АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XIX 1973 Вып. 1

УДК 534.286

О МЕХАНИЗМЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ЖИДКОСТЯХ

Л. А. Давидович, А. А. Иванов, С. Мажамов, Л. Пулатова, П. К. Хабибуллаев, М. Г. Халиулин, Ш. Шарипов

Приводятся результаты исследования амплитудного коэффициента поглощения звука в диапазоне частот от 10 *Мгц* до 3 *Ггц* для сероуглерода, четыреххлористого углерода, хлороформа, хлористого метилена, бромистого метилена, бензола, пиридина, тиофена, циклогексана, уксусной кислоты при температурах 20—25° С. С целью выяснения взаимного влияния колебательной и структурной релаксации в жидкостях были изучены акустические свойства растворов уксусная кислота — пиридин. Приводятся экспериментальные результаты по определению амплитудного коэффициента поглощения звука для растворов уксусная кислота — пиридин в интервале частот от 285 *Кгц* до 3 *Ггц* при различных температурах.

Ниже изложены результаты исследования ультра- и гиперакустических свойств ряда органических жидкостей и их растворов. Были изучены акустические свойства следующих жидкостей: сероуглерода — CS_2, четыреххлористого углерода — CCl_4, хлороформа — $CHCl_3$, хлористого метилена — CH_2Cl_2, бромистого метилена — CH_2Br_2, бензола — C_6H_6, пиридина — C_5H_5N, тиофена — C_4H_4S, циклогексана — C_6H_{12}, уксусной кислоты — CH_3COOH, и растворов уксусная кислота — пиридин.

Жидкости марки «Х.Ч.» подвергались дополнительной химической очистке и перегонке. Степень чистоты контролировалась измерением показателя преломления n и плотности — d (см. табл. 1). Амплитудный коэффициент поглощения α звука на частотах от $f = 285$ *Кгц* до 5 *Мгц* измерялся методом замещения с использованием эхо-сигналов с точностью $\sim 7-10\%$, а на частотах от 10 *Мгц* до 3 *Ггц* поглощение измерялось импульсным методом с точностью $\sim 3-5\%$ на низких, $\sim 7-10\%$ на высоких частотах [1—2]. Скорость звука измерялась фазовым методом с помощью фигур Лиссажу с точностью — 0.1%. Точность термостатирования составляла 0,1° С.

Результаты наших опытов для перечисленных выше жидкостей представлены на фиг. 1 и в табл. 1. На фиг. 1 дана зависимость величины α / f^2 от $\lg f$. Кривые *1—10* отвечают последовательно CH_2Br_2, CCl_4, $CHCl_3$, C_5H_5N, C_6H_{12}, CS_2, C_4H_4S, CH_2Cl_2, C_6H_6, CH_3COOH (точки *а* — результаты наших измерений, *б*, *в* — результаты измерений авторов работ [3, 4]). Фиг. 1 и табл. 1 показывают, что в принятом нами диапазоне частот и температур наблюдается уменьшение величины $\frac{\alpha}{f^2}$ с ростом частоты и положительная дисперсия скорости звука.

Пользуясь значениями $\frac{\alpha}{f^2}$ для некоторых сильно отличающихся друг от друга частот в области акустической дисперсии, мы убеждались, что частотная зависимость величины $\frac{\alpha}{f^2}$, в пределах ошибок опыта,

Таблица 1

Жидкость	t, °C	$A\cdot10^{17}$, сек²/см	$B\cdot10^{17}$, сек²/см	$\tau\cdot10^{12}$, сек	$\varepsilon\cdot10^{2}$	c_0, м/сек	c^*_Γ, м/сек	c_∞, м/сек	η_v/η_S	$\alpha_{экс}/\alpha_{кл}$	C_p, кал/моль·град	C_v, кал/моль·град	$C^*_{опт}$, кал/моль·град	$C^*_{ак}$, кал/моль·град	n^{20}_D	d^{20}_4, г/см³
CS_2	25	5870	6	20,4	16,0	1142	1250	1248	1590	1188	18,28	11,59	3,93	4	1,6276	1,2633
CCl_4	20	518	22	1,0	25,4	934	1022	1076	36,4	28,5	31,65	21,90	11,85	11,5	1,4608	1,5937
$CHCl_3$	20	453	14	1,6	14,4	990	1044	1070	60	45	27,09	18,22	7,6	6,3	1,4450	1,4888
CH_2Cl_2	25	1200	15	8,5	7,7	1071	1093	1121	242	182	24,18	15,80	4,26	3,1	1,4238	1,3239
CH_2Br_2	20	520	18	3,6	7,0	964	981	1160	58	49	24,98	16,88	5,06	3,2	1,5413	2,4948
C_6H_6	20	860	10	2,7	20,2	1324	1471	1492	136	103	32,18	22,40	11,24	10,9	1,5010	0,8792
C_5H_5N	25	427	13	1,91	16,7	1417	1547	1552	68	52	31,7	23,3	10,8	10	1,5095	0,9830
C_4H_4S	20	1580	17	5,7	19,0	1296	1436	1440	284	216	29,3	20,0	9,83	8,5	1,5284	1,0640
C_6H_{12}	20	190	16	0,8	15,2	1279	1320	1388	18	14	25,6	16,6	11,0	5,6	1,4260	0,7786
CH_3COOH **	20	124	21	0,8	8,8	1152	1179	1207	19	7	29,8	25,5	—	—	1,3710	1,0490

* Гиперакустические значения α_Γ и c_Γ для CS_2, CCl_4, CH_2Cl_2, CH_2Br_2, заимствованные из работ профессора Фабелинского И. Л. с сотрудниками [3], а для C_6H_{12}, CH_3COOH из работ профессора Шахпаронова М. И. с сотрудниками [4].

** Приводятся параметры для второй релаксационной области.

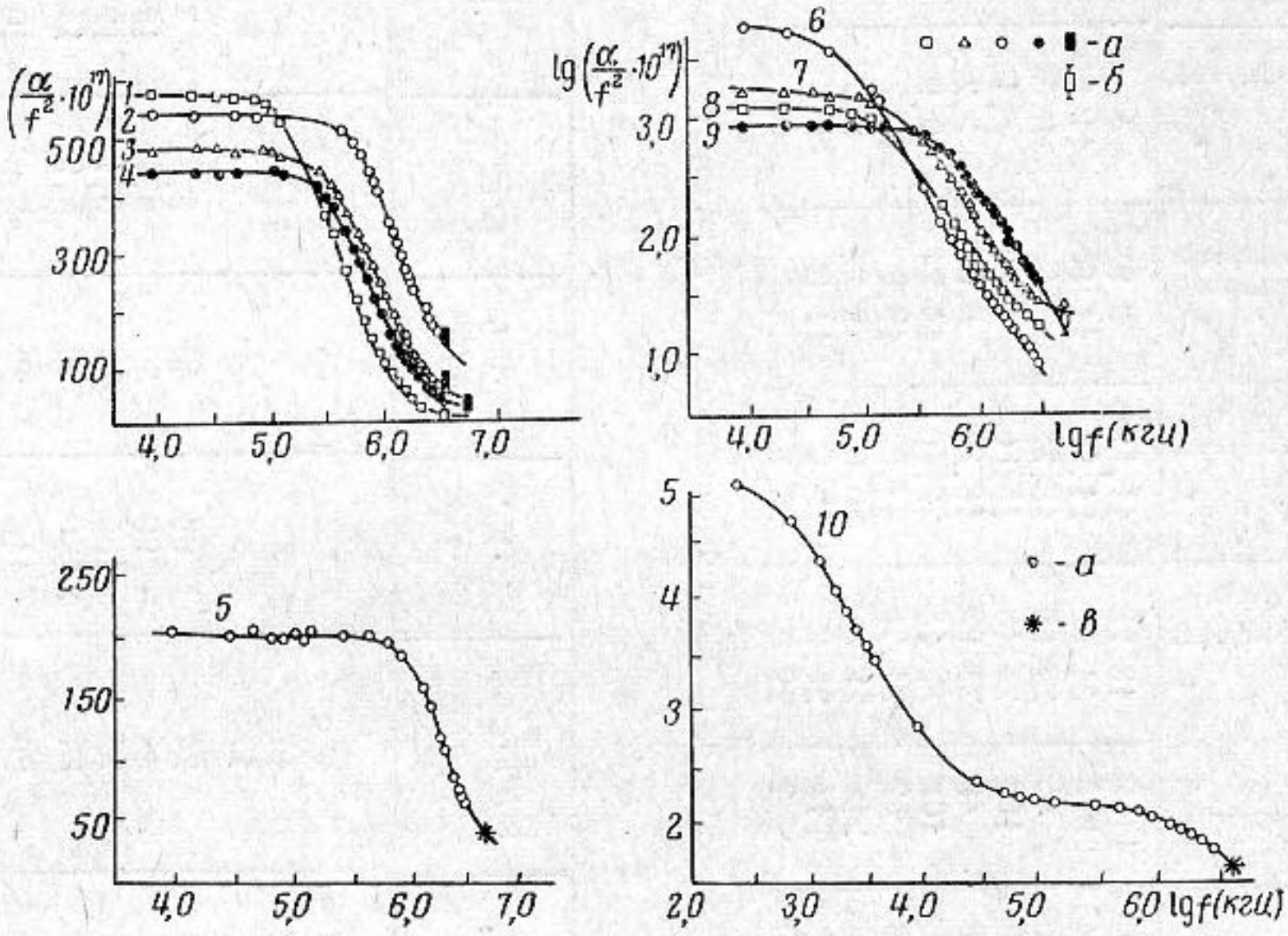
Таблица 2

Содержание C_5H_5N в мольных долях	t, °C	$A_2\cdot10^{17}$, сек²/см	$B_2\cdot10^{17}$, сек²/см	$\tau_2\cdot10^{9}$, сек	$c_{0,2}$, м/сек	$c_{\infty,2}$, м/сек	$\varepsilon_2\cdot10^{2}$	$\frac{(\alpha/f^2)_{\omega\tau_2\to0}}{(\alpha/f^2)_{кл}}$	$A_3\cdot10^{17}$, сек²/см	$B_3\cdot10^{17}$, сек²/см	$\tau_3\cdot10^{11}$, сек	$\varepsilon_3\cdot10^{2}$	$\frac{(\alpha/f^2)_{\omega\tau_3\to0}}{(\alpha/f^2)_{кл}}$
0,1	20	1800	57	1,4	1242	1257	8,1	8,9					
0,3	20	930	52	0,89	1363	1375	7,2	17					
0,5	20	840	39	1,9	1376	1385	3,1	17					
0,7	10	810	106	7,5	1471	1482	7,9	24	66	40	6,6	7,5	2,8
	20	610	120	5,3	1436	1441	8,3	25	90	30	6,4	10,3	4,2
	30	470	130	4,2	1404	1419	7,9	24	105	25	6,1	12,1	5,3
	40	380	140	3,2	1370	1381	8,3	24	120	20	5,9	14,1	6,6
0,9	10	390	140	10,6	1519	1524	2,8	26	118	22	8,8	10,1	6,8
	20	300	150	7,5	1485	1495	2,0	27	132	18	8,4	11,9	8,9
	30	225	160	5,7	1449	1460	2,9	27	145	15	7,9	13,5	11,5
	40	180	170	4,4	1412	1420	2,9	27	156	14	7,6	14,7	13.

следует уравнению:

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

где $\omega = 2\pi f$ – круговая частота, τ – время акустической релаксации, A и B – поглощение звука при $\omega\tau \ll 1$ и $\omega\tau \gg 1$, соответственно.



Фиг. 1

Экспериментальные значения A, B, времени релаксации τ, скорости ультразвука c_0, скорости гиперзвука $c_г$, релаксационной силы $\varepsilon = AC_0^2 / \pi^2\tau(c_0 + c_г)$, отношения объемной вязкости η_v к сдвиговой η_s – $\frac{\eta_v}{\eta_s}$ и отношения экспериментального значения коэффициента поглощения $\alpha_{экс}$ к классическому $\alpha_{кл}$ – $\frac{\alpha_{экс}}{\alpha_{кл}}$ приведены в той же табл. 1.

Таблица 1 показывает, что отношение $\frac{\eta_v}{\eta_s}$ и $\frac{\alpha_{экс}}{\alpha_{кл}}$ для этих жидкостей лежит в интервале от нескольких десятков до нескольких сот единиц. Иначе говоря объемная вязкость η_v во много раз больше, чем сдвиговая вязкость η_s. Время акустической релаксации очень мало. Оно составляет около $\tau \sim 10^{-9} \div 10^{-10}$ *сек.* Для всех исследованных нами жидкостей отношение параметра $B / \left(\frac{\alpha}{f^2}\right)_{кл.}$ по порядку величин близко к единице.

Заметим, что значения A, релаксационной силы ε, отношения η_v / η_s и $\alpha_{экс} / \alpha_{кл}$ с ростом температуры возрастают.

Все эти особенности характерны для систем, в которых акустическая дисперсия обусловлена колебательной релаксацией. При колебательной релаксации величины A, ε, η_v / η_s и $\alpha_{экс} / \alpha_{кл}$ зависят от колебательной теплоемкости C^*, которая, как известно, увеличивается с ростом температуры [5].

Если все молекулы жидкости неассоциированы, то релаксирующая колебательная теплоемкость может быть найдена по формуле Планка – Эйнштейна.

$$C^*_{опт.} = \sum C^*_{i,опт} = \sum_i g_i R x^2 e^{-x}(1-e^{-x})^{-2}. \qquad (2)$$

Здесь g_i — кратность вырождения, R — газовая постоянная, $x = \frac{h\nu_i}{kT}$, h — постоянная Планка, ν_i — частота нормальных колебаний ($i \geqslant 1$), T — абсолютная температура. Спектр значений частоты ν_i — может быть найден с помощью молекулярно-оптических исследований.

Для неассоциированных жидкостей $C^*_{\text{опт}}$ должна быть равна $C^*_{\text{ак}}$, где $C_{\text{ак.}}{}^*$ — та величина релаксирующей колебательной теплоемкости, которая следует из анализа результатов акустических измерений и может быть вычислена по формуле

$$C_{\text{ак}}{}^* = \frac{\varepsilon C_p{}^\circ}{\gamma + \varepsilon - 1}, \qquad \gamma = \frac{C_p{}^\circ}{C_v{}^\circ}, \tag{3}$$

где $C_p{}^0$ и $C_v{}^0$ — равновесные значения теплоемкости C_p и C_v при постоянном давлении и объеме. Сопоставление значений $C^*_{\text{опт.}}$ и $C^*_{\text{ак}}$ показывает (табл. 1), что для CS_2, CCl_4, $CHCl_3$, C_6H_6, C_4H_4S, расхождение между значениями C^*, полученными путем оптических и акустических измерений, как правило, близко к возможным ошибкам опыта.

Для CH_2Cl_2 и CH_2Br_2 разности $C^*_{\text{опт.}} - C_{\text{ак.}}{}^*$ значительно превышают ошибки в их определении. Это обстоятельство, по-видимому, связано с процессом образования комплексов, имеющим место в жидкостях. В уксусной кислоте, как было показано ранее [6—7], акустическая дисперсия вызвана перераспределением межмолекулярных водородных связей.

Выше отмечалось, что в чистом пиридине акустическая дисперсия в области частот $10^5 - 10^{10}$ *гц* связана с колебательной релаксацией, а в уксусной кислоте со структурной релаксацией. С целью выяснения взаимного влияния колебательной и структурной релаксации в жидкостях нами были изучены акустические свойства растворов уксусная кислота — пиридин, которые по имеющимся данным имеют значительное отрицательное отклонение от идеальности.

Для исследования было приготовлено пять концентраций содержащих 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9 мольных долей пиридина в уксусной кислоте. Во всех случаях коэффициент поглощения звука измерялся в диапазоне частот от 285 *Кгц* до 3 *Ггц* при температурах 10, 20, 30, 40° С.

Результаты эксперимента представлены на фиг. 2, 3 и в таблице 2. На фигуре 2 представлена зависимость величины $\lg\left(\frac{\alpha}{f^2}\right)$ от логарифма частоты для всех указанных выше концентраций при температуре 20° С. Кривые *1—5* соответствуют 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9 мольным долям пиридина в уксусной кислоте, а на фигуре 3 представлена зависимость $\lg\left(\frac{\alpha}{f^2}\right)$ от $\lg f$ для концентрации 0,7 мольных долей пиридина в уксусной кислоте при температурах 10, 20, 30, 40° С (кривые *1—4*).

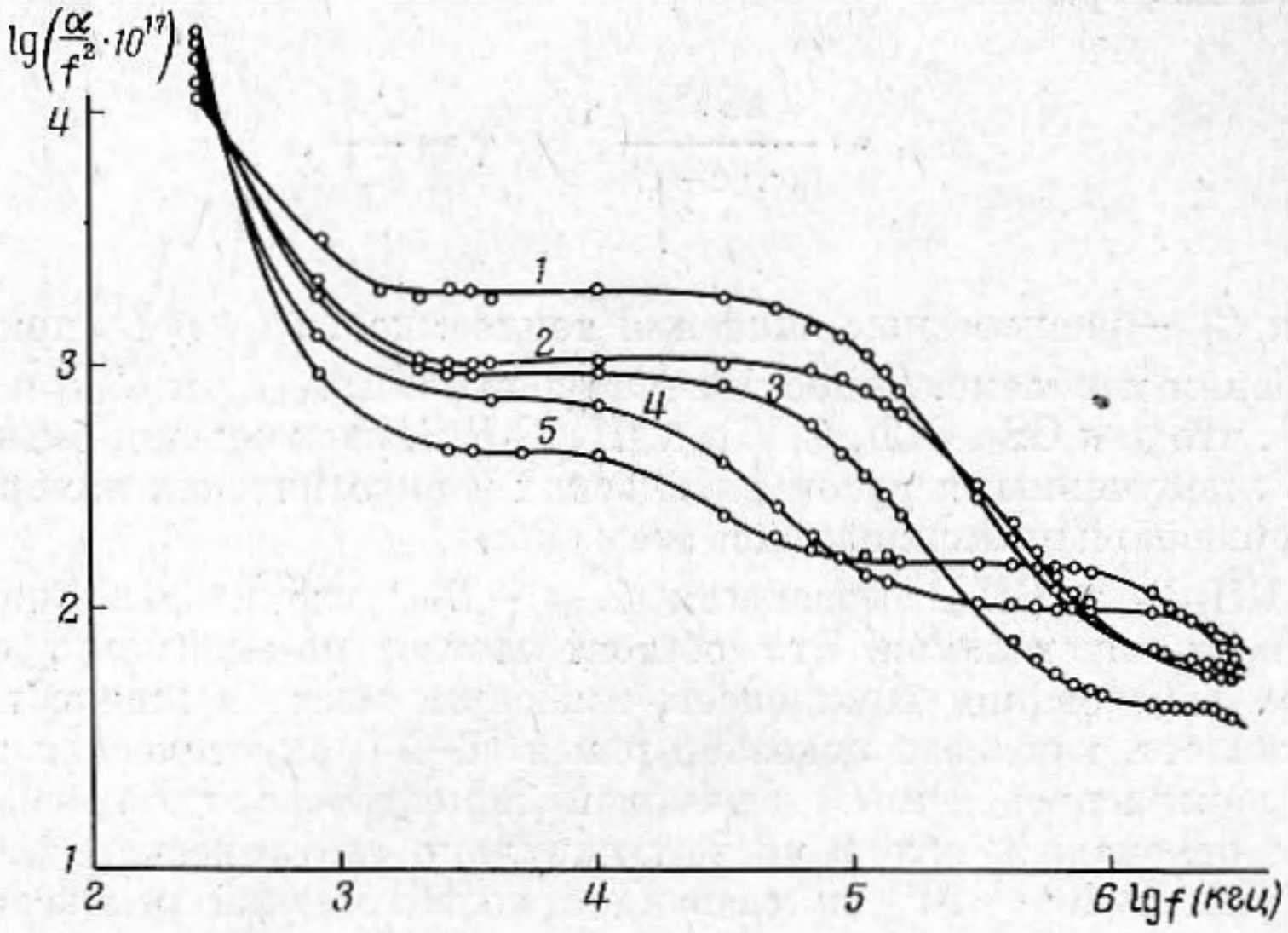
Фигуры 2 и 3 показывают, что в растворах с содержанием 0,1, 0,3, 0,5 мольных долей пиридина в уксусной кислоте наблюдается две, а в растворах с 0,7, 0,9 мольных долей пиридина в уксусной кислоте три области акустической дисперсии. Заметим, что для раствора, содержащего α / f^2 0,7 мольных долей пиридина в уксусной кислоте, значение $\frac{\alpha}{f^2}$ при частоте ~30 *Мгц* для всех использованных нами температур становится равным друг другу.

Результаты измерения в первом приближении могут быть описаны с помощью формулы

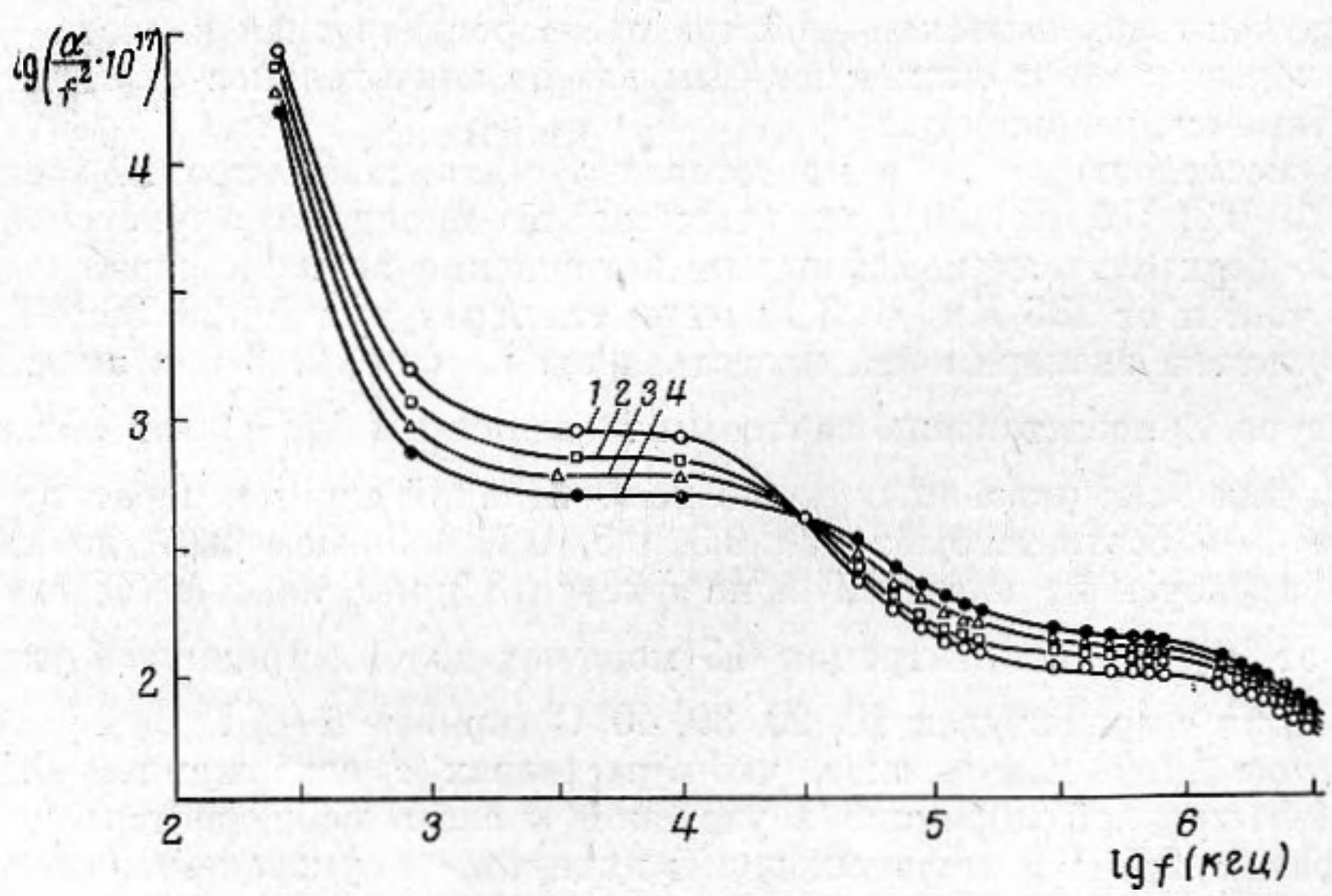
$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{A_1}{1 + \omega^2\tau_1{}^2} + \frac{A_2}{1 + \omega^2\tau_2{}^2} + \frac{A_3}{1 + \omega^2\tau_3{}^2} + B_3. \tag{4}$$

Экспериментальные значения A_2, B_2 $(=A_3+B_3)$, τ_2, $c_{0,2}$, $c_{\infty,2}$, ε_2, $\dfrac{(\alpha/f^2)_{\omega\tau_2\to 0}}{(\alpha/f^2)_{\text{кл}}}$ и A_3, B_3, τ_3, ε_3, $\dfrac{(\alpha/f^2)_{\omega\tau_3\to 0}}{(\alpha/f^2)_{\text{кл}}}$ приведены в таблице 2.

Таблица 2 и фиг. 3 показывают, что величины A_2, ε_2 с ростом температуры уменьшаются, а отношение $\dfrac{(\alpha/f^2)_{\omega\tau_2\to 0}}{(\alpha/f^2)_{\text{кл}}}$ в пределах ошибок



Фиг. 2



Фиг. 3

опыта, практически не зависит от температуры, что характерно для структурной релаксации, а значения величин A_3, ε_3 и отношения $\dfrac{(\alpha/f^2)_{\omega\tau_3\to 0}}{(\alpha/f^2)_{\text{кл}}}$ с ростом температуры возрастают, что характерно для колебательной релаксации.

Таким образом, анализ результатов измерения показал, что в растворах уксусная кислота — пиридин в использованном нами интервале ча-

стот наблюдаются либо две, либо три области акустический дисперсии. Первая и вторая области акустической дисперсии, вероятно, обусловлены процессом структурной релаксации, а третья область — процессом колебательной релаксации.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. К. Хабибуллаев, М. Г. Халиулин. Высокочастотная импульсная установка для исследования акустических свойств жидкостей на частотах 300—950 Мгц. Сб. «Ультразвуковая техника», 1967, 3, 47—50.
2. К. Парпиев, П. К. Хабибуллаев, М. Г. Халиулин. Измерение поглощения гиперзвука в ряде жидкостей при частотах 1—2 *Ггц*. Акуст. ж., 1969, 15, 3, 466—468.
3. Д. И. Маш, В. С. Старунов, Е. В. Тиганов, И. Л. Фабелинский. Интенсивность и ширина компонента тонкой структуры линии рассеянного света в жидкостях затухания гиперзвука. ЖЭТФ, 1965, 49, 6, 1764.
4. Ю. Г. Шорошев, Л. В. Ланшина, М. И. Шахпаронов. Исследование гиперакустических свойств жидкостей с помощью гелийнеонового лазера. Докл. АН СССР, 1967, **173**, 1, 70—72.
5. К. Парпиев, П. К. Хабибуллаев, М. Г. Халиулин, М. И. Шахпаронов. Акустическая релаксация в жидком пиридине. Акуст. ж., 1969, **15**, 3, 401—406.
6. Л. А. Давидович, С. Махкамов, Л. Пулатова, П. К. Хабибуллаев, М. Г. Халиулин. Исследование гиперакустических свойств некоторых органических жидкостей на частотах — 0,3—3 *Ггц*.
7. I. Lamb, I. M. M. Pinkerton. The absorption and dispersion of ultrasonic waves in acetic acid. Proc. Roy. Soc., 1949, A, 199, 114—129.

Ташкентский государственный
педагогический институт

Поступила в редакцию
27 августа 1971 г.