

Vibrationsrelaxation in Benzol

A. Asenbaum und M. Müllner

Institut für Experimentalphysik der Universität Wien

Z. Naturforsch. **36a**, 461–466 (1981); eingegangen am 3. Februar 1981

Vibrational Relaxation in Benzene

From Brillouin spectra measured in the temperature range between 8.2 °C and 75.6 °C and ultrasonic velocities the sound dispersion and the relaxing vibrational specific heat of Benzene were determined. A comparison with the theoretical value calculated on the basis of the Planck-Einstein formula shows good agreement between experiment and theory if one assumes that all vibrational modes of the Benzene molecule are contributing to the relaxing vibrational specific heat.

Einleitung

Viele polyatomare, nicht assoziierende Flüssigkeiten zeigen Ultraschalldämpfungswerte [1], die wesentlich über dem aus Scherviskosität und Wärmeleitfähigkeit berechneten Werten liegen, und die durch den verzögerten Energieaustausch zwischen den äußeren Freiheitsgraden (translatorische und rotatorische) und den Schwingungsfreiheitsgraden der Moleküle verursacht werden. Mit zunehmender Schallfrequenz nimmt dieser Dämpfungsanteil ab, während die Schallgeschwindigkeit ansteigt.

Ein solches Verhalten läßt auf Relaxationsphänomene schließen. Flüssigkeiten zeigen in der Regel Relaxationszeiten in der Größenordnung von 100 ps. Ein diesen Zeiten entsprechender Bereich von Schallfrequenzen läßt sich durch konventionelle Ultraschalltechnik nicht mehr erfassen, mit Hilfe der Brillouinstreuung läßt sich jedoch der meßtechnisch zugängliche Bereich der Schallfrequenz bis auf etwa 10 GHz ausdehnen.

Wie aus den Experimenten mehrerer Gruppen [2–7] hervorgeht, zeigt Benzol bereits unterhalb dieser Frequenzgrenze Vibrationsrelaxation, wobei das Hauptinteresse der Untersuchungen auf die Frage nach der Ein- oder Mehrstufigkeit dieses Relaxationsprozesses gerichtet war. Die Ergebnisse von Hunter et al. [2], Nichols et al. [3], Lucas et al. [4] und Takagi et al. [5] machen einen zweistufigen Relaxationsprozeß in Benzol wahrscheinlich, bei dem die Anregung des untersten Schwingungsniveaus schneller als die Anregung aller übrigen Schwingungsniveaus erfolgt. Neben den Relaxationszeiten

lassen sich aber auch noch andere Relaxationsparameter, wie die den Schwingungsfreiheitsgraden entsprechende relaxierende spezifische Wärme aus Ultraschall- und Brillouin-Streuungsexperimenten bestimmen. Untersuchungen dieser Art wurden bereits an CCl_4 [8–10] und CHCl_3 [11, 12] durchgeführt. Dabei zeigte sich an CCl_4 eine gute Übereinstimmung mit dem theoretisch mit Hilfe der Planck-Einstein-Beziehung berechneten Wert der inneren spezifischen Wärme (Abbildung 1).

Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen liegen bei CHCl_3 [11] die experimentell bestimmten spezifischen Wärmen der inneren Freiheitsgrade im ge-

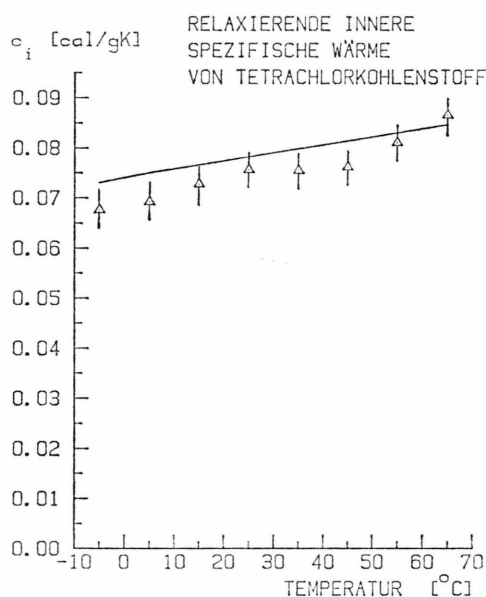


Abb. 1. Die experimentellen Daten für die innere spezifische Wärme von CCl_4 stimmen innerhalb des experimentellen Fehlers mit dem theoretischen Wert der Planck-Einstein-Beziehung überein.

Sonderdruckanforderungen an Dr. A. Asenbaum, Institut für Experimentalphysik, Strudlhofgasse 4, 1090 Wien, Austria.

0340-4811 / 81 / 0500-0461 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



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 digitalized 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.

samen untersuchten Temperaturintervall deutlich unter den theoretisch vorhergesagten (Abbildung 2). Dies könnte in diesem Fall möglicherweise auf die Anharmonizitäten der Schwingungspotentiale des asymmetrischen und mit einem Dipolmoment behafteten CHCl_3 -Moleküls zurückgeführt werden, da in der Planck-Einstein-Beziehung die Harmonizität des Schwingungspotentials vorausgesetzt wird.

Alle diese Vergleiche zwischen Theorie und Experiment müssen im Falle der inneren spezifischen Wärme sehr sorgfältig angestellt werden. Der Wert der experimentell ermittelten relaxierenden spezifischen Wärme c_i wird nicht nur vom Fehler der direkt aus dem Brillouin-Streuungsexperiment hervorgehenden experimentellen Parameter, wie Relaxationszeit τ_v , Hyperschallgeschwindigkeit v_h und Betrag des Wellenzahlvektors k beeinflusst, sondern ist auch eng mit der Zuverlässigkeit der bei der Auswertung verwendeten Literaturangaben für die spezifische Wärme c_p und insbesondere von c_v verknüpft.

Die Präzision des theoretischen Wertes von c_i wird wieder von der Genauigkeit der Literaturangaben für die in die Planck-Einstein-Beziehung eingehenden Schwingungsfrequenzen des untersuchten Moleküls bestimmt.

Je nach Verwendung verschiedener Datensätze [13, 14] für die Eigenschwingungsfrequenzen des Benzolmoleküls unterscheiden sich die jeweiligen spezifischen Wärmen [4, 5] c_i bereits um 7% bei

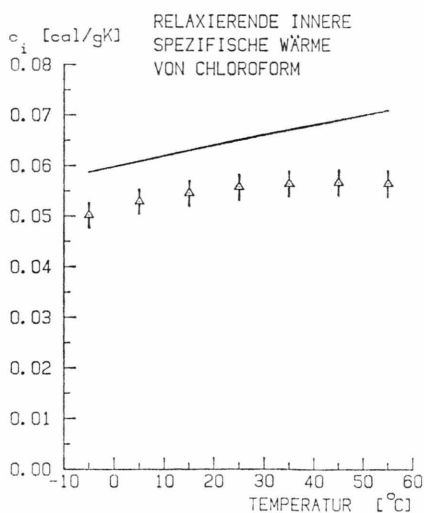


Abb. 2. Bei CHCl_3 liegen die experimentellen Daten für die innere spezifische Wärme deutlich unter den von der Theorie (Planck-Einstein-Beziehung) vorausgesagten Werten.

25 °C. Da auch der für die experimentelle Bestimmung der spezifischen Wärme wesentliche Wert der Schallgeschwindigkeitsdispersion v_∞^2/v_0^2 für Benzol in der Literatur erheblich schwankt [4, 7] (bei 8° etwa 5%), scheint die Frage nach der quantitativen Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment noch nicht eindeutig beantwortet. Deshalb wurden Brillouin-Streuungsmessungen an Benzol im Temperaturbereich zwischen 8° und 75 °C vorgenommen und unter Verwendung von Ultraschalldaten der Literatur die innere spezifische Wärme des Benzols ermittelt und mit einem theoretischen Wert, berechnet mit Hilfe eines neueren Datensatzes [23] der Eigenschwingungen des Benzolmoleküls (vgl. Tab. 2), verglichen.

Experimentelle Durchführung

Als Lichtquelle für die Messungen wurden die grüne Linie (514,5 nm) eines Argonionenlasers (Spectra Physics Model 165) verwendet, die im single-mode Betrieb eine Leistung von 200 mW aufwies. Das Laserspektrum wurde während der Messung ständig mit einem Spektrumanalysator (FSR = 2 GHz) kontrolliert. Die zu untersuchende Flüssigkeit, Benzol für die Spektroskopie der Fa. Merck, befand sich in einer quadratischen Ganzglasküvette, die von einem Thermostatisierungsmantel umgeben war, dessen Temperatur von einem Kryomaten auf der jeweiligen Meßtemperatur (Fehler $\pm 0,1$ °C) konstant gehalten wurde. Der Streuwinkel betrug $90^\circ \pm 10'$, wobei die Genauigkeit mit Hilfe eines Pentagonalprismas während der Meßserie mehrmals überprüft wurde.

Das Streulicht wurde mit einem Fabry-Perot-Interferometer (FSR = 16,128 GHz) mit Fünffach-Durchgang analysiert. Ein Spektrometer dieser Art sollte es auf Grund seines hohen Kontrastes erlauben, die Mountainlinie vom Streulichtuntergrund und von der durch die Instrumentenfunktion des Interferometers verbreiterten Rayleigh-Linie sorgfältig abzutrennen. Abbildung 3 zeigt ein mit diesem Interferometer aufgenommenes Brillouin-Spektrum von Benzol bei 53,4 °C. Ein Canberra-Vielkanalanalysator gestattet das frequenzrichtige Aufaddieren der Einzelspektren mit Hilfe der Triggerung des Einzelscans durch die Rayleigh-Linie zu einem Summenspektrum mit entsprechendem Signalrauschverhältnis, so daß auf diese Weise die Frequenzdrift des Lasers in hohem Maße eliminiert wurde.

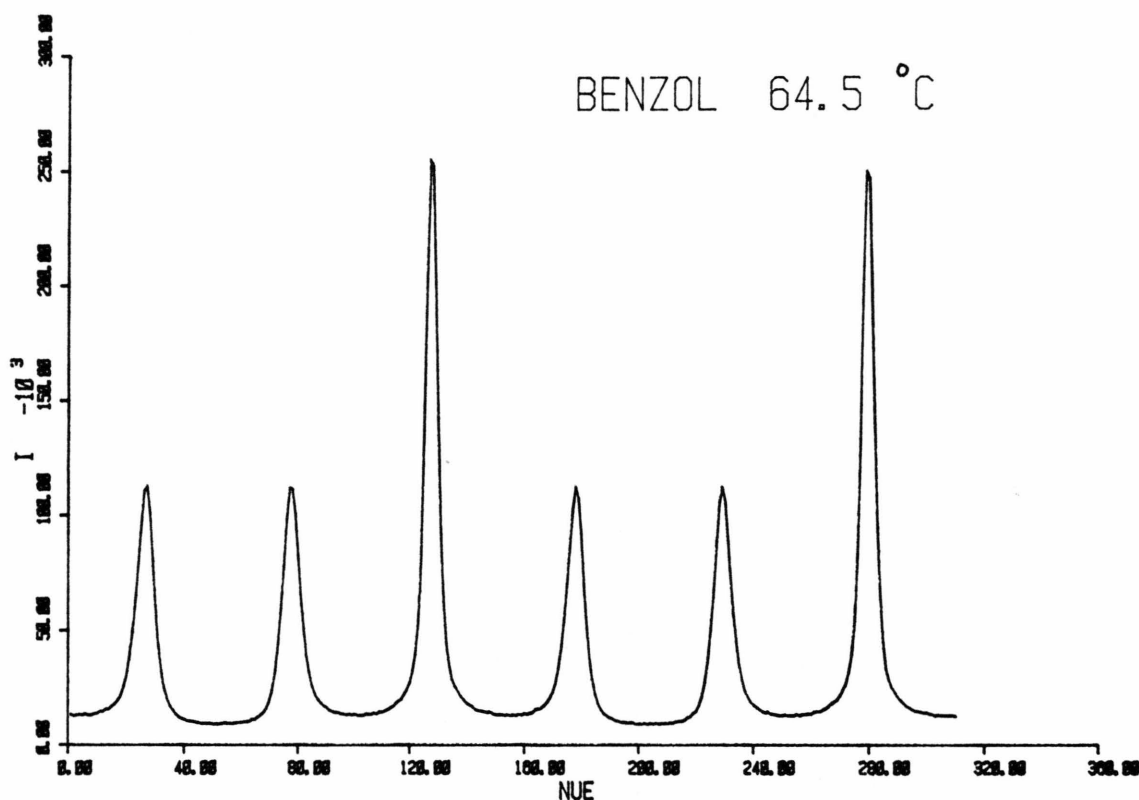


Abb. 3. Brillouin Spektrum von Benzol bei 64,5 °C, aufgenommen mit einem Fabry-Perot-Interferometer mit Fünffachdurchgang.

Mit Hilfe einer elektronischen Stabilisierung [15] für das Fabry-Perot-Interferometer konnte eine optimale Parallelstellung der Interferometerplatten und damit eine konstante Finesse über die gesamte Meßdauer aufrecht erhalten werden. Zur Detektion des Streulichts wurde ein gekühlter Photomultiplier mit einer Dunkelzählrate von 3 Impulsen pro Sekunde verwendet. Die Intensität im Maximum der Brillouin-Linien betrug im Summenspektrum etwa 10^5 Impulse. Die Brillouin-Spektren wurden nach Beendigung einer Meßserie auf eine Magnetplatte ausgelesen. Die Bestimmung der Relaxationszeit τ_v erfolgte rechnerisch durch Anpassung theoretischer Brillouin-Spektren [16] an jeweils ein experimentelles Spektrum unter Berücksichtigung des Einflusses der Instrumentenfunktion des Interferometers auf einem PDP 11-Computer (Methode der kleinsten Fehlerquadrate). Das experimentelle Spektrum und das vom Computer berechnete bestpassende Spektrum wurden noch aus Gründen einer zusätzlichen Kontrolle auf einem X-Y-Plotter ausgezeichnet.

Um die theoretischen Brillouin-Spektren berechnen zu können, mußten die folgenden Daten aus der Literatur entnommen oder abgeleitet werden: Dichte ρ [19], Ultraschallgeschwindigkeit [17] im Grenzfall kleiner Frequenzen ν_0 , Ultraschalldämpfung im Grenzfall kleiner Frequenzen α/f^2 [18], Wärmeleitfähigkeit λ [19], Brechzahl n [19], Scherviskosität η_s [19], spezifische Wärme bei konstantem Druck c_p [20] und bei konstantem Volumen c_v [21]. Für die nichtrelaxierende Volumviskosität $\eta_{B,\infty}$ wurde ein Wert von $4/3 \eta_s$ angenommen [24].

Resultate und Diskussion

Die experimentelle Bestimmung der den Schwingungsfreiheitsgraden entsprechenden spezifischen Wärme kann über Gleichung (1) [22] erfolgen:

$$\frac{\nu_\infty^2}{\nu_0^2} = 1 + \frac{(c_p - c_v) c_i}{(c_v - c_i) c_p} \quad (1)$$

ν_0 , c_p und c_v können der Literatur entnommen wer-

den, v_∞ kann im Prinzip aus dem Brillouin-Streuungsexperiment abgeleitet werden. Liegt die der Streugeometrie und der Brechzahl der Flüssigkeit entsprechende Hyperschallfrequenz f_B genügend weit über der Relaxationsfrequenz f_R , wie das beispielsweise bei CS_2 [22] bei einer Temperatur von 25° und einem Streuwinkel von 90° der Fall ist (f_B 6 GHz gegenüber f_R 80 MHz), so kann die direkt aus dem Experiment folgende Hyperschallgeschwindigkeit v_h in guter Näherung gleich v_∞ gesetzt werden.

Bei einer Flüssigkeit, deren Relaxationsfrequenz höher liegt (Beispiel CCl_4) kann bei Vorliegen eines einstufigen Relaxationsprozesses die Gl. (2) [22] für die Ermittlung von v_∞ herangezogen werden:

$$v_\infty^2 = (v_h^2 - v_0^2) \frac{(1 + \omega_B^2 \tau_v^2)}{\omega_B^2 \tau_v^2} + v_0^2. \quad (2)$$

Dabei ist ω_B die Brillouin-Frequenz ($\omega_B = v_h k$) und τ_v die Relaxationszeit, die mit der Energierelaxationszeit τ_E über die Beziehung () verknüpft ist:

$$\tau_v = \frac{c_p - c_i}{c_v} \tau_E. \quad (3)$$

Nicols et al. [3] postulieren auf Grund der gleichzeitig durchgeführten Auswertung von Ultraschall- und Hyperschallmessungen in Benzol einen zweistufigen Relaxationsprozeß. Diese Annahme wird auch durch den von Lucas et al. [4] gemessenen Verlauf der Dispersionskurve gestützt. Für einen zweistufigen Relaxationsprozeß kann folgende Dispersionsgleichung aufgestellt werden:

$$v_h^2 = v_0^2 \left(1 + \frac{c_p - c_v}{c_p} \frac{c_1}{c_v - c_1} \frac{\omega^2 \tau_{v1}^2}{1 + \omega^2 \tau_{v1}^2} + \frac{c_p - c_v}{c_p} \frac{c_2}{c_v - c_1} \frac{c_v}{c_v - c_{\text{vib}}} \frac{\omega^2 \tau_{v2}^2}{1 + \omega^2 \tau_{v2}^2} \right). \quad (4)$$

c_1 und c_2 sind die den Relaxationsstufen entsprechenden spezifischen Wärmen, wobei c_2 dem untersten Schwingungsniveau und c_1 allen anderen Schwingungsfreiheitsgraden äquivalent ist. Es gilt weiters $c_{\text{vib}} = c_1 + c_2$.

Eine Computerauswertung der experimentellen Brillouin-Spektren nach der Theorie von Nichols und Carome [16] mit zwei Relaxationsstufen zeigt auf Grund der zu großen Anzahl freier Parameter nur schlechte Konvergenz. Daher wurde die Möglichkeit geprüft, die zur Ermittlung der experimentellen inneren spezifischen Wärme c_i notwendigen Größe v_∞ (Gl. (1)) bei Kenntnis der Hyperschallgeschwindigkeit v_h mit Hilfe eines effektiven einstufigen Relaxationsprozesses zu berechnen.

Zur Abschätzung des Fehlers bei dieser Vorgangsweise ist es notwendig, die Größe $v_\infty - v_h$ für die verschiedenen Fälle zu ermitteln.

Zieht man die Dispersionsgleichung für 2 Relaxationsstufen (Gl. (4)) für die Berechnung für v_h bei einer Temperatur von 20° und einer Schallfrequenz von 6,304 GHz unter Verwendung von theoretischen Werten für c_1 und c_2 (τ_{v1} und τ_{v2} wurden der Literatur entnommen) heran, so erhält man einen Wert, der um 1% kleiner ist als der, den die Gleichung nach Durchführung des Grenzübergangs $\omega \rightarrow \infty$ berechnen läßt. Wertet man ein bei 20°C aufgenommenes Brillouin-Spektrum von Benzol unter der Annahme eines einstufigen Relaxationsprozesses aus, so erhält man bei einer Frequenz von 6,304 GHz $v_h = 1520 \text{ m/s}$ und $\tau_v = 172,5 \text{ ps}$. In (2) eingesetzt ergibt dies $v_\infty = 1524 \text{ m/s}$. Da somit $\omega_B^2 \tau_v^2 \gg 1$ ist, folgt, daß der Term $(1 + \omega_B^2 \tau_v^2)/\omega_B^2 \tau_v^2$ nur wenig von 1 verschieden ist (1,021) und v_∞ sich von v_h nur um 0,3% unterscheidet.

Aus all diesen Überlegungen läßt sich schließen, daß für die Bestimmung von v_∞ aus der Hyper-

A T	B v_0	C v_h	D $\omega/2\pi$	E $v_\infty \text{ exp.}$	F v_∞ berechnet mit theor. c_i	G $c_i \text{ exp.}$	H c_i theoret. Planck-Einstein-Beziehung
$^\circ\text{C}$ $\pm 0,1$	m/s $\pm 0,2\%$	m/s $\pm 0,5\%$	GHz $\pm 0,3\%$	m/s $\pm 0,6\%$	m/s	cal/g K $\pm 3\%$	cal/g K
8,2	1375	1566	6,526	1569	1554	0,138	0,132
20	1320	1520	6,304	1524	1507	0,150	0,143
31	1270	1468	6,058	1472	1466	0,157	0,154
42,3	1216	1420	5,834	1425	1419	0,168	0,165
53,4	1166	1373	5,611	1379	1376	0,177	0,176
64,5	1115	1320	5,371	1327	1331	0,185	0,186
75,6	1065	1271	5,141	1279	1286	0,194	0,196

Tab. 1. Experimentelle Ergebnisse.

schallgeschwindigkeit v_h bei einer Schallfrequenz von 6,304 GHz der zweistufige Relaxationsprozeß durch einen einstufigen angenähert werden kann, wenn man einen Fehler von v_∞ von etwa $\pm 0,7\%$ in Kauf nimmt.

In Tab. 1 sind nun die experimentellen Ergebnisse zusammengefaßt.

Die Ultraschallgeschwindigkeiten v_0 (Spalte B) wurden der Arbeit von Schaaffs [17] entnommen. Die Hyperschallgeschwindigkeit v_h (Spalte C) sowie die dazugehörigen Schallfrequenzen (Spalte D) wurden den experimentellen Brillouin-Spektren entnommen. Die mit Hilfe von (2) ermittelten experimentellen Schallgeschwindigkeiten v_∞ (Spalte E) stimmen mit den unter Zuhilfenahme der theoretisch berechneten spezifischen Wärme c_i bestimmten Schallgeschwindigkeiten v_∞ (Spalte F) innerhalb des Meßfehlers überein. Aus v_0 , v_∞ , c_p und c_v wurden mit Hilfe von (1) die experimentellen c_i -Werte ermittelt (Spalte G). Um nun einen Vergleich zur Theorie durchführen zu können, wurde die spezifische Wärme der Eigenschwingungen des Benzols mit Hilfe der Planck-Einstein-Beziehung berechnet:

$$c_i = R \sum_{i=1}^n l_i x^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad (5)$$

wobei R die Gaskonstante, l_i die Entartung der i -ten Schwingung und $x = h \nu_i / k T$ bedeuten (h Plancksches Wirkungsquantum, ν_i Frequenz der i -ten Eigenschwingung des Benzolmoleküls, k Boltzmann-Konstante und T absolute Temperatur). Die Eigen-

Entartungsgrad	Wellenzahl [cm ⁻¹]	Wellenzahl [cm ⁻¹]
	$l = 1$	$l = 2$
	673	410
	703	606
	992	849
	995	975
	1010	1038
	1150	1178
	1310	1486
	1326	1596
	3026	3047
	3068	3063

Tab. 2. Eigenschwingungsfrequenzen des Benzolmoleküls [23].

frequenzen des Benzolmoleküls wurden der Arbeit von Shimanouchi [23] (Tab. 2) entnommen.

Abbildung 4 zeigt den theoretischen Verlauf der spezifischen Wärme c_i einmal mit sämtlichen Schwingungsfreiheitsgraden (c_{vib} , ausgezogene Kurve), und einmal mit allen Schwingungsfreiheitsgraden mit Ausnahme der untersten Schwingung ($c_{vib} - c_2$, strichlierte Kurve). Zum Vergleich sind die experimentellen Werte eingetragen. Es zeigt sich, daß im untersuchten Temperaturintervall alle Molekülschwingungen innerhalb des experimentellen Fehlers zur relaxierenden spezifischen Wärme beitragen.

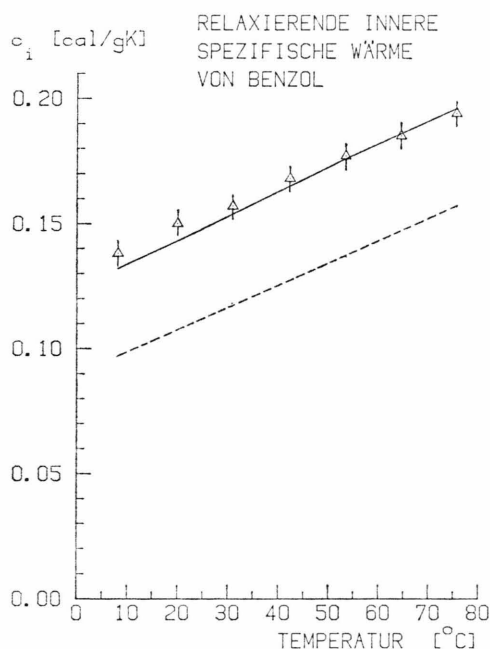


Abb. 4. Bei Benzol stimmen die experimentellen Daten der inneren spezifischen Wärme mit den theoretischen Werten aus der Planck-Einstein-Beziehung überein, wenn man annimmt, daß alle Schwingungen einen Beitrag leisten. Strichliert eingezeichnet sind die theoretischen Werte für c_i ohne den Beitrag der untersten Schwingung.

Herrn Prof. Dr. L. Genzel und Prof. Dr. M. Cardona wird für die Unterstützung bei der Durchführung der Messungen gedankt. Die zahlreichen Diskussionsbeiträge von Herrn Prof. Dr. M. Sedlacek haben sehr zum Fortschritt dieser Arbeit beigetragen.

[1] K. G. Plass, Ber. d. Bunsenges. **74**, 343 (1970).

[2] J. L. Hunter, E. F. Carome, H. D. Dardy u. J. A. Bucaro, J. Acoust. Soc. Amer. **40**, 313 (1966).

[3] W. H. Nichols, C. R. Kunsitis-Swyet u. S. P. Singal, J. Chem. Phys. **51**, 5659 (1966).

[4] H. C. Lucas, D. A. Jackson u. H. T. A. Pentecost, Opt. Commun. **2**, 239 (1970).

[5] K. Takagi, P. K. Choi u. K. Negishi, Acustica **34**, 336 (1976).

[6] G. Fytas, Dissertation Hannover 1975.

- [7] W. Mersch, Dissertation Bielefeld 1976.
- [8] A. Asenbaum u. M. Sedlacek, *Adv. Mol. Rel. Proc.* **13**, 255 (1978).
- [9] D. Samios, Dissertation Bielefeld 1979.
- [10] D. Samios u. Th. Dorfmueller, *Mol. Phys.* in Druck.
- [11] G. Huf-Desoyer, A. Asenbaum u. M. Sedlacek, *J. Chem. Phys.* **70**, 4924 (1979).
- [12] Th. Dorfmueller, G. Fytas, W. Mersch. u. D. Samios, *Farad. Disc. Chem. Soc.* **11**, 106 (1977).
- [13] L. Cheng, *J. Chem. Phys.* **19**, 693 (1951).
- [14] S. Brodersen u. A. Lengseth, *Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Skrifter* **1**, 1 (1959).
- [15] J. R. Sandercock, *J. Sci. Instrum.* **9**, 566 (1976).
- [16] W. H. Nichols und E. F. Carome, *J. Chem. Phys.* **49** 1000 (1968).
- [17] W. Schaaffs und R. Nutsch-Kuhnkie, *Acustica* **16**, 66 (1966).
- [18] Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen*, Band 5 Molekularakustik, Springer-Verlag, Berlin 1967.
- [19] Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen*, Springer-Verlag, Berlin 1969.
- [20] Y. Touloukian, D. Liley u. J. Saxera, *Thermophysical Properties of Matter* **3**, Plenum, New York 1970.
- [21] E. Wilhelm, private Mitteilung.
- [22] K. F. Herzfeld und T. A. Litovitz, *Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves*, Academic Press, New York 1959.
- [23] T. Shimanouchi, *Tables of Molecular Vibrational Frequencies*, Part 1, National Bureau of Standards 1967.
- [24] J. Piercy und M. Rao, *J. Acoust. Soc. Amer.* **41**, 1063 (1967).