 10^{12}$, $12{,}15 \cdot 10^{12}$ и $6{,}5 \cdot 10^{12}$ *гц* соответственно [10] (см. табл. 3). Частоты второй группы колебаний, молекулярные колебания в ассоциатах, располагаются при $\sim 2{,}1 \cdot 10^{12}$ *гц* для сероуглерода и бензола и при $\sim 1{,}2 \cdot 10^{12}$ *гц* для четыреххлористого углерода [12]. Если $\tau_x < t_{12}$, то $C_{ак}^* \simeq C^*_{опт}$. При понижении температуры τ_x возрастает по экспоненте, а t_{12} остается постоянной. Поэтому при понижении температуры разность $C^*_{опт} - C_{ак}^*$, начиная с некоторой температуры возрастает.

Ранее нами [3, 4] и другими авторами высказывалось предположение, что разность между $C^*_{опт}$ и $C_{ак}^*$ обусловлена тем, что в исследованном диапазоне частот релаксация одной или нескольких низкочастотных мод не наблюдается. Если бы это было правильно, то, во-первых, для таких жидкостей уравнение (1) не соблюдалось бы. Во-вторых, было бы непонятно,

Таблица 3

Жидкость	t, °C	$\tau \cdot 10^{10}$, *сек*	$\nu_1' \cdot 10^{12}$, *гц*	Жидкость	t, °C	$\tau \cdot 10^{10}$, *сек*	$\nu_1' \cdot 10^{12}$, *гц*
Сероуглерод	−30	30,5	11,9	Бромистый метилен	7	3,9	5,22
	0	24,7			20	3,6	
	25	20,4			50	3,5	
	35	19,2			70	3,3	
Четыреххлористый углерод	−18	1,1	6,51	Хлористый метилен	0	6,8	8,55
	−2	1,1			25	6,7	
	20	1,0			30	6,6	
Хлороформ	−60	2,2		Пиридин	−35	2,5	11,3
	−30	2,1			−20	2,3	
	0	1,7	7,83		7	2,1	
	20	1,6			25	1,9	
	30	1,5			50	1,8	
Нитрометан	20	0,6	14,3	Нитробензол	20	0,5	5,28
Бензол	10	2,9		Тиофен	20	5,7	
	20	2,7	12,15		30	5,5	13,56
	30	2,5			50	5,2	
Фторбензол	−30	1,1		Хлорбензол	−40	0,9	
	0	1,0	7,26		0	0,8	5,88
	25	0,9			25	0,7	
Бромбензол	−25	0,72		Йодбензол	−25	0,80	
	0	0,69	5,43		0	0,72	4,98
	25	0,66			25	0,69	

почему $C^*_{\text{опт}} > C_{\text{ак}}^*$ в тех случаях, когда разрыва в спектре нормальных колебаний нет, и почему разность $C^*_{\text{опт}} - C_{\text{ак}}^*$ растет при понижении температуры.

Отметим, наконец, что возможны случаи, когда спектр частот нормальных колебаний ассоциатов будет таков, что $C^*_{\text{опт}}$ окажется меньше $C_{\text{ак}}^*$. Это может быть, если в акустическую релаксацию будут вносить вклад те нормальные колебания, которые возникают в ассоциатах.

Таким образом, изложенные здесь представления позволяют понять и объяснить с единой точки зрения основные особенности процесса колебательной релаксации в неассоциированных и ассоциированных жидкостях.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Шахпаронов. О механизме колебательной релаксации в жидкостях, не имеющих межмолекулярных водородных связей. Уч. зап. МОПИ, 1967, 23, 110—114.
2. М. И. Шахпаронов, Г. Г. Сухотина. Исследование ультра- и гиперакустических свойств некоторых индивидуальных жидкостей. Вестн. МГУ, сер. «Химия», 1966, 4, 8—13.
3. К. Парпиев, П. К. Хабибуллаев, М. Г. Халиулин, М. И. Шахпаронов. Акустическая релаксация в жидком пиридине. Акуст. ж., 1969, **15**, 3, 401—406.
4. С. С. Алиев, Л. Е. Квасова, Л. В. Ланшина, К. Парпиев, П. К. Хабибуллаев. Ультра- и гиперакустические свойства некоторых органических жидкостей. Акуст. ж., 1970, **16**, 2, 304—306.
5. Физическая акустика, т. 2, ч. А. М., «Мир», 1968.
6. Л. Д. Ландау. Собр. тр., т. 1. М., «Наука», 1970.
7. Р. Н. Шварц, З. И. Славский, К. Ф. Герцфельд. Расчеты времени колебательной релаксации в газах. Сб. «Газодинамика и теплообмен при наличии химических реакций». М., ИЛ, 1962, 399—420.

8. K. F. Herzfeld, T. A. Litovitz. Absorption and Dispersion of ultrasonic waves. Acad. Press., N. Y.— L., 1959.
9. М. И. Шахпаронов. Индуктивный резонанс и колебательная релаксация. Ж., физ. хим., 1966, **40**, 543—549.
10. Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. М., «Наука», 1970.
11. М. И. Шахпаронов. О структуре жидких неэлектролитов и механизме молекулярных процессов, протекающих в жидкостях. Доклады на Второй всесоюзной конференции по теоретическим вопросам адсорбции, вып. 1. М., «Наука», 1969, 65—78.
12. S. K. Garg, J. E. Bertié, H. Kilp, S. P. Smith. Dielectric relation, far-Infrared Absorption, and intermolecular forces in nonpolar liquids. J. Chem. Phys., 1968, **49**, 2551—2562.

Московский государственный
университет

Поступила в редакцию
3 ноября 1970 г.