

Druckabhängigkeit der Relaxationszeit in flüssigem CCl₄

M. Sedlacek

I. Physikalisches Institut der Universität Wien

(Z. Naturforsch. **29 a**, 1622–1630 [1974]; eingegangen am 3. September 1974)

Pressure-dependence of the Relaxation Time in Liquid CCl₄

The vibrational relaxation time in liquid carbonetetrachloride (at 25 °C) has been investigated by Brillouin scattering for pressures ranging up to 1250 bars. From the relation between the liquid density (as a function of pressure) and the relaxation time the diameter of the CCl₄-molecule has been calculated. It was found to be 5.31 ± 0.05 Å.

Einleitung

Untersuchungen der Schalleitungseigenschaften von Flüssigkeiten ergeben für die experimentell ermittelten Quotienten aus dem linearen Schallabsorptionskoeffizienten α und dem Quadrat der Schallfrequenz f^2 stets größere Werte, als nach der klassischen Theorie zufolge der Scherviskosität und der Wärmeleitfähigkeit des Mediums zu erwarten wäre¹. Bei nichtassoziierten, polyatomaren Flüssigkeiten wie CS₂, CO₂ oder CCl₄ ist dies unter anderem eine Folge des verzögerten Energieaustausches zwischen den äußeren und den inneren Freiheitsgraden der Moleküle^{2, 3}. Die Anpassung der Translationsfreiheitsgrade der Flüssigkeitsmoleküle an den Momentanzustand des Schallfeldes erfolgt bereits nach wenigen intermolekularen Stößen, das heißt mit nur geringer Verzögerung. Fast ebenso rasch folgen die Rotationsfreiheitsgrade. Die Einstellung des Gleichgewichts zwischen den äußeren und den inneren Freiheitsgraden benötigt jedoch einige hundert bis tausend Picosekunden. Diese Verzögerung in der Annahme beziehungsweise Abgabe innerer Energie führt zu einem partiellen, irreversiblen Ausgleich der vom Schall hervorgerufenen Temperaturverteilung und damit zur Dämpfung der Schallwelle. Mit zunehmender Schallfrequenz können die inneren Freiheitsgrade den raschen Änderungen in der Translationstemperatur immer weniger folgen, um schließlich bei höchsten Frequenzen in der durch die mittlere Flüssigkeitstemperatur gegebenen Verteilung zu verbleiben. Damit sinkt die Absorption der Schallwelle auf den durch die anderen dissipativen Prozesse bedingten Wert.

Sonderdruckanforderungen an Dr. M. Sedlacek, I. Physikalisches Institut der Universität Wien, Strudlhofgasse 4, A-1090 Wien.

Mathematisch beschreiben lässt sich dieses Verhalten durch die Einbeziehung einer komplexen, zum Teil mit steigender Frequenz abnehmenden spezifischen Wärme² oder Volumviskosität⁴ in die Schalleitungstheorie. Geht die Aufnahme von Energie in die inneren Freiheitsgrade mit nur einer Verzögerungs- oder „Relaxations“-Zeit vor sich, so gilt:

$$c_V = c_{V,\infty} + \frac{c_i}{1 + i \omega \tau}, \quad (1a)$$

$$c_p = c_{p,\infty} + \frac{c_i}{1 + i \omega \tau}, \quad (1b)$$

$$\eta_V = \eta_{V,\infty} + \frac{\eta_{V,rel}}{1 + i \omega \tau_V} \quad (1c)$$

(c_i : den Vibrationsfreiheitsgraden zuordnende und daher mit steigender Frequenz abnehmende spezifische Wärme. $\eta_{V,\infty}$: der auch bei höchsten Frequenzen wirksame Anteil der Volumviskosität, er ist von der Größenordnung der Scherviskosität und konnte auch in kondensierten Edelgasen nachgewiesen werden⁵. $\eta_{V,rel}$: der mit steigender Frequenz abnehmende Anteil der Volumviskosität. τ : Relaxationszeit der inneren Energie. τ_V : Relaxationszeit der Volumviskosität).

Zwischen τ und τ_V besteht die Beziehung^{6, 7}:

$$\tau_V = \tau (1 - c_i/c_v). \quad (2)$$

Für den Quotienten α/f^2 erhält man unter Vernachlässigung der Wirkung der Wärmeleitfähigkeit für den Fall niedriger Schallfrequenzen ($\omega \tau \ll 1$)

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{2 \pi^2}{\varrho v_0^3} \left(\frac{4}{3} \eta_s + \eta_{V,\infty} + \eta_{V,rel} \right) \quad (3)$$

beziehungsweise

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{2 \pi^2}{\varrho v_0^3} \left(\frac{4}{3} \eta_s + \eta_{V,\infty} + \varrho v_0^2 \frac{(c_p - c_v) c_i}{(c_p - c_i) c_v} \cdot \tau_a \right) \quad (4)$$



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

(ϱ : Dichte der Flüssigkeit, v_0 : Schallgeschwindigkeit, η_s : Scherviskosität).

τ_a ist die Relaxationszeit von a/f^2 , zwischen ihr und τ besteht die Beziehung^{7, 8}:

$$\tau_a = \tau (1 - c_i/c_p). \quad (5)$$

Die Frequenzabhängigkeit von a/f^2 lässt sich wie folgt darstellen:

$$\frac{a}{f^2} = \frac{A}{1 + \omega^2 \tau_a^2} + B. \quad (6)$$

Ferner ergibt ein Vergleich der Gl. (2), (3), (4) und (5):

$$\eta_{V, rel} = \varrho v_0^2 \tau_V \frac{(c_p - c_v) c_i}{(c_v - c_i) c_p}. \quad (7)$$

Nimmt man also den Verlauf der Dämpfung in Abhängigkeit von der Schallfrequenz auf, so kann man daraus zunächst τ_a und nach Gl.(5) die Relaxationszeit der inneren Energie bestimmen.

Daraus wiederum lässt sich der Durchmesser σ der Flüssigkeitsmoleküle errechnen, da zwischen diesem und der Relaxationszeit τ die folgende Beziehung besteht^{8, 9}:

$$\tau = \frac{1}{v_T P} \left[a \cdot \left(\frac{M}{\varrho N_L} \right)^{1/3} - \sigma \right] \quad (8)$$

(v_T : mittlere thermische Geschwindigkeit der Moleküle. M : Molekulargewicht. N_L : Loschmidt'sche Zahl. P : Wahrscheinlichkeit der Übertragung von Energie auf die inneren Freiheitsgrade pro Stoß. a : ein Parameter, der von der Konfiguration der nächsten Nachbarn des Moleküls bestimmt wird^{10, 11}).

$a(M/\varrho N_L)^{1/3}$ ist der mittlere Abstand d der Molekülschwerpunkte bei der Dichte ϱ und $d - \sigma$ die mittlere freie Weglänge unter der Annahme eines Zellenmodells mit beweglichen Zellwänden⁹. Die Schwierigkeit, P aus theoretischen Überlegungen ableiten zu müssen, kann man durch eine Bestimmung von τ bei verschiedenen Drucken p beziehungsweise Dichten $\varrho(p)$ umgehen. Nimmt man P als vom Druck unabhängig an, so stellt die Beziehung

$$\tau(p) = \frac{1}{v_T P} \cdot d(p) - \frac{1}{v_T P} \cdot \sigma \quad (9)$$

eine Geradengleichung mit den Variablen τ und d dar. Ihr Schnittpunkt mit der Abszisse ergibt den Moleküldurchmesser σ , ihre Steigung ist umgekehrt proportional zur Wahrscheinlichkeit P .

Litovitz und Mitarbeiter^{8, 9, 12} führten dieses Experiment an CS₂ und CO₂ über einen weiten Dichtebereich durch. Sie fanden, daß im Falle des CO₂ der für die Relaxationszeit der inneren Energie maßgebende Durchmesser σ dem aus der kinetischen Gastheorie und der Sutherland-Gleichung folgenden harten Kugeldurchmesser entspricht.

Die Problemstellung der vorliegenden Arbeit bestand darin, die Messung des Moleküldurchmessers σ an Tetrachlorkohlenstoff durchzuführen, der ein τ_V um 60 psec^{7, 13} und ein τ_a um 100 psec¹⁴ aufweist, Relaxationszeiten, welche auch mittels fortgeschritten Ultraschallmethoden nur mehr schwer zu erfassen sind. Es wurde daher von der Lichtstreutechnik Gebrauch gemacht, die es gestattet, das Verhalten von Flüssigkeiten bei Schallfrequenzen bis etwa 10 GHz zu untersuchen.

Das Streulichtspektrum des Tetrachlorkohlenstoffs

Tetrachlorkohlenstoff weist als Flüssigkeit⁷ wie als Gas¹⁵ nur eine Relaxationszeit auf. Sein Streulichtspektrum besteht daher aus vier Anteilen¹⁶.

1) Der „Rayleigh“-Linie:

$$I_1(\omega) = I_R \Gamma_R / (\Gamma_R^2 + \omega^2) \quad (10)$$

(da sich das Spektrum eng um die Frequenz des einfallenden Lichts gruppiert, wird ω von dieser ausgehend gezählt.)

Die Rayleigh-Linie röhrt von nichtpropagierenden Temperaturfluktuationen ($p = \text{const}$) her. Ihre Halbwertsbreite $2 \Gamma_R$ ist weitgehend unabhängig von der Relaxationszeit.

2) Der „Mountain“- oder „Relaxations“-Linie:

$$I_2(\omega) = I_M \Gamma_M / (\Gamma_M^2 + \omega^2). \quad (11)$$

Sie wird von nichtpropagierenden Druckfluktuationen ($T = \text{const}$) verursacht und tritt nur in relaxierenden Flüssigkeiten auf. Ihre Halbwertsbreite $2 \Gamma_M$ nimmt mit steigender Relaxationszeit ab.

3) Den beiden „Brillouin“-Linien:

$$I_3(\omega) = I_B \left[\frac{\Gamma_B}{\Gamma_B^2 + (\omega + \omega_B)^2} + \frac{\Gamma_B}{\Gamma_B^2 + (\omega - \omega_B)^2} \right]. \quad (12)$$

Sie röhren von den gegen bzw. in die Richtung des einfallenden Lichts propagierenden Druckfluktuationen her. Ihre Achsen sind um $\pm \omega_B$ gegen die Fre-

quenz des einfallenden Lichts verschoben. ω_B ist proportional zur Schallgeschwindigkeit im untersuchten Frequenzbereich. Diese „Hyperschall“-Geschwindigkeit ist vor allem von v_0 , $\eta_{V,\text{rel}}$ und τ_V abhängig. Die Halbwertsbreite $2\Gamma_B$ der Brillouin-Linien ist um so größer, je stärker die Flüssigkeit den Schall dämpft.

4) Der vierte Term im Streulichtspektrum ist ebenfalls den propagierenden Druckfluktuationen zuzuordnen:

$$I_4(\omega) = I_B' \left[\frac{\omega + \omega_B}{\Gamma_B^2 + (\omega + \omega_B)^2} - \frac{\omega - \omega_B}{\Gamma_B^2 + (\omega - \omega_B)^2} \right]. \quad (13)$$

Er trägt zur gesamten Streulichtintensität nichts bei, da

$$\int_{-\infty}^{+\infty} I_4(\omega) d\omega = 0. \quad (13 \text{ a})$$

Da jedoch $I_4(\omega)$ in der Nähe von $\pm \omega_B$ das Vorzeichen wechselt, führt die Überlagerung mit $I_3(\omega)$ zu einer Verzerrung der Brillouin-Linien. Sie werden nach außen (zu höheren $|\omega|$) steiler und nach innen flacher. Außerdem liegen die Maxima der Linien nicht mehr bei $\pm \omega_B$, sondern rücken etwas gegen $\omega=0$. Dieser Effekt beträgt bei CCl_4 etwa 1% von ω_B . Die physikalische Ursache für das Auftreten des vierten Terms liegt darin, daß es sich bei den zur Streuung des Lichts führenden Dichteschwankungen in der Flüssigkeit nicht um freie, sondern um vom weißen thermischen Rauschen erzwungene zeitlich gedämpfte Fluktuationen handelt. Besonders deutlich wird dies im Falle einer nicht-relaxierenden Flüssigkeit (analog einem Oszillator mit frequenzunabhängiger Dämpfung). Hier ist $I_2(\omega) = 0$. $I_3(\omega)$ und $I_4(\omega)$ können zu einem Ausdruck zusammengezogen werden, da in diesem Fall $I_B' : I_B = \Gamma_B / \omega_B$ ¹⁷. Man erhält dann

$$I_{3,4}(\omega) = I_B \cdot \frac{4 \Gamma_B \omega_0^2}{(2\omega \Gamma_B)^2 + (\omega_0^2 - \omega^2)^2} \quad (14)$$

mit $\omega_0^2 = \omega_B^2 + \Gamma_B^2$. Dies entspricht der Resonanzkurve einer erzwungenen Schwingung, deren Maximum bei $\omega_M = (\omega_0^2 - 2\Gamma_B^2)^{1/2}$, also unterhalb von $\omega_B = (\omega_0^2 - \Gamma_B^2)^{1/2}$ liegt.¹⁸

Ein einfacher analytischer Zusammenhang zwischen den die Linienform bestimmenden Parametern (ausgenommen Γ_R) und den in Tab. 1 angeführten Größen kann nur unter stark einschränkenden und für CCl_4 nicht zutreffenden Voraussetzungen ange-

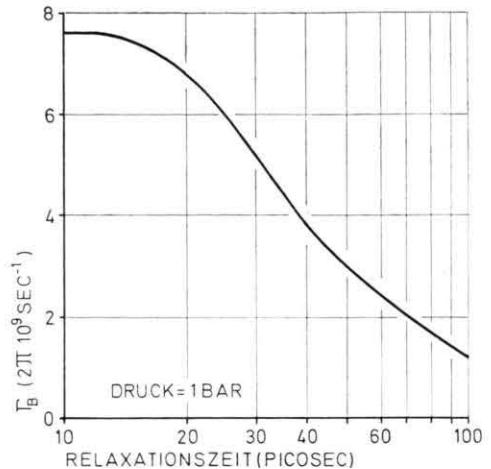


Abb. 1. Abhängigkeit von Γ_B von der Relaxationszeit der Volumviskosität. Druck: 1 bar. Streuwinkel: 90° . Wellenlänge des einfallenden Lichts: 514,5 nm.

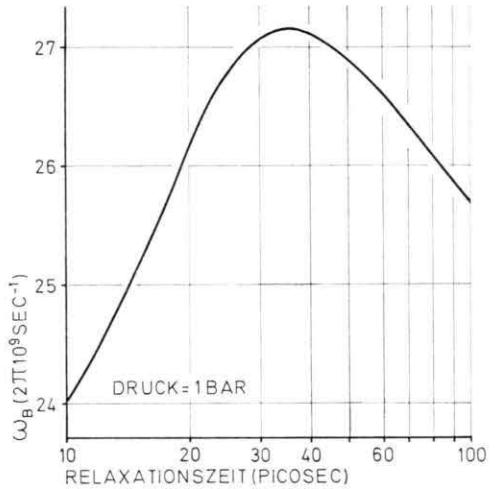


Abb. 2. Abhängigkeit von ω_B von der Relaxationszeit der Volumviskosität. Druck: 1 bar.

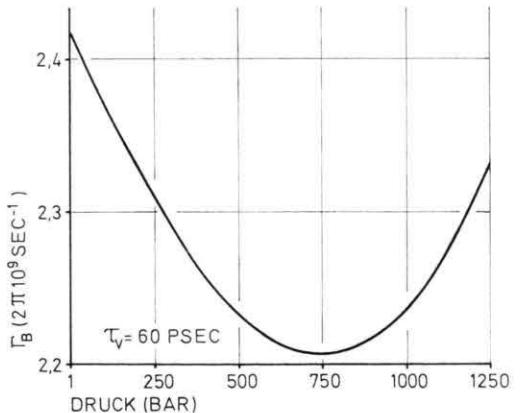


Abb. 3. Druckabhängigkeit von Γ_B . Relaxationszeit der Volumviskosität: 60 psec. Streuwinkel: 90° . Wellenlänge des einfallenden Lichts: 514,5 nm.

Tab. 1. Physikalische Eigenschaften des Tetrachlorkohlenstoffs bei 25 °C.

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	
Druck (bar)	Brechzahl n _{514,5}	Dichte ρ (g cm ⁻³)	Ultraschallgeschwindigkeit v ₀ (10 ⁵ cm sec ⁻¹)	kub. Ausdehnungskoeff. α _T (10 ⁻³ grad ⁻¹)	isotherme Kompressibilität β _T (10 ⁻⁶ bar ⁻¹)	spez. Wärme bei konst. Druck c _p (cal g ⁻¹ grad ⁻¹)	spez. Wärme bei konst. Vol. c _v (cal g ⁻¹ grad ⁻¹)	Verhältnis der spez. Wärmem γ	Wärmeleitfähigkeit λ (10 ⁻³ cal sec ⁻¹ cm ⁻¹ grad ⁻¹)	Scherviskosität η _s (10 ⁻² Poise)	Schalldämpfung α/f ² (10 ⁻¹⁷ cm ⁻¹ sec ²)	gesamte Volumviskosität η _V (10 ⁻² Poise)
1	1,4618	1,5845	0,924	1,239	101	0,202	0,134	1,51	0,245	0,91	545	33,3
125	1,4678	1,6039	0,971	1,159	94	0,200	0,137	1,47	0,252	1,03	477	34,1
250	1,4738	1,6222	1,014	1,085	87	0,198	0,139	1,43	0,260	1,15	420	34,5
375	1,4792	1,6394	1,054	1,018	81	0,196	0,140	1,40	0,265	1,28	375	34,8
500	1,4838	1,6554	1,092	0,975	75	0,193	0,140	1,37	0,272	1,41	335	34,7
625	1,4884	1,6695	1,126	0,902	69	0,191	0,141	1,36	0,277	1,56	305	34,8
750	1,4924	1,6841	1,159	0,853	63	0,189	0,140	1,35	0,282	1,71	278	34,6
875	1,4963	1,6955	1,187	0,810	57	0,187	0,139	1,35	0,289	1,88	257	34,4
1000	1,4996	1,7081	1,223	0,774	50	0,185	0,135	1,37	0,294	2,05	238	34,9
1125	1,5030	1,7180	1,247	0,743	46	0,182	0,132	1,38	0,299	2,23	225	35,0
1250	1,5063	1,7277	1,278	0,719	40	0,180	0,123	1,42	0,304	2,41	215	36,1

Molekulargewicht M: 153,82,
Parameter a in Gl. (8): 2^{1/6} N,

Spezifische Wärme c_i: 0,075 cal g⁻¹ grad⁻¹ M,
Mittlere Geschwindigkeit v_T = (8 RT/π M)^{1/2}: 2,02 · 10⁴ cm sec⁻¹.

Spalte A: Interpoliert aus den Ergebnissen von R. M. Waxler et al.²⁴, Fehler ± 0,003.

Spalte B: Interpoliert aus den Ergebnissen von W. R. van Wijk et al.²⁵, S. Hawley et al.²⁶ und R. M. Waxler et al.²⁴. Die angeführten Werte folgen der Ausgleichsparabel: ρ = -0,000364 p^{*2} + 0,016002 p^{*} + 1,5845 mit p^{*} = p (in bar)/100. Fehler bis 250 bar ± 0,1%, darüber ± 0,2 bis 0,3%.

Spalte C: Interpoliert aus den Ergebnissen von H. J. McSkimin²¹, J. F. Mifsud et al.²⁷ und S. Hawley et al.²⁶. Wert bei 1 bar nach „Handbook of Physics and Chemistry“ [1963], S. 2598 und „Landolt-Börnstein“, Neue Serie II/5 [1967], S. 16. Fehler bei 1 bar ± 2 · 10³ cm sec⁻¹, sonst ± 5 · 10³ cm sec⁻¹.

Spalte D: Interpoliert aus den Dichtewerten (Literatur unter Spalte B). Fehler ± 2,5%.

Spalte E: Berechnet aus der Ausgleichparabel für die Dichten (Spalte B) nach der Gleichung: β_T = $\frac{1}{ρ} \left(\frac{\partial ρ}{\partial p} \right)$. Fehler (aus einem Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen von M. D. Peña et al.²⁸ und R. E. Gibson et al.²⁹) ± 2,5%.

Spalte F: Wert bei 1 bar nach „Handbook of Physics and Chemistry“ [1963], S. 2374 und „Landolt-Börnstein“ II/4 [1961], S. 428 und „International Critical Tables“ V [1929], S. 107. Fehler ± 1%. Druckabhängigkeit berechnet nach der Gleichung: $\left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right) = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p$. Da $\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p$ nur für den Druck von 1 bar bekannt war, sind die tatsächlichen Werte von c_p bei hohen Drucken wahrscheinlich etwas größer als die in Spalte F angegebenen.

Spalte G: Errechnet aus c_p nach der Beziehung

$$\Delta c_p = c_p - c_v = T \cdot \alpha^2 T / \rho \beta_T$$

Spalte I: Wert bei 1 bar aus „Landolt-Börnstein“ II/5b [1968], S. 81 und A. R. Challoner et al.³⁰. Fehler ± 5%. Da keine Messungen der Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von CCl₄ aufzufinden waren, wurde diese ähnlich wie bei anderen Flüssigkeiten angenommen. Der Fehler von λ beträgt daher bei höheren Drucken ± 10 bis 15%.

Spalte J: Interpoliert aus den Ergebnissen von A. F. Collings et al.³¹, W. R. van Wijk et al.²⁵ und P. W. Bridgman³². Fehler ± 0,01 bis 0,02 cP.

Spalte K: Interpoliert aus den Ergebnissen von S. Hawley et al.²⁶ und J. F. Mifsud et al.²⁷, Fehler bis 750 bar ± 5 · 10⁻¹⁷ cm⁻¹ sec², darüber 10 · 10⁻¹⁷ cm⁻¹ sec².

Spalte L: Berechnet nach Gleichung (3). Maximaler Fehler ± 7%.

ad M: Diese Größe entspricht dem von Stegeman⁷ experimentell ermittelten Wert. Die aus den Wellenlängen der Raman-Linien errechneten Werte liegen etwas höher (D. Sette et al.¹⁵, c_f = 0,079 cal g⁻¹ grad⁻¹). c_f wurde als druckunabhängig angenommen, da sich die Wellenlänge der Vibrationslinien des CCl₄-Moleküls im Raman-Spektrum nach der vorhandenen Literatur³³ innerhalb des untersuchten Druckbereichs nicht merklich zu ändern scheint. Dieselbe Annahme trafen Litovitz und Mitarbeiter¹² auch für das c_f des CS₂.

ad N: In Flüssigkeiten ist die kurzreichweite Ordnung geometrisch ähnlich der in dem entsprechenden Festkörper (J. S. Dahler et al.¹¹). Da Tetrachlorkohlenstoff kubisch flächenzentriert kristallisiert³⁴, beträgt das spezifische Volumen pro Molekül $2^{-1/2} d^3$ ^{10, 11}.

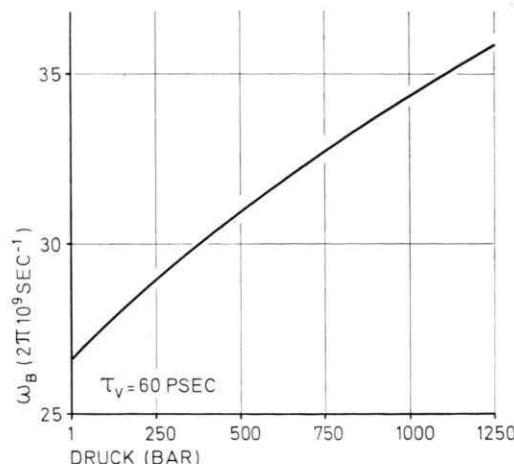


Abb. 4. Druckabhängigkeit von ω_B . Relaxationszeit der Volumviskosität: 60 psec.

geben werden. Die Streulichtspektren wurden daher durch Lösung der Dispersionsgleichung¹⁶ mittels eines Computers erstellt. Eine Auswahl aus den Resultaten zeigen die Abbildungen 1 bis 5.

Apparatur und Durchführung des Experiments

Eine schematische Skizze des experimentellen Aufbaus zeigt Abb. 6. Als Lichtquelle diente ein Argon-Ionen-Laser Modell 54 A der Firma „Coherent Radiation“ im Single-Mode-Betrieb bei 514,5 nm Wellenlänge. Die zu untersuchende Flüssigkeit, Tetrachlorkohlenstoff für die Spektroskopie (mindestens 99,7%) der Firma Merck, befand sich in einem aus

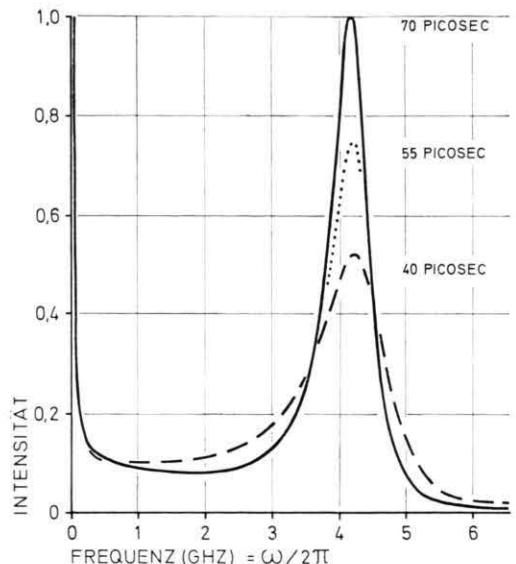


Abb. 5. Theoretische Streulichtspektren von CCl_4 bei 25°C und 1 bar für drei verschiedene Relaxationszeiten der Volumviskosität. Streuwinkel: 90° , Wellenlänge des einfallenden Lichts: 514,5 nm. Die Spektren sind zur Frequenz 0 symmetrisch zu denken. Die Rayleigh-Linie hätte in diesem Maßstab eine relative Intensität von 40. Man beachte die mit abnehmender Relaxationszeit zunehmende Asymmetrie der Brillouin-Linie, die auf den wachsenden Einfluß von I_4 [Gl. (13)] zurückzuführen ist.

nichtrostendem Stahl gefertigten Druckbehälter. Ein- und Austrittsfenster für den Laserstrahl beziehungsweise das Streulicht bestanden aus starken Glaszylinern (12 mm Höhe, 12 mm \varnothing), welche, der von Poulter¹⁹ angegebenen Technik folgend, unter

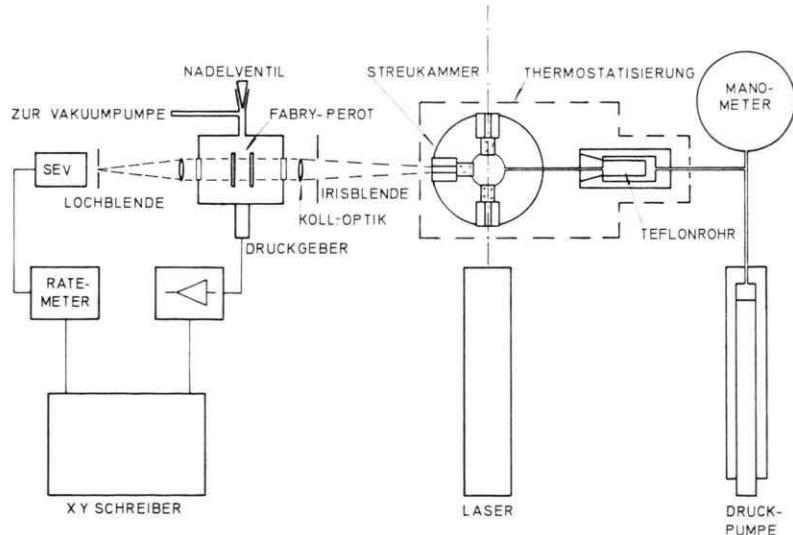


Abb. 6. Schematische Darstellung des apparativen Aufbaus.

Zwischenlegen einer 0,1 mm starken Teflonfolie auf der Länge nach durchbohrte Stahlzylinder aufgesetzt waren. Diese wiederum wurden nach der Methode der „nichtunterstützten Flächen“²⁰ mittels Viton-O-Ringen in die Aufnahmebohrungen der Stahlkammer eingedichtet. Durch die Grenzen der Fertigungspräzision bedingt, stand die Achse des Fensters für den Austritt des Streulichts nicht genau normal auf die Richtung des Laserstrahls, wodurch sich ein Streuwinkel von $90^\circ \pm 25' \pm 15'$ ergab. Die zur Hochdruckerzeugung eingesetzten Kolbenpumpen, sowie die Hochdruckventile und Rohrleitungen wurden dem Erzeugungsprogramm der „High Pressure Equipment Co.“ entnommen. Die Druckmessung erfolgte mittels eines Bourdon-Manometers mit 2700 bar Endausschlag, für welches die vom Hersteller beigegebene Eichtabelle eine Genauigkeit von 0,1% des Endausschlags auswies. Ein dünnwandiges Teflonröhrchen, das sich in einem eigenen Druckbehälter befand und zu dessen Deformation ein Differenzdruck von nur wenigen Zehntel Bar ausreichte, trennte den Tetrachlorkohlenstoff vom Hydrauliköl. Die Streukammer sowie der das Teflonrohr enthaltende Druckbehälter waren auf $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ thermostatisiert. Das Streulicht wurde von einer Kollimationsoptik ($f = 500$ mm) gesammelt, deren Durchmesser eine Irisblende auf 6 mm beschränkte. Zur Analyse des Streulichts diente ein druckgesteuertes (pressure scanned) Fabry-Perot-Interferometer mit einer Finesse von maximal 40. Es wurde mit zwei freien Spektralbereichen – 10,1 und 7,96 GHz – gearbeitet. Dies führte zwar zu einer teilweisen Überschneidung benachbarter Spektren, zu deren einwandfreier Trennung ein freier Spektralbereich von etwa 20 GHz notwendig gewesen wäre, ermöglichte jedoch eine genauere Bestimmung von Breite und Form der Brillouin-Linien. Zur Registrierung der Spektren wurde der das Interferometer umgebende Druckbehälter zunächst evakuirt und dann Luft über ein Nadelventil einströmen gelassen. Der Druck im Behälter (und damit die Brechzahl der Luft zwischen den Interferometerplatten) wurde mittels einer Dehnungsmeßstreifenbrücke gemessen. Deren Ausgangssignal ergab, in den X-Kanal eines XY-Schreibers eingespeist, die Abszissenwerte für die Registrierung der Spektren. Zur Aufnahme der Streulichtintensität diente ein gekühlter Sekundärelektronenvervielfacher. Die an seinem Ausgang auftretenden Impulse wurden mittels eines Vorverstärkers verstärkt, in einem Einkanalanalysator gegen das Rauschen diskriminiert und einem Ratemeter zugeführt. Dessen Analogausgang war an den Y-Kanal des XY-Schreibers angeschlossen. Einer Dunkelzählrate von 40 bis 50 Imp/sec (herrührend von den aus der Photo-

kathode thermisch ausgelösten Elektronen) stand im Bereich der Brillouin-Linienmaxima eine Streulichtintensität von 500 bis 1000 Imp/sec gegenüber.

Mit dieser experimentellen Anordnung wurden die Streulichtspektren des Tetrachlorkohlenstoffs in Schritten von 125 bar bis zu einem Höchstdruck von 1250 bar, das heißt bis knapp unter den Erstarrungspunkt bei 25°C ²¹ aufgenommen.

Die Bestimmung der Relaxationszeit τ_V aus diesen experimentell ermittelten Spektren erfolgte durch Vergleich mit einer Serie theoretischer Spektren, die unter Verwendung der in Tabelle 1 angeführten Daten für verschiedene Werte von τ_V und $\eta_{V,\infty}$ berechnet und mit der Instrumentenfunktion des Fabry-Pérot-Interferometers gefaltet worden waren (Abbildung 7).



Abb. 7. Ausschnitt aus einem experimentellen Streulichtspektrum bei einem Druck von 125 bar. ○○○: Theoretisches Spektrum für eine Relaxationszeit $\tau_V=70$ psec mit $\eta_{V,\infty}=\eta_s$. —: Teil eines theoretischen Spektrums mit $\tau_V=62,5$ psec.

Wie ein Vergleich der Ergebnisse verschiedener Beobachter zeigte, lagen die als bestpassend ausgewählten Spektren nie mehr als 5 psec in der Relaxationszeit auseinander. Zu diesem subjektiven Fehler kommen als weitere Fehlerquellen noch die Unsicherheit in der Bestimmung des Streuwinkels und in den Daten in Tabelle 1. Beide führen, wie die Berechnung entsprechender theoretischer Spektren zeigte, zu einem Fehler von jeweils $\pm 2,5$ psec. Weiters müssen noch die Ungenauigkeit im freien Spektralbereich, das Driften der Laserfrequenz während der Registrierung der Spektren, die Nichtlinearitäten der Elektronik und des Schreibers sowie die endliche Öffnung der Kollimationsoptik berück-

sichtigt werden. Betrachtet man alle diese Fehler als voneinander unabhängig, so ist mit einer Unsicherheit von ± 7 bis 10 psec bei der Bestimmung der Relaxationszeit zu rechnen.

Resultate und Diskussion

Bei den Auswertungsarbeiten war zunächst festzustellen, daß bis 1000 bar diejenigen theoretischen Spektren am besten auf die experimentellen paßten, bei deren Berechnung $\eta_{V,\infty} = \eta_s$ angenommen worden war, während bei den höchsten Drucken (1125 und 1250 bar) $\eta_{V,\infty} = 0,5 \eta_s$ die beste Übereinstimmung brachte. Da $\eta_s(0) \approx 0,5 \eta_s(1250) \approx 1 \text{ cP}$, scheint dies auf Druckabhängigkeit des Absolutwerts der nichtrelaxierenden Volumviskosität hinzudeuten.

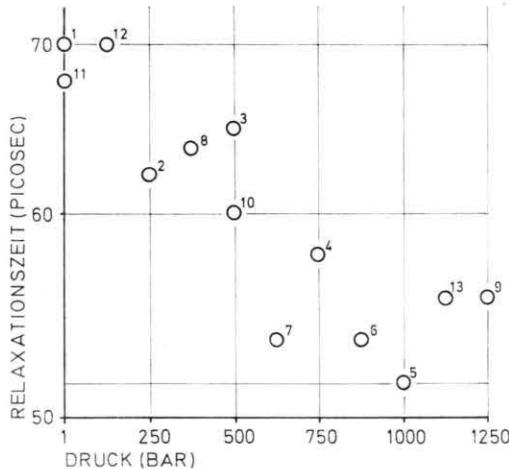


Abb. 8. Experimentell bestimmte Relaxationszeiten für die Volumviskosität. Die Ziffern geben die Reihenfolge der Messungen an.

Abbildung 8 zeigt die experimentell ermittelten Werte von τ_V . Sie liegen alle zwischen 70 und 50 psec und nehmen, wie vorauszusehen war, mit steigender Dichte, das heißt mit kleiner werdendem Molekülabstand, ab.

Da nun τ_V und $\eta_{V,\text{rel}}$ aus dem Experiment bekannt sind, lassen sich aus Gl. (7) die spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen berechnen (Abb. 9). Die Ausgleichsparabel durch die so ermittelten Werte unterscheidet sich durch ihre schwache Krümmung wesentlich von dem aus Tab. 1 folgenden Verlauf der Druckabhängigkeit von c_v . Trotzdem klaffen die beiden Kurven im Maximalfall nur um etwa 12% auseinander.

Eine weitere Möglichkeit, zu Werten von c_v zu gelangen, bestünde in einer Bestimmung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen aus einem Vergleich der spektralen Intensität unter der Rayleigh-Linie mit der integralen Streulichtintensität⁷. Es war jedoch nicht möglich, das Streuvolumen soweit frei von Schwebeteilchen zu bekommen, wie dies für eine Messung dieser Art notwendig wäre, wodurch Tyndallstreuung an diesen Teilchen stets die an sich schwache Rayleigh-Streuung überdeckte.

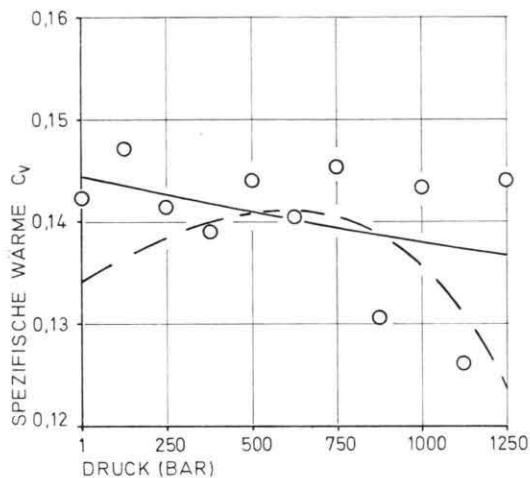


Abb. 9. ○: Spezifische Wärmen c_v nach Gl. (7) mit den Relaxationszeiten aus Abbildung 8. —: Ausgleichskurve durch die Kreise. - - -: Druckabhängigkeit der spezifischen Wärme nach Tabelle 1.

Mit den beiden Datensätzen für c_v (aus Tab. 1 und der Ausgleichskurve in Abb. 9) wurden nach Gl. (2) die Relaxationszeiten der Volumviskosität in Relaxationszeiten für die innere Energie der Moleküle umgerechnet. Abbildung 10 zeigt das Ergebnis dieser Umrechnung, zusammen mit den Aus-

Tab. 2. Relaxationsparameter für Tetrachlorkohlenstoff bei 25 °C.

	c_v aus Tab. 1	c_v aus Abb. 9
Moleküldurchmesser σ	$5,34 \pm 0,04 \text{ \AA}$	$5,27 \pm 0,03 \text{ \AA}$
Relaxationszeit τ der inneren Energie bei 1 bar	$153 \pm 11 \text{ psec}$	$145 \pm 9 \text{ psec}$
Relaxationszeit τ_V der Volumviskosität bei 1 bar	$67 \pm 6 \text{ psec}$	$69 \pm 5 \text{ psec}$
Übergangswahrscheinlichkeit pro Stoß	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$
(Angeführt sind nur die aus der Ausgleichsrechnung folgenden Standard- oder 68% Fehler)		

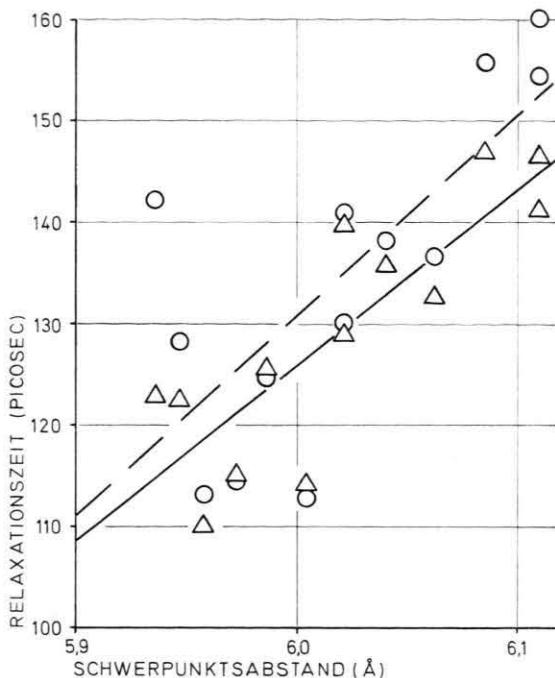


Abb. 10. Relaxationszeit der inneren Energie als Funktion des mittleren Schwerpunktsabstands der Moleküle [Gl.(9)]. ○: gerechnet mit c_v aus Tabelle 1. △: gerechnet mit c_v nach der Ausgleichskurve in Abbildung 9. —: Ausgleichsgerade durch die Kreise, Korrelationskoeffizient = $0,70 \pm 0,13$. —: Ausgleichsgerade durch die Dreiecke, Korrelationskoeffizient = $0,82 \pm 0,10$.

gleichsgeraden für die beiden Wertegruppen. Die Endresultate der Messungen sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Wie aus Tab. 2 zu ersehen, stimmen die beiden Resultatgruppen innerhalb der jeweiligen Standardfehler überein. Welche davon den wahren Relaxationsparametern von CCl₄ näher liegt, ließe sich allerdings erst nach einer sorgfältigen experimentellen Überprüfung der verschiedenen spezifischen Wärmen entscheiden.

Die Relaxationszeiten für die Volumviskosität decken sich mit dem von Stegeman und Mitarbeitern⁷ gefundenen Wert von 65 ± 5 psec (bei 20 °C). Vergleichsdaten für den Moleküldurchmesser kann man der Arbeit von Wilhelm und Battino²² entnehmen, in der die Parameter des Lennard-Jones-Potentials $\varphi(r) = 4 \varepsilon [(\sigma_{LJ}/r)^{12} - (\sigma_{LJ}/r)^6]$ für 39 verschiedene Flüssigkeiten angeführt sind. Für CCl₄ erhielten sie ein σ_{LJ} von 5,37 Å, während die von ihnen zitierten Vergleichswerte zwischen 5,15 und 5,41 Å liegen. Das σ_{LJ} in der Gasphase beträgt dagegen 5,88 Å²³.

Für einen Vergleich der in Tab. 2 angeführten Durchmesser mit dem gaskinetischen, harten Kugeldurchmesser mußte letzterer aus der Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit des gasförmigen CCl₄ berechnet werden. Zwischen der Gaszähigkeit bei der Temperatur T und dem zugehörigen Moleküldurchmesser besteht die folgende Beziehung²³:

$$\eta_T = 2,6693 \cdot 10^{-5} \frac{(MT)^{1/2}}{\sigma_T^2}. \quad (15)$$

Ferner gilt

$$\eta_T = \eta_{HK} \cdot (1 + S_\eta/T)^{-1} \quad (16)$$

und daraus

$$\sigma_T^2 = \sigma_{HK}^2 + \sigma_{HK}^2 \cdot S_\eta \cdot (1/T) \quad (17)$$

(η_T : Gaszähigkeit bei der Temperatur T in Poise. η_{HK} : Zähigkeit des harten Kugelgases. σ : Moleküldurchmesser in Å. σ_{HK} : Harter Kugeldurchmesser. S_η : Sutherland-Konstante).

Trägt man also σ_T^2 über $1/T$ auf, so erhält man eine Gerade, deren Schnittpunkt mit der Ordinate das Quadrat des harten Kugeldurchmessers ergibt (Abb. 11). Der auf diese Weise für CCl₄ ermittelte Durchmesser σ_{HK} von $5,34 \pm 0,08$ Å stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit den in Tab. 2 angeführten Werten von σ überein.

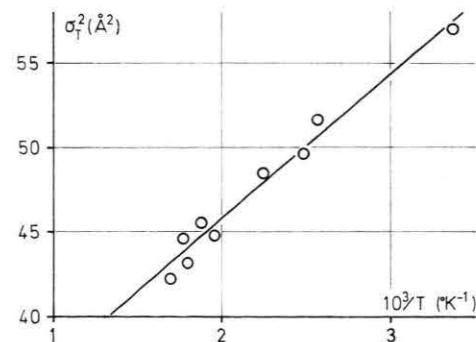


Abb. 11. Quadrat des gaskinetischen Moleküldurchmessers für CCl₄ über dem Reziprokwert der Temperatur. Berechnet aus der Gaszähigkeit nach Gleichung (15). Zähigkeitswerte aus Landolt-Börnstein, 6. Auflage, Band II/5a, 1969, Springer-Verlag, Berlin, Seite 58. — Ausgleichsgerade, Korrelationskoeffizient $0,98 \pm 0,01$.

Zusammenfassung

Das Licht eines Argon-Ionen-Lasers ($\lambda = 514,5$ nm) wurde in flüssigem Tetrachlorkohlenstoff von 25 °C bei Drucken zwischen 1 und 1250 bar gestreut. Aus den durch Variation des Drucks hervorgerufenen Änderungen in den Streulichtspektren, deren Analyse

mittels eines hochauflösenden Fabry-Pérot-Interferometers erfolgte, konnte die Druckabhängigkeit der Relaxationszeit für die Vibrationsfreiheitsgrade des CCl_4 -Moleküls abgeleitet werden. Als wesentliche Fehlerquelle erwies sich hierbei der Mangel an experimentellen Daten über das Druckverhalten der spezifischen Wärmen. Wegen dieser Unsicherheit ergab die Auswertung der Experimente zwei verschiedene Werte des für die Relaxation der Vibrationsfreiheitsgrade maßgebenden Stoßdurchmessers:

$5,34 \pm 0,04 \text{ \AA}$ oder $5,27 \pm 0,03 \text{ \AA}$. In guter Übereinstimmung damit befindet sich der aus der kinetischen Gastheorie folgende harte Kugeldurchmesser des CCl_4 -Moleküls: $5,34 \pm 0,08 \text{ \AA}$.

Herrn Prof. Dr. P. Weinzierl, dem Vorstand des Ersten Physikalischen Instituts der Universität Wien, danke ich für sein stetes, die Arbeit förderndes Interesse. Ebenso danke ich dem „Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung“, der die Kosten für die Durchführung des Experiments trug.

- ¹ D. Sette, „Dispersion and Absorption of Sound Waves in Liquids and Mixtures of Liquids“, in „Handbuch der Physik“ (Hrsg. S. Flügge), Springer-Verlag, Berlin, **XI/1**, 275 [1961].
- ² K. F. Herzfeld u. T. A. Litovitz, „Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves“, Academic Press, New York 1959.
- ³ J. Lamb, „Thermal Relaxation in Liquids“, in „Physical Acoustics“ (Hrsg. W. P. Mason), Academic Press, New York, **II/A**, 203 [1965].
- ⁴ L. Tisza, Phys. Rev. **61**, 531 [1942].
- ⁵ J. A. Cowan u. R. N. Ball, Canad. J. Phys. **50**, 1881 [1972].
- ⁶ R. D. Mountain, J. Res. Nat. Bur. Stand. **72 A**, 95 [1968].
- ⁷ G. I. A. Stegeman, W. S. Gornall, V. Volterra u. B. P. Stoicheff, J. Acoust. Soc. Amer. **49**, 979 [1971].
- ⁸ T. A. Litovitz, J. Chem. Phys. **26**, 469 [1957].
- ⁹ W. M. Madigosky u. T. A. Litovitz, J. Chem. Phys. **34**, 489 [1961].
- ¹⁰ J. A. Pryde, „The Liquid State“, Hutchinson University Library, London 1966.
- ¹¹ J. S. Dahler, J. O. Hirschfelder u. H. C. Thacher, J. Chem. Phys. **25**, 249 [1956].
- ¹² T. A. Litovitz, E. H. Carnevale u. P. A. Kendall, J. Chem. Phys. **26**, 465 [1957].
- ¹³ E. F. Carome, W. H. Nichols, C. R. Kunsitis-Swyt u. S. P. Singal, J. Chem. Phys. **49**, 1013 [1968].
- ¹⁴ L. A. Davidovich, A. A. Ivanov, S. Makhamov, L. Pulatova, P. K. Khabibullaev, M. G. Khalilin u. Sh. Sharipov, Soviet Physics – Acoustics **19**, 18 [1973].
- ¹⁵ D. Sette, A. Busala u. J. C. Hubbard, J. Chem. Phys. **23**, 787 [1955].
- ¹⁶ W. H. Nichols u. E. F. Carome, J. Chem. Phys. **49**, 1000 [1968].
- ¹⁷ C. J. Montrose, V. A. Solovyev u. T. A. Litovitz, J. Acoust. Soc. Amer. **43**, 117 [1968].
- ¹⁸ H. Ebert, Physikalisches Taschenbuch, F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1962.
- ¹⁹ T. C. Poulter, Phys. Rev. **35**, 297 [1930].
- ²⁰ D. M. Warschauer u. W. Paul, Rev. Sci. Instrum. **28**, 62 [1957].
- ²¹ H. J. McSkimin, J. Acoust. Soc. Amer. **29**, 1185 [1957].
- ²² E. Wilhelm u. R. Battino, J. Chem. Phys. **55**, 4012 [1971].
- ²³ J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss u. R. B. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, J. Wiley and Sons, New York 1967.
- ²⁴ R. M. Waxler, C. E. Weir u. H. W. Schamp, J. Res. Nat. Bur. Stand. **68 A**, 489 [1964].
- ²⁵ W. R. van Wijk, J. H. van der Veen, H. C. Brinkman u. W. A. Seeder, Physica **7**, 45 [1940].
- ²⁶ S. Hawley, J. Allegra u. G. Holton, J. Acoust. Soc. Amer. **47**, 137 [1970].
- ²⁷ J. F. Mifsud u. A. W. Nolle, J. Acoust. Soc. Amer. **28**, 469 [1956].
- ²⁸ M. D. Peña u. M. L. McGlashan, Trans. Farad. Soc. **55**, 2018 [1959].
- ²⁹ R. E. Gibson u. O. H. Loeffler, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 898 [1941], zitiert nach D. Harrison u. Mitarbeitern ³⁵.
- ³⁰ A. R. Challoner u. R. W. Powell, Proc. Roy. Soc. London **238 A**, 90 [1956].
- ³¹ A. F. Collings u. E. McLaughlin, Trans. Faraday Soc. **67**, 340 [1971].
- ³² P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **61**, 57 [1926], zitiert nach S. Hawley u. Mitarbeitern ²⁶.
- ³³ A. R. Davis u. W. A. Adams, Spectrochim. Acta **27 A**, 2401 [1971].
- ³⁴ B. Post, Acta Cryst. **12**, 349 [1959].
- ³⁵ D. Harrison u. E. A. Moelwyn-Hughes, Proc. Roy. Soc. London **239 A**, 230 [1957].