

# Brillouin-Streuung an dichten Fluiden

A. Asenbaum

Institute of Experimental Physics, Vienna, Austria

Z. Naturforsch. **38 a**, 336–349 (1983); received October 7, 1982

## On Brillouin Scattering in Dense Fluids

It has been shown analytically that Mountain's theory of the spectral distribution of density fluctuations in fluids having an external degree of freedom (MOUXI) is equivalent to the translational hydrodynamics theory (TH) of Desai and Kapral at liquid state densities where selfdiffusion can be neglected. On the other hand, comparing TH and Mountain's second theory of Brillouin scattering on thermal relaxing fluids involving a frequency dependent volume viscosity (MOUETA), differences are found in several spectral components, especially the intensity of the Rayleigh line, of the Brillouin spectra of  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  and  $\text{C}_6\text{H}_6$  at large values of the wave vector  $k$ . This theoretical effect can be demonstrated experimentally by fitting TH and MOUETA to experimental Brillouin spectra of  $\text{CCl}_4$  at high values of  $k$ , resulting in small changes of the corresponding relaxation times.

## I. Einleitung

Hochauflösende Brillouin-Spektroskopie an Fluiden hat sich als geeignete Technik erwiesen. Information über thermische Eigenschaften und Transportgrößen zu gewinnen. So lassen sich in Flüssigkeiten Schallgeschwindigkeiten und Schalldämpfung im Schallfrequenzbereich von einigen Gigahertz vermessen. Dadurch wird die mit konventionellen Ultraschalltechniken erreichbare Frequenzgrenze (etwa 500 MHz) insbesondere für die Schallgeschwindigkeit überschritten, so daß es möglich wird, an molekularen Flüssigkeiten Dispersions-effekte und die damit verbundenen Relaxationsprozesse zu untersuchen.

Die ungeordnete thermische Bewegung der Moleküle in einer Flüssigkeit ruft Fluktuationen der Dichte hervor, die wiederum lokale Änderungen der Dielektrizitätskonstante bewirken, an denen das Licht gestreut wird.

Aufbauend auf Arbeiten anderer Autoren [1–5] hat Mountain [6] Theorien für die spektrale Verteilung von Licht, das an einer Flüssigkeit gestreut wird, entwickelt.

Für flüssige Edelgase genügt es, bei der Berechnung der Streulichtspektren nur von den linearisierten hydrodynamischen Gleichungen auszugehen [6]. Für Flüssigkeiten, deren Moleküle innere Freiheitsgrade besitzen, sind jedoch Verallgemeinerungen der hydrodynamischen Gleichungen zu berücksichtigen [7].

Reprint requests to Dr. A. Asenbaum, Institut für Experimentalphysik der Universität Wien, Strudlhofgasse 4, A-1000 Wien, Österreich.

In Mountains erster Theorie (MOUETA) [7] für Flüssigkeiten mit inneren Freiheitsgraden wurde in den linearisierten hydrodynamischen Gleichungen eine frequenzabhängige Volumviskosität eingeführt. Die Grundlage hierfür lieferte die explizite Berechnung der Frequenzabhängigkeit der Transportkoeffizienten von Zwanzig [8]: Im Grenzfall schwacher Kopplung zwischen äußeren und inneren Freiheitsgraden bleibt die Scherviskosität vom Relaxationsprozeß unbeeinflusst und die Volumviskosität zerfällt in zwei Teile: ein Teil, der nur auf die äußeren Freiheitsgrade zurückzuführen ist und ein Teil, der mit der Energiel relaxation der inneren Freiheitsgrade verknüpft ist.

Auch die thermische Leitfähigkeit besteht aus einem Teil, der vollständig auf die translatorischen Bewegungen der Moleküle zurückgeführt werden kann, während der andere die Eucken-Korrektur enthält, die sich aus der spezifischen Wärme der inneren Freiheitsgrade und dem Selbstdiffusionskoeffizienten zusammensetzt [8].

In [9] berechnet Mountain das Streulichtspektrum herrührend von Dichtefluktuationen in einer Flüssigkeit mit inneren Freiheitsgraden mit Hilfe einer zweiten Theorie (MOUXI). Zusätzlich zu den linearisierten hydrodynamischen Gleichungen wird eine thermodynamische Relaxationsgleichung aufgestellt (Gl. (7) in [9]), die die zeitliche Änderung eines inneren Freiheitsgrades  $\xi$  mit dessen Differenz zum Gleichgewichtswert  $\xi$  und der Relaxationszeit  $\tau$  verknüpft.

$$\partial \xi / \partial t = - (1/\tau) (\xi - \xi_0) . \quad (1a)$$

0340-4811 / 83 / 0300-0336 \$ 01.3 0/0. – 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.

Im Zuge der weiteren Berechnung des theoretischen Spektrums wird die interne Variable  $\xi$  bei der thermodynamischen Entwicklung des Drucks und der Entropie als Funktion von Dichte, Temperatur und  $\xi$  durch Kombination mit der Relaxationsgleichung eliminiert, so daß  $\xi$  nicht mehr explizit in der Dichte-Dichtekorrelationsfunktion auftritt. Lichtstreuexperimente [10, 11] im Bereich dichter Gase und molekularer Flüssigkeiten zeigten gute Übereinstimmung mit beiden Theorien Mountain, MOUETA und MOUXI.

Diese beiden Theorien von Mountain, MOUETA und MOUXI, sind aber im allgemeinen Fall nicht äquivalent [9], sondern stimmen nur für den Fall verschwindender Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  überein. In diesem Grenzfall  $\lambda \rightarrow 0$  hängt die Relaxationszeit  $\tau_v$  der relaxierenden Volumviskosität (MOUETA) mit der Relaxationszeit  $\tau$  (MOUXI) in folgender Weise zusammen:

$$\tau_v = \tau (1 - c_l/c_r). \quad (1b)$$

Die Einführung einer relaxierenden Volumviskosität (MOUETA) ist ganz allgemein und macht keine genauere Festlegung auf einen bestimmten Relaxationsprozeß erforderlich. In Flüssigkeiten mit kompliziert aufgebauten Molekülen ist es jedoch nicht immer möglich, die inneren Bewegungen der Moleküle einer Relaxationsvariablen (MOUXI) zuzuordnen.

Desai und Kapral [12] beschränken sich daher bei der mit Hilfe der translatorischen Hydrodynamik entwickelten Theorie (TH) des Streulichtspektrums eines Fluids auf kleine polyatomare nichtassoziierende Moleküle mit inneren Freiheitsgraden. Zusätzlich zu den in den Mountain-Theorien auftretenden Transportkoeffizienten, Scherviskosität  $\eta_s$  und Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  berücksichtigen Desai und Kapral auch noch den Diffusionskoeffizienten  $D$ , der in den Theorien MOUETA und MOUXI nur über die Eucken-Korrektur der Wärmeleitfähigkeit Eingang findet [8]. Man geht davon aus, daß ein ein-komponentiges molekulares Fluid als eine Mischung verschiedener Komponenten aufgefaßt werden kann, die den unterschiedlichen inneren Zuständen der Moleküle entsprechen, so daß die resultierenden Relaxationsgleichungen dieselbe Struktur wie die linearisierten hydrodynamischen Gleichungen einer Mischung aufweisen.

Analog zur Relaxationsvariablen  $\xi$  in der MOUXI-Theorie wird in der TH-Theorie eine Va-

riable gewählt, die die Besetzung der einzelnen inneren Zustände der Moleküle charakterisiert und sie mit den gewöhnlichen hydrodynamischen Variablen koppelt. Damit die Relaxationsgleichungen nur von den Variablen der inneren Zustände abhängig sind und nur frequenzunabhängige Transportkoeffizienten enthalten, müssen folgende Ungleichungen erfüllt sein: Die Translationsrelaxationszeit  $\tau_t$ , die die Relaxation der dynamischen Variablen beschreibt, die wieder von der Schwerpunktsbewegung der Moleküle abhängt, muß klein sein gegen die innere Relaxationszeit  $\tau_i$ , die den Übergang von Energie der Translationsfreiheitsgrade in die inneren Freiheitsgrade beschreibt. Weiters muß  $\tau_t$  klein sein gegen die hydrodynamische Relaxationszeit  $\tau_h$ , die das Abklingen der makroskopischen räumlichen Gradienten des Systems charakterisiert.

Bei allen drei Theorien MOUETA, MOUXI und TH wird vorausgesetzt, daß der Übergang von Energie zwischen den inneren Freiheitsgraden und den Translationsfreiheitsgraden durch einen Relaxationsprozeß mit einer einzigen Relaxationszeit beschrieben werden kann, eine Erweiterung der MOUETA-Theorie auf mehrstufige Relaxationsprozesse ist in [13] enthalten. Weiters sagen alle drei Theorien MOUETA, MOUXI und TH für das Streulichtspektrum übereinstimmend vier spektrale Komponenten voraus:

1. Die Rayleigh-Linie, die von den nichtpropagierenden Entropiefluktuationen verursacht wird und die gegen die Laserfrequenz nicht verschoben ist. Die Breite der Rayleigh-Linie ist auf den zeitlichen thermischen Ausgleich der Entropiefluktuationen aufgrund der Wärmeleitfähigkeit und der Selbstdiffusion der Moleküle, die Energie auch in den inneren Freiheitsgraden mit sich führen, zurückzuführen.

2. Die Mountain-Linie, die ebenso von den Entropiefluktuationen herrührt, nur in relaxierenden Fluiden auftritt und ebenfalls nicht gegen die Laserfrequenz verschoben ist. Die Breite der Mountain-Linie beruht auf der zeitlichen Verzögerung der Energieanpassung zwischen den äußeren und inneren Freiheitsgraden.

3. Die beiden Brillouin-Linien, die von den propagierenden Druckfluktuationen verursacht werden und um eine der Schallgeschwindigkeit des Fluids proportionale Frequenz  $\omega_B$  zur Laserfrequenz verschoben sind. Die Breite der Brillouin-Linien hat ihre Ursache in der Schalldämpfung des Fluides,

die wiederum auf die Scherviskosität, Volumviskosität und Wärmeleitfähigkeit des Fluides zurückgeführt werden kann.

4. Ein Anteil, der die Asymmetrie der Brillouin-Linien mit sich bringt und physikalisch darauf zurückgeführt werden kann, daß die die Lichtstreuung verursachenden, zeitlich zerfallenden Dichteschwankungen nicht frei oszillierende, sondern vom weißen thermischen Rauschen erzwungene Fluktuationen darstellen.

In der Folge konnten weiterführende Experimente an Gasen Diskrepanzen zwischen den einzelnen Theorien aufzeigen. Während bei Experimenten im gasförmigen  $H_2$ ,  $D_2$  und  $HD$  bei hohen Dichten gute Übereinstimmung beider Theorien Mountains (MOUETA und MOUXI) mit den experimentellen Ergebnissen gefunden werden konnte [14], wurden im Bereich kleiner Gasdichten, in dem das Streulichtspektrum hauptsächlich von der Doppler-Verbreiterung der Laserlinie aufgrund der Maxwell-Boltzmannschen Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle bestimmt wird, Abweichungen zwischen Theorie und Experiment beobachtet. Untersuchungen von  $CO_2$  und Äthan von Lao et al. [15] führen zu demselben Ergebnis, wobei noch zusätzlich bei kleinen Dichten gute Übereinstimmung der Experimente mit der Theorie von Desai und Kapral [12] beobachtet werden konnte. Experimente von Hubert und May [16] an komprimiertem  $H_2$  brachten dasselbe Resultat.

Im Dichtebereich molekularer Flüssigkeiten fehlt jedoch ein quantitativer Vergleich der Theorien MOUETA und MOUXI mit der etwas neueren Theorie TH, da nur eine eher qualitative Übereinstimmung [12] aller drei Theorien mit entsprechenden Experimenten [10, 11] festgestellt wurde.

Ziel dieser Arbeit war es daher, im Dichtebereich molekularer Flüssigkeiten festzustellen, für welche Grenzfälle die drei Theorien MOUETA, MOUXI und TH einander entsprechen und in welchem vom Experiment her zugänglichen Wellenzahlvektorbereich quantitative Unterschiede für Flüssigkeiten wie  $CCl_4$ ,  $C_6H_6$  und  $C_6H_{12}$  auftreten können.

In Abschn. II werden die Theorien MOUETA, MOUXI und TH in den verschiedenen Grenzfällen betrachtet, in Abschn. III werden die Resultate der verschiedenen theoretischen Streulichtspektren von  $CCl_4$ ,  $C_6H_6$  und  $C_6H_{12}$  diskutiert, in Abschn. IV wird der experimentelle Aufbau vorgestellt und in

Abschn. V werden die Ergebnisse der Auswertung der experimentellen Spektren nach den verschiedenen Theorien dargelegt.

## II. Theorie

Der verallgemeinerte Strukturfaktor  $S(k, \omega)$ , der durch die räumliche Fourier- und zeitliche Laplace-Transformation der Dichtekorrelationsfunktion erhalten werden kann, läßt sich in den gewöhnlichen Strukturfaktor  $S(k)$  [6] und in einen Faktor  $\sigma(k, \omega)$  zerlegen [7], der die Frequenzverteilung des Streulichtspektrums enthält:

$$S(k, \omega) = S(k) \sigma(k, \omega), \quad (2)$$

wobei  $k$  der Betrag des Wellenzahlvektors und die Kreisfrequenz des Lichtes bedeuten.  $\sigma(k, \omega)$  ergibt sich aus [13]

$$\sigma(k, \omega) = 2 \operatorname{Re} F(i\omega)/G(i\omega), \quad (3)$$

wobei die Funktionen  $F(z)$  und  $G(z)$  für Flüssigkeiten ohne innere Freiheitsgrade Polynome zweiter bzw. dritter Ordnung in  $z$  darstellen [6].

Für relaxierende Flüssigkeiten sind  $F(z)$  und  $G(z)$  dritter bzw. vierter Ordnung in  $z$  [7].

Nach Mountains Theorie MOUXI ergibt sich für  $F_{XI}(z)$  und  $G_{XI}(z)$  (Gl. (22) und (23) in [9])

$$\begin{aligned} F_{XI}(z) = & z^3 \tau (1 - c_i/c_v) \\ & + z^2 [1 + a^* k^2 \tau + b_0 k^2 \tau (1 - c_i/c_v)] \\ & + z [a^* k^2 + b_0 k^2 + a^* b_0 k^4 \tau \\ & + C_0^2 k^2 \tau (1 - 1/\gamma)] \\ & + a^* b_0 k^4 + C_0^2 k^2 (1 - 1/\gamma), \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} G_{XI}(z) = & z^4 \tau (1 - C_i/C_v) \\ & + z^3 [1 + a^* k^2 \tau + b_0 k^2 \tau (1 - c_i/c_p)] \\ & + z^2 [a^* k^2 + b_0 k^2 + a^* b_0 k^4 \tau \\ & + C_0^2 k^2 \tau (1 - c_i/c_v)] \\ & + z [a^* b_0 k^4 + C_0^2 k^2 (1 + a^* k^2 \tau/\gamma)] \\ & + a^* k^2 C_0^2 k^2/\gamma. \end{aligned} \quad (5)$$

$c_i$  ist die innere spezifische Wärme, die den inneren Freiheitsgraden entspricht.

$c_p$  und  $c_v$  die spezifischen Wärmen bei konstantem Druck bzw. Volumen

$$\gamma = c_p/c_v, \quad (6)$$

$$a^* = \lambda/\varrho c_v, \quad (7)$$

$$b_0 = (4/3 \eta_s + \eta_v, \infty)/\varrho, \quad (8)$$

wobei  $\varrho$  die Dichte ist,  $\eta_s$  die Scherviskosität und  $\eta_{v,\infty}$  der nicht relaxierende Anteil der Volumviskosität.

Mountain [9] konnte durch Koeffizientenvergleich zeigen, daß für  $a^* = 0$  MOUETA (Gln. (17) und (18) in [7]) und MOUXI einander entsprechen, im allgemeinen Fall für nicht-verschwindende Wärmeleitfähigkeit näherungsweise jedoch nur dann, wenn

$$a^* k^2 \tau c_i / c_v \ll 1 \quad \text{ist.} \quad (9)$$

Desai und Kapral [12] geben in ihrer Theorie der translatorischen Hydrodynamik (TH) für das Streulichtspektrum aufgrund von Dichtefluktuationen folgende Beziehungen für  $F_{TH}(z)$  bzw.  $G_{TH}(z)$  an.

$$F_{TH}(z) = z^3 + z^2 \left( (a + b_0 + D) k^2 + \frac{\tau_R^{-1} c_v}{c_{vt}} \right) \quad (10)$$

$$+ z \left[ \left( a k^2 + \frac{\tau_R^{-1} c_i}{c_{vt}} \right) (b_0 + D) k^2 + (D k^2 + \tau_R^{-1}) b_0 k^2 + \tau_R^{-1} a k^2 + \frac{C_\infty^2 k^2 (\gamma_t - 1)}{\gamma_t} \right]$$

$$+ \left[ D k^2 \left( a b_0 k^4 + \frac{\tau_R^{-1} b_0 k^2 c_i}{c_{vt}} + \frac{C_\infty^2 k^2 (\gamma_t - 1)}{\gamma_t} \right) + \tau_R^{-1} \left( a b_0 k^4 + \frac{C_\infty^2 k^2 (\gamma_t - 1)}{\gamma_t} \right) \right],$$

$$G_{TH}(z) = z^4 + z^3 \left( (a + b_0 + D) k^2 + \frac{\tau_R^{-1} c_v}{c_{vt}} \right) \quad (11)$$

$$+ z^2 \left( (D k^2 + \tau_R^{-1}) (a + b_0) k^2 + \frac{\tau_R^{-1} (b_0 + D) k^2 c_i}{c_{vt}} + a b_0 k^4 + C_\infty^2 k^2 \right)$$

$$+ z \left( (D k^2 + \tau_R^{-1}) (a b_0 k^4 + C_\infty^2 k^2) + \frac{\tau_R^{-1} (D b_0 k^4 + C_\infty^2 k^2 / \gamma_t) c_i}{c_{vt}} + \frac{a C_\infty^2 k^4}{\gamma_t} \right)$$

$$+ \frac{[a \tau_R^{-1} + D (a k^2 + \tau_R^{-1} c_i / c_{vt})] C_\infty^2 k^4}{\gamma_t}.$$

Dabei gilt

$$a = \lambda^* / \varrho c_{vt}, \quad (12)$$

wobei  $\lambda^*$  der translatorische Anteil der Wärmeleitfähigkeit ist. Für  $\lambda^*$  gilt:

$$\lambda^* = \lambda - \varrho c_i D, \quad (13)$$

wobei  $D$  die Selbstdiffusions-Konstante ist und  $\varrho c_i D$  die sogenannte Eucken-Korrektur bedeutet, die die Diffusion der inneren Energie als Anteil an der Wärmeleitfähigkeit berücksichtigt.

Weiters gilt:

$$c_{vt} = c_v - c_i, \quad (14)$$

$$\gamma_t = (c_p - c_i) / (c_v - c_i), \quad (15)$$

$$c_\infty^2 = (\gamma_t / \varrho) \kappa, \quad (16)$$

wobei  $\kappa$  die isotherme Kompressibilität ist und  $\tau_R$  die Relaxationszeit, die der Relaxationszeit  $\tau$  in der MOUXI-Theorie entspricht.

Wie aus den Gln. (4) und (5) bzw. (10) und (11) ersichtlich ist, entsprechen die Theorien MOUXI und TH im allgemeinen Fall einander nicht. Für den Grenzfall eines verschwindenden Diffusionskoeffizienten in der TH-Theorie wird im Anhang die Äquivalenz zwischen MOUXI und TH gezeigt. Dabei stellt sich die Frage, ob eine Vernachlässigung des Diffusionskoeffizienten im Dichtebereich molekularer Flüssigkeiten ohne weiteres zulässig ist. Für eine grobe Abschätzung sollte es genügen, die Terme  $a k^2$ ,  $b_0 k^2$  und  $1/\tau_R$  zu betrachten, die meist in Verbindung mit  $D k^2$  in den Gln. (10) bzw. (11) auftreten. Bei einer Laserwellenlänge von 514,5 nm, einer Temperatur von 25 °C und 90 ° Streuwinkel gilt bei  $\text{CCl}_4$ :

$$k = 2,527 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}, \quad a^* = 1,1763 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s} \quad [13],$$

$$b_0 = 0,01524 \text{ cm}^2/\text{s}, \quad \tau_R = 138 \text{ ps} \quad \text{und}$$

$$D = 1,41 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \quad [17].$$

Daraus folgt für die Terme  $a k^2 = 7,45 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ ,  $b_0 k^2 = 9,732 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$  und  $1/\tau_R = 7,246 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ . Im Vergleich dazu ist der Beitrag der Diffusion  $D k^2 = 9,004 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ , klein gegen  $a k^2$ ,  $b_0 k^2$  und  $1/\tau_R$ .

### III. Numerisch berechnete Brillouin-Spektren

In diesem Abschnitt werden die einzelnen spektralen Komponenten eines Brillouin-Spektrums in Abhängigkeit von der Schallfrequenz nach den



Theorien MOUETA, MOUXI und TH numerisch berechnet.

Um die Unterschiede der einzelnen Theorien besser zur Geltung zu bringen, wurden für Tetrachlorkohlenstoff sämtliche Resultate graphisch dargestellt, für Benzol und Cyclohexan nur die Rayleigh-Intensitäten und Mountain-Linienbreiten, da dort die verschiedenen Theorien am deutlichsten unterschiedliche Ergebnisse zeigen.

Analytische Beziehungen für die Wurzeln der Dispersionsgleichung  $G(z)$  sind nur näherungsweise berechnet worden [7]. Exakte Resultate, wie sie für die korrekte Beschreibung theoretischer Spektren von  $\text{CCl}_4$  notwendig sind, können zweckmäßigerweise nur mit dem Computer erhalten werden [13].

Numerische Ergebnisse, insbesondere die Frequenzabhängigkeit der Intensitäten der einzelnen spektralen Komponenten, konnten für die verschiedenen Theorien in der Literatur mit Ausnahme der Wurzeln der Dispersionsgleichungen  $G(z)$  der MOUETA-Theorie [13] nicht gefunden werden. Dies ist mit ein Grund für die umfangreiche Darstellung der Komponenten der Brillouin-Spektren von  $\text{CCl}_4$  in dieser Arbeit. Die für  $\text{CCl}_4$  notwendigen Daten sind:

Dichte  $\rho = 1,595 \text{ g/cm}^3$  [18]

niederfrequente Schallgeschwindigkeit

$C_0 = 938 \text{ m/s}$  [19],

Verhältnis der spezifischen Wärme  $\gamma = 1,40$  [20],

spezifische Wärme  $c_r = 0,144 \text{ cal/g K}$  [20],

Selbstdiffusionskoeffizient  $D = 0,000014 \text{ cm}^2/\text{s}$  [17],

Wärmeleitfähigkeit  $\gamma = 0,000251 \text{ cal/cm s K}$  [17],

Scherviskosität  $\eta_s = 0,0095 \text{ g/s} \cdot \text{cm}$  [17].

Die relaxierende Volumviskosität  $\eta_{v,\text{rel}} = 0,343 \text{ g/s} \cdot \text{cm}$  wurde mit Hilfe von (17) berechnet:

$$(\alpha/f^2)_{f \rightarrow 0} = \frac{2\pi^2}{\rho v_0^3} \left( \frac{4}{3} \eta_s + \eta_{v,\infty} + \eta_{v,\text{rel}} \right), \quad (17)$$

wobei die niederfrequente Ultraschalldämpfung  $\alpha/f^2$  der Literatur [19] entnommen wurde und für die nichtrelaxierende Volumviskosität  $\eta_{v,\infty} = \eta_s$  [21] angenommen wurde (Wärmeleitfähigkeit vernachlässigt). Für die Theorie MOUXI und TH werden die hochfrequente Grenzschallgeschwindigkeit  $v_\infty$  und die innere spezifische Wärme  $c_i$ , die den vibratorischen Freiheitsgraden entspricht, benötigt.  $v_\infty = 1105 \text{ m/s}$  wird aus (39) (s. Anhang) berechnet. Die Bestimmung von  $c_i$  erfolgt aus (18), da für einen Vergleich aller drei Theorien MOUETA,

MOUXI und TH von denselben Anschlußdaten ausgegangen werden muß.

$$\eta_{v,\text{rel}} = \frac{(c_p - c_v) c_i}{(c_v - c_i) c_p} v_0^2 \rho \tau_v. \quad (18)$$

Die Relaxationszeit  $\tau_v$  wurde aus experimentellen Brillouin-Spektren von Tetrachlorkohlenstoff bei  $20^\circ\text{C}$  bestimmt ( $\tau_v = 70 \text{ ps}$ ). Zur Berechnung der einzelnen Komponenten der theoretischen Spektren MOUETA, MOUXI und TH ist es zunächst notwendig, die Nullstellen der jeweiligen Funktion  $G(z)$  zu finden (Gl. (18) in Verbindung mit (20) in [7] für MOUETA, Gl. (5) für MOUXI und Gl. (11) für TH), weiters eine Partialbruchzerlegung des Ausdrucks  $2 \text{Re } F(i\omega)/G(i\omega)$  durchzuführen, wobei die Rechnungen numerisch exakt, ohne Näherungen, auf einem PDPII Computer durchgeführt wurden. Es ergibt sich für  $\sigma(k, \omega)$  (Gl. (19)):

$$\begin{aligned} \sigma(k, \omega) = 2 \left( I_R \frac{\Gamma_R}{\Gamma_R^2 + \omega^2} + I_M \frac{\Gamma_M}{\Gamma_M^2 + \omega^2} \right. \\ \left. + I_{\text{SBr}} \left[ \frac{\Gamma_B}{\Gamma_B^2 + (\omega + \omega_B)^2} + \frac{\Gamma_B}{\Gamma_B^2 + (\omega - \omega_B)^2} \right] \right. \\ \left. + I_{\text{ABr}} \left[ \frac{\omega + \omega_B}{\Gamma_B^2 + (\omega + \omega_B)^2} - \frac{\omega - \omega_B}{\Gamma_B^2 + (\omega - \omega_B)^2} \right] \right). \end{aligned} \quad (19)$$

Dabei gilt:  $\Gamma_R = \pi \Delta_R$ ,  $\Gamma_M = \pi \Delta_M$ ,  $\Gamma_B = \pi \Delta_B$ ,  $\omega_B = 2\pi v_B$ . Die einzelnen Komponenten der theoretischen Brillouin-Spektren  $I_R$ ,  $\Delta_R$ ,  $I_M$ ,  $\Delta_M$ ,  $I_{\text{SBr}}$ ,  $\Delta_B$ ,  $I_{\text{ABr}}$  und  $v_H$  sind in den Abb. 1 bis 12 dargestellt, wobei als Abszisse jeweils der dekadische Logarithmus der Schallfrequenz  $v_B$  aufgetragen ist.

Wenn man von extrem kleinen Streuwinkeln in Vorwärtsrichtung absieht, liegt der dem Brillouin-Streuungsexperiment zugängliche Schallfrequenzbereich bei einer Laserwellenlänge von  $514,5 \text{ nm}$  bei  $\text{CCl}_4$  und  $20^\circ\text{C}$  etwa zwischen  $2,1 \text{ GHz}$  (Streuwinkel  $\theta = 45^\circ$ ) und  $6,1 \text{ GHz}$  ( $\theta = 172^\circ$ ), was in den jeweiligen Abbildungen einen Bereich im Logarithmus der Schallfrequenz zwischen  $9,3$  und  $9,8$  entspricht.

In den einzelnen Abbildungen sind Meßpunkte nur dann eingezeichnet, wenn sich die entsprechenden Parameter des Spektrums direkt aus dem experimentellen Spektrum ergeben. Experimentelle Werte für Parameter, wie z. B. der asymmetrische Anteil der Brillouin-Intensität, die sich auf Grund ihrer geringen Größe nur durch den Angleich eines theoretischen Spektrums an ein experimentelles ge-

winnen lassen, sind nicht dargestellt. Ebenso fehlen Datenpunkte für Komponenten, wie z. B. für die Rayleigh-Linienintensität, wenn der experimentelle Fehler den in der Abbildung zur Darstellung der kleinen theoretischen Differenz zweckmäßig verwendeten Bereich überschreitet.

In Abb. 1 ist die Hyperschallgeschwindigkeit  $v_H$ , die sich aus  $v_H = \omega_B/k$  ergibt, für die Theorien MOUETA, MOUXI und TH dargestellt; sie zeigt den auch aus Ultraschallexperimenten bekannten s-förmigen Verlauf, wobei zwischen den Theorien MOUETA, MOUXI und TH exakte Übereinstimmung in dem gesamten abgebildeten Frequenzbereich herrscht.

Die experimentellen Werte, aus Brillouin-Spektren bei Streuwinkeln von  $\theta = 45^\circ$ ,  $\theta = 90^\circ$ ,  $\theta = 135^\circ$  und  $\theta = 172^\circ$  abgeleitet, liegen bis auf den  $45^\circ$ -Punkt auf den theoretischen Kurven. Die kleine Differenz des  $45^\circ$ -Punktes dürfte auf den im Bereich kleiner Streuwinkel größeren Fehler im Wellenzahlvektor  $k$  zurückzuführen sein.

Die in Abb. 2 dargestellte Rayleigh-Linienbreite  $\Delta_R$  nimmt mit steigender Schallfrequenz stark zu,

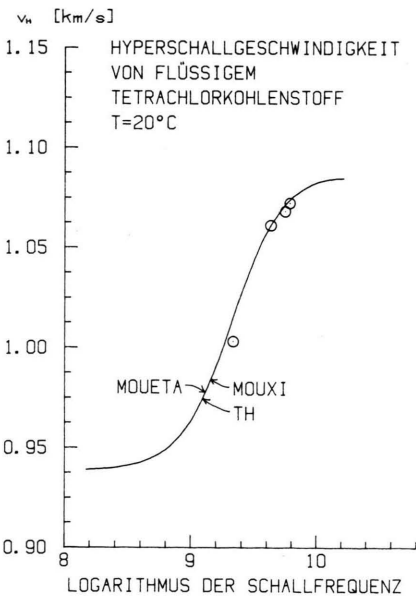


Abb. 1. Die Hyperschallgeschwindigkeit  $v_H$  in flüssigem Tetrachlorkohlenstoff mit den Theorien MOUETA, MOUXI und TH numerisch berechnet, dargestellt als Funktion des Logarithmus der Schallfrequenz. Innerhalb der Rechengenauigkeit ergeben alle drei Theorien dasselbe Ergebnis. Die Kreise entsprechen den aus der Auswertung der experimentellen Brillouin-Spektren entnommenen Geschwindigkeiten.

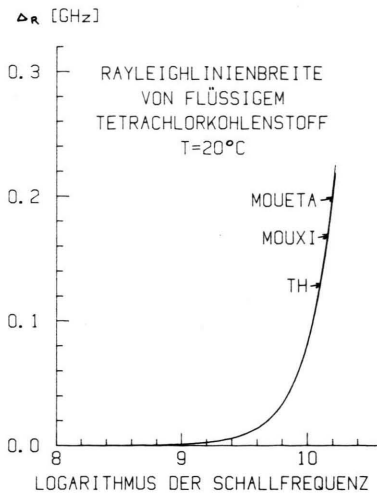


Abb. 2. Die Rayleigh-Linienbreite  $\Delta_R$  von flüssigem  $\text{CCl}_4$  mit den Theorien MOUETA, MOUXI und TH numerisch berechnet, dargestellt als Funktion des Logarithmus der Schallfrequenz. Alle drei Theorien stimmen überein.

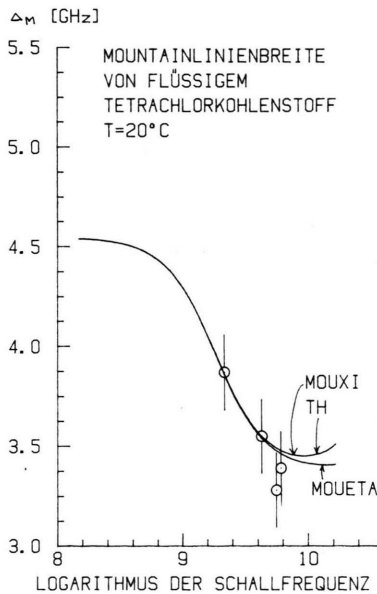


Abb. 3. Die Mountain-Linienbreite  $\Delta_M$  von flüssigem  $\text{CCl}_4$  mit den Theorien MOUETA, MOUXI und TH numerisch berechnet, dargestellt als Funktion des Logarithmus der Schallfrequenz. Die Theorien MOUXI und TH stimmen überein, der Verlauf von  $\Delta_M$  nach der MOUETA Theorie liegt bei hohen Schallfrequenzen etwas unter den Kurven von MOUXI und TH. Die eingezeichneten Kreise kennzeichnen die experimentellen Werte, wobei die theoretisch vorausgesagte Differenz zwischen den Theorien auf Grund des experimentellen Fehlers nicht verifiziert werden kann.

wobei wiederum kein Unterschied zwischen MOUETA, MOUXI und TH festzustellen ist. Da die Halbwertsbreite der Instrumentenfunktion des Fabry-Perot-Interferometers wesentlich größer ist, als die Rayleigh-Linienbreite, kann eine direkte experimentelle Bestimmung letzterer nicht erfolgen. Die Mountain-Linienbreite  $\Delta_M$  in Abb. 3 nimmt mit zunehmender Schallfrequenz ab, wobei bei hohen Schallfrequenzen die MOUETA-Kurve unter den von MOUXI und TH zu liegen kommt. Der Unterschied tritt aber in einem Schallfrequenzbereich auf, der nur mit wesentlich kürzeren Laserwellenlängen zu erreichen wäre. Die experimentellen Werte liegen innerhalb des Fehlers auf den theoretischen Kurven, dessen Größe auf die geringe Intensität bei gleichzeitig großer Breite der Mountain-Linie zurückzuführen ist, wodurch zwischen den Theorien MOUETA und TH eine Unterscheidung nicht möglich ist.

Die in Abb. 4 dargestellte Brillouin-Linienbreite  $\Delta_B$  nimmt mit zunehmender Schallfrequenz stark zu, wobei die Kurve MOUETA fast mit den Kurven

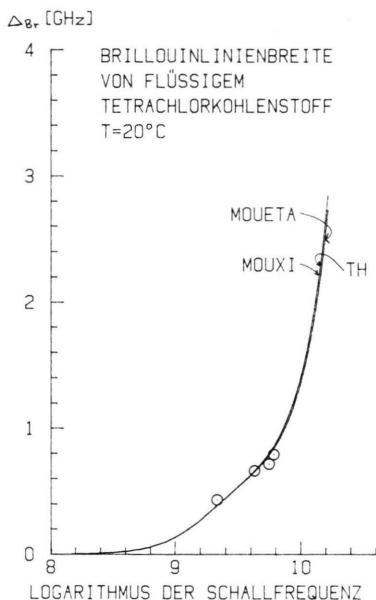


Abb. 4. Die Brillouin-Linienbreite  $\Delta_{Br}$  von flüssigem  $\text{CCl}_4$  numerisch berechnet mit den Theorien MOUETA, MOUXI und TH, dargestellt als Funktion des Logarithmus der Schallfrequenz. Die Theorien MOUXI und TH stimmen überein, die Werte der MOUETA-Theorie liegen ganz knapp unter den Kurven der anderen beiden Theorien. Die Kreise geben die experimentellen Punkte an.

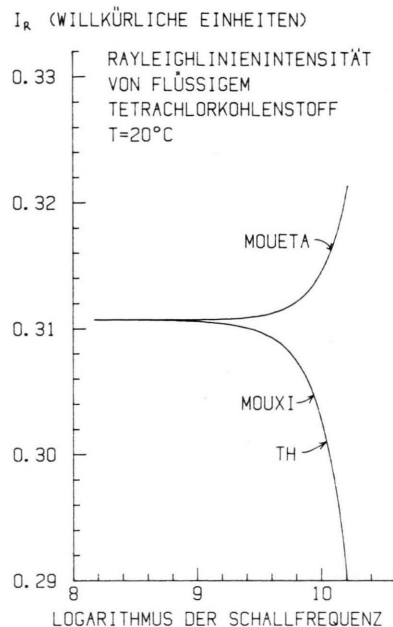


Abb. 5. Die Rayleigh-Intensität  $I_R$  von flüssigem Tetrachlorkohlenstoff als Funktion des Logarithmus der Schallfrequenz. Der Verlauf von  $I_R$  steigt nach der MOUETA-Theorie mit zunehmender Schallfrequenz, die Kurven für MOUXI und TH zeigen dagegen ein abnehmendes Verhalten.

MOUXI und TH übereinstimmt. Sämtliche Meßpunkte liegen auf den theoretischen Kurven, wobei der experimentelle Fehler durch die Größe der Kreise bestimmt ist.

Die Rayleigh-Linienintensität  $I_R$  in Abb. 5 zeigt unterschiedliches Verhalten mit wachsender Frequenz für die Theorie MOUETA einerseits, und die Theorien MOUXI und TH andererseits. Während die MOUETA-Kurve mit zunehmender Schallfrequenz stark ansteigt, sinken die Rayleigh-Intensitäten nach den Theorien MOUXI und TH. Die Intensität der Mountain-Linie  $I_M$  (siehe Abb. 6) nimmt mit wachsender Schallfrequenz zu, allerdings zeigt sich bei Frequenzen ab etwa 10 GHz ein Absinken der MOUETA-Kurve, während der Verlauf von  $I_M$  nach der MOUXI- und TH-Theorie eine zunehmende Tendenz zeigt. Die experimentellen Punkte sind mit den theoretischen Kurven in voller Übereinstimmung, für eine experimentelle Überprüfung der Theorien müßte zu wesentlich größeren  $k$ -Werten übergegangen werden, was nur mit Hilfe eines Ultraviolett-Lasers möglich wäre.

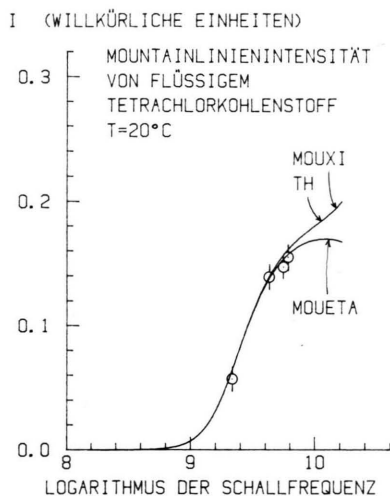


Abb. 6. Die Mountain-Linienintensität  $I_M$  von flüssigem Tetrachlorkohlenstoff, dargestellt als Funktion des Logarithmus der Schallfrequenz. Alle drei Theorien ergeben mit wachsender Schallfrequenz zunächst ein Zunehmen von  $I_M$ . Bei hohen Schallfrequenzen steigen MOUXI und TH übereinstimmend weiter an, während MOUETA fallende Tendenz aufweist. Die eingezeichneten Meßpunkte entsprechen innerhalb der Fehlergrenzen den drei Theorien.

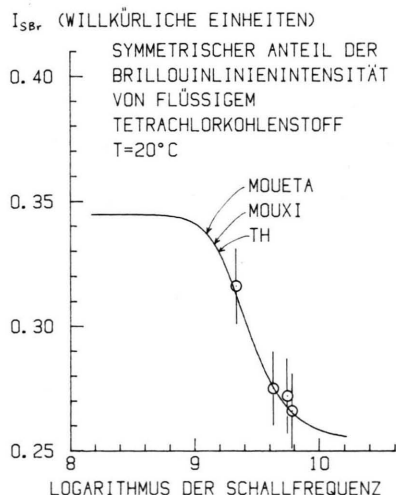


Abb. 7. Symmetrischer Anteil der Brillouin-Linienintensität von flüssigem Tetrachlorkohlenstoff, dargestellt als Funktion des Logarithmus der Schallfrequenz. Alle drei Theorien zeigen übereinstimmend einen mit zunehmender Schallfrequenz abnehmenden Verlauf. Die experimentellen Punkte sind in Übereinstimmung mit den Theorien.

Der symmetrische Anteil der Brillouin-Linienintensität  $I_{SB}$  in Abb. 7 nimmt mit wachsender Schallfrequenz etwas ab, wobei alle drei Theorien in Übereinstimmung stehen. Wieder stehen die Meßpunkte für  $I_{SB}$  in Übereinstimmung mit den theoretischen Kurven.

Die Darstellung des asymmetrischen Anteils der Brillouin-Linienintensität  $I_{AB}$  in Abb. 8 zeigt ein Maximum im Bereich um 2,5 GHz. Bei hohen Schallfrequenzen ab etwa 10 GHz zeigt die MOUETA-Kurve einen von den MOUXI- und TH-Kurven abweichenden Verlauf. Aufgrund der kleinen Intensität von  $I_{AB}$  im Vergleich zu  $I_{SB}$ , etwa 4%, sind Änderungen von  $I_{AB}$  mit der Schallfrequenz experimentell kaum zu eruieren.

In Abb. 9 ist die theoretische Rayleigh-Intensität  $I_R$  von Benzol, in Abb. 10 die von Cyclohexan, beide bei 20°, dargestellt. Die dazu notwendigen Anschlußdaten wurden der Literatur [22, 23] entnommen. Der Unterschied zwischen den MOUETA- und TH-Kurven für  $I_R$  beträgt bei einer Schallfrequenz von 10 GHz bei Benzol 6,6%, bei Cyclohexan 1,4% und bei Tetrachlorkohlenstoff

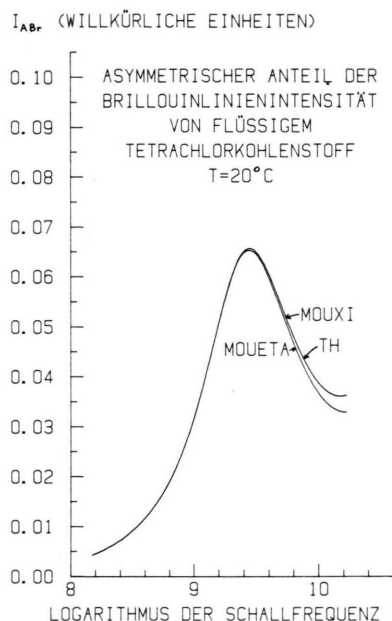


Abb. 8. Asymmetrischer Anteil der Brillouin-Linienintensität von flüssigem Tetrachlorkohlenstoff, dargestellt als Funktion des Logarithmus der Schallfrequenz. Alle drei Theorien zeigen ein Maximum im Bereich von  $3 \cdot 10^9$  Hz, bei höheren Frequenzen kommt die MOUETA-Kurve etwas unter den Kurven von MOUXI und TH zu liegen.



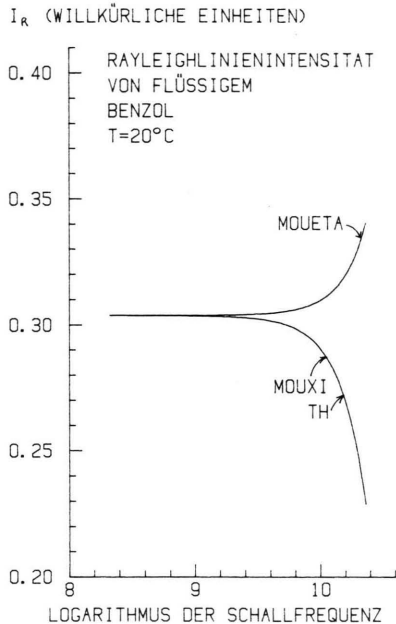


Abb. 9. Die Rayleigh-Intensität von flüssigem Benzol als Funktion des Logarithmus der Schallfrequenz. Es zeigt sich analog zur Abb. 5, daß bei hohen Schallfrequenzen die MOUETA-Kurve weiter ansteigt, während der Verlauf nach der MOUXI und TH-Theorie eine abnehmende Tendenz zeigt.

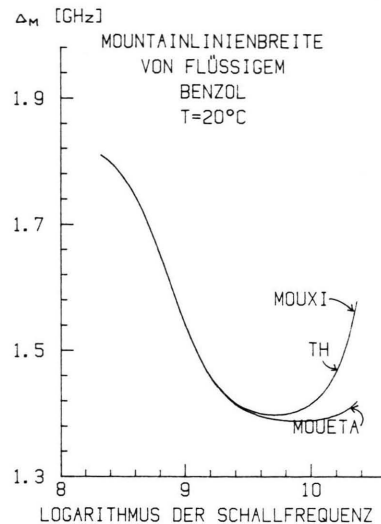


Abb. 11. Die Mountain-Linienbreite bei flüssigem Benzol als Funktion des Logarithmus der Schallfrequenz. Hier zeigt sich analog zur Abb. 3 eine Abnahme mit zunehmender Schallfrequenz. Bei hohen Schallfrequenzen kommen die Kurven nach der MOUXI und TH Theorie über der MOUETA-Kurve zu liegen. Der zu Abb. 3 unterschiedliche Maßstab der Ordinate spiegelt die zu Tetrachlorkohlenstoff wesentlich höhere Relaxationszeit wider.

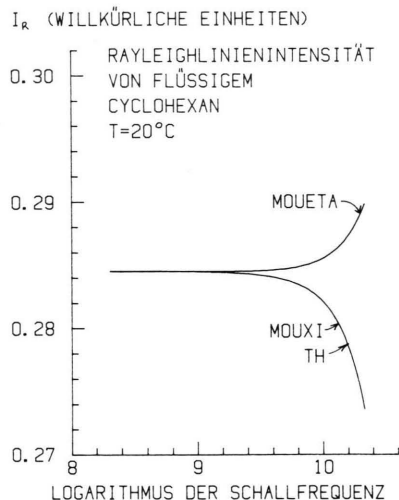


Abb. 10. Die Rayleigh-Intensität von flüssigem Cyclohexan, dargestellt als Funktion des Logarithmus der Schallfrequenz. Hier zeigt sich wieder analoges Verhalten zu den Abb. 5 und 9, allerdings ist der Unterschied zwischen MOUETA und MOUXI bzw. TH kleiner.

4,6% (s. Abbildung 5). Für Cyclohexan, im abgeschwächten Sinn auch für  $\text{CCl}_4$  und Benzol, ist aufgrund des kleinen Effektes kaum eine experimentelle Verifikation möglich, da noch berücksichtigt werden muß, daß die Intensitätsdifferenz bei der diesem Experiment zugänglichen maximalen Schallfrequenz bei Cyclohexan 0,7% ( $\nu_B = 7,0$  GHz, Streuwinkel  $\theta = 135^\circ$ ) bei Benzol 2,3% ( $\nu_B = 6,3$  GHz,  $\theta = 90^\circ$ ) und bei Tetrachlorkohlenstoff 1,3% ( $\nu_B = 6$  GHz,  $\theta = 172^\circ$ ) beträgt.

Die Mountain-Linienbreiten  $\Delta_M$  der MOUETA-Theorie in Abb. 11 von Benzol und in Abb. 12 von Cyclohexan zeigen analog zu Tetrachlorkohlenstoff in Abb. 3 bei höheren Schallfrequenzen ab etwa 10 GHz niedrigere Werte als die entsprechenden Mountain-Linienbreiten der MOUXI- und TH-Theorie. Man beachte noch den unterschiedlichen Frequenzmaßstab auf den entsprechenden Ordinaten, der die unterschiedlichen Relaxationszeiten der betrachteten Flüssigkeiten als Ursache hat.

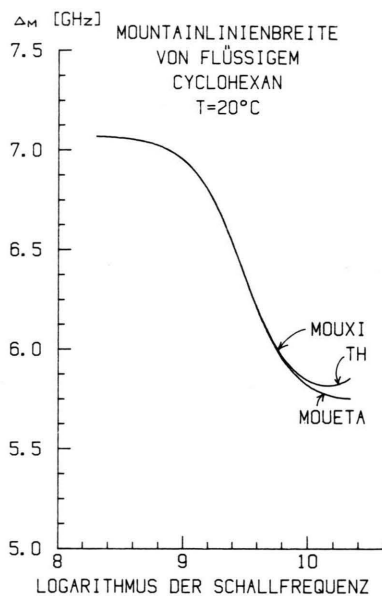


Abb. 12. Die Mountain-Linienbreite von flüssigem Cyclohexan, dargestellt als Funktion des Logarithmus der Schallfrequenz. Analog zu den Abb. 3 und 11 zeigt sich eine Abnahme mit zunehmender Schallfrequenz. Der Effekt in der Differenz zwischen den MOUXI- bzw. TH-Kurven und der MOUETA-Kurve ist wesentlich kleiner als bei Tetrachlorkohlenstoff und Benzol.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß nur der Unterschied in den theoretischen Rayleigh-Linienintensitäten einer experimentellen Überprüfung zugänglich sein könnte. Allerdings ist dabei zu beachten, daß nur eine oder maximal zwei von den insgesamt acht spektralen Komponenten eines Brillouin-Spektrums nach den verschiedenen Theorien (MOUETA, MOUXI und TH) kleine Unterschiede aufweisen. Dadurch wird der experimentell beobachtbare Effekt sehr klein, da das gesamte Brillouin-Spektrum und nicht nur einzelne spektrale Komponenten bei der Auswertung berücksichtigt werden.

#### IV. Apparatur und experimentelle Durchführung

Als Lichtquelle diente ein Argonionenlaser der Firma Spectra Physics, Modell 165, mit etwa 80 mW Ausgangsleistung bei einer Wellenlänge von 514,5 nm und Single-Mode-Betrieb. Die Frequenzkonstanz der Laser-Linie wurde während der Messungen mit einem Spektrumanalysator, bestehend aus einem konfokalen Fabry-Perot-Interferometer mit einem freien Spektralbereich von 2 GHz, aus

einem Rampengenerator und einem Oszilloskop, ständig überwacht.

Die zu messende Flüssigkeit, Tetrachlorkohlenstoff (Uvasol der Firma Merck) befand sich in einer Quarzglasküvette mit 8 aufgeschmolzenen optischen Fenstern, so daß bei Streuwinkeln von 45°, 90° und 135° gemessen werden konnte. Ferner wurde eine weitere Quarzglasküvette mit 4 aufgeschmolzenen Fenstern benützt, die einen Streuwinkel von 172° zuließ. Beide Küvetten waren jeweils von einem weiteren Quarzglasmanntel umgeben, mit dessen Hilfe die Temperatur der Meßflüssigkeit auf  $\pm 0,1^\circ\text{C}$  konstant gehalten werden konnte.

Als Spektrometer für das Streulicht wurde ein planparalleles Fabry-Perot-Interferometer mit Piezoantrieb mit drei verschiedenen freien Spektralbereichen 8,526 GHz, 10,68 GHz und 15,38 GHz verwendet, um sicherzustellen, daß bei den verschiedenen Streuwinkeln keine unzulässig große Überlappung der einzelnen spektralen Komponenten auftritt, da eine solche zu Schwierigkeiten bei der Auswertung der Spektren führen kann. Die Eichung der freien Spektralbereiche erfolgte zunächst über die mechanische Abstandsmessung der Spiegelplatten mit Hilfe eines Mikrometers. Zusätzlich wurden die auf diese Weise bestimmten Abstände mit Hilfe der Spektrallinien 5330 Å, 5341 Å, 5343 Å und 5882 Å [24] einer Neon-Spektrallampe überprüft, wobei mit entsprechenden engbandigen Spektralfiltern nur bestimmte Kombinationen ausgefiltert wurden [25]. Aus der Differenz von Spektrallinien bekannter Wellenlänge konnte schließlich der jeweilige freie Spektralbereich mit einem Fehler von  $\leq 1\%$  ermittelt werden.

Besondere Beachtung wurde auch der Bestimmung der Instrumentenfunktion des planparallelen Fabry-Perot-Interferometers geschenkt, da ihr bei der Ermittlung der Halbwertsbreiten der einzelnen spektralen Komponenten große Bedeutung zukommt. Bei jedem Durchlauf der Interferometerampe wurde zu Beginn Laserlicht anstatt des Streulichts der Flüssigkeit eingeblendet, so daß für jedes Einzelspektrum die Instrumentenfunktion des ersten Peaks bestimmt werden konnte. Die Einzelspektren wurden sodann unter Verwendung eines Vielkanalanalysators in Multiscale-Mode frequenzrichtig aufaddiert [26], wobei die eingeblendete Instrumentenfunktion als Frequenznormal verwendet wurde. Auf diese Weise konnte der Einfluß von langsamen Frequenzschwankungen des Lasers sowie von axialen Drifts der Interferometerplatten auf das resul-

tierende Gesamtspektrum weitgehend ausgeschaltet werden. Eine Korrektur für die Änderung der Instrumentenfunktion während des Durchlaufs verschiedener Ordnungen des Interferometers wurde ebenfalls angebracht, um die tatsächliche effektive Instrumentenfunktion bei der Auswertung der experimentellen Spektren verwenden zu können.

Als Detektor für das Streulicht diente ein Photomultiplier mit einer Dunkelzählrate von etwa 80 Impulsen pro Sekunde. Die Spektren wurden vom Vielkanalanalysator mit Hilfe eines PDP11-Computers auf Floppy-Disks ausgelesen und schließlich auf eine Magnetplatte transferiert, wo sie dann auf einem PDP11/34-Computer ausgewertet wurden.

## V. Resultate und Diskussion

Bei einer Temperatur von 20 °C wurden Brillouin-Spektren von Tetrachlorkohlenstoff bei den Streuwinkeln bzw. den Beträgen des Wellenzahlvektors

$$\begin{aligned}\theta = 45^\circ, \quad k &= 1,351 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}, \\ \theta = 90^\circ, \quad k &= 2,532 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}, \\ \theta = 135^\circ, \quad k &= 3,306 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}, \\ \theta = 172^\circ, \quad k &= 3,564 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

aufgenommen. Jedes experimentelle Spektrum wurde sodann einem Auswertungsverfahren auf einem PDP11/34-Computer wie folgt unterworfen: aus den Ultraschalldaten, den thermodynamischen Daten und der Brechzahl der Flüssigkeit wird zusammen mit einem Startparameter der Relaxationszeit, die Fourier-Transformierte eines theoretischen Brillouin-Spektrums (MOUETA oder TH) berechnet, sodann mit der Fourier-Transformierten der gleichzeitig mit dem Streulichtspektrum aufgenommenen Instrumentenfunktion des Fabry-Perot-Interferometers multipliziert. Nach Durchführung der Rücktransformation erfolgt ein Ausgleich mit dem experimentellen Streulichtspektrum nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ( $\chi^2$ -Test). Nach einer Änderung des Startparameters aufgrund des  $\chi^2$ -Wertes wird der Ausgleichsvorgang bis zum Erreichen eines Minimums der Summe der kleinsten Fehlerquadrate wiederholt. Das Resultat einer solchen Auswertung für  $\theta = 172^\circ$  zeigt Abbildung 13.

Da bei flüssigen Dichten die Ergebnisse der TH-Theorie für ein Tetrachlorkohlenstoff-Brillouin-Spektrum von den analogen Ergebnissen der MOUXI-Theorie nicht zu unterscheiden waren (s.

Abb. 1–12), wurde auf eine weitere Auswertung mit der MOUXI-Theorie verzichtet. Jedes experimentelle Spektrum wurde mit der Relaxationszeit als einzigen freien Parameter mit der MOUETA- und der TH-Theorie auf die vorhin beschriebene Weise ausgewertet. Die relative Änderung der so ermittelten Relaxationszeit ( $\tau_D = (c_v - c_i) \tau_R / c_v$  TH-Theorie,  $\tau_\eta$  MOUETA-Theorie) ist in Abb. 14 als Funktion des Betrags des Wellenzahlvektors dargestellt. Es zeigt sich beim kleinsten Wert des Wellenzahlvektors,  $\theta = 45^\circ$ , kein signifikant von Null verschiedener Wert, bei den letzten beiden ( $\theta = 135^\circ$  und  $\theta = 172^\circ$ ) ist die relative Änderung der Relaxationszeit etwas von Null verschieden. Dies läßt darauf schließen, daß eine Effekt der Relaxationszeit beobachtet wird, der nur bei größeren  $k$ -Werten von Null verschieden ist. Beachtet man den Verlauf der theoretischen Rayleighintensitäten  $I_R$  (Abb. 5) nach den Theorien MOUETA und TH mit wachsender Schallfrequenz (entspricht zunehmendem  $k$ ), so ist ersichtlich, daß sich erst bei hohen Schallfrequenzen Unterschiede in  $I_R$  nach den beiden Theorien MOUETA und TH ergeben. Bei den in Betracht kommenden Beträgen der Wellenzahlvektoren unterscheidet sich im wesentlichen nur die Rayleigh-Linienintensität  $I_R$  nach der MOUETA-Theorie (als einzige von insgesamt acht spektralen Komponenten eines Brillouinspektrums) von  $I_R$  der TH-Theorie. Die relative Differenz der Relaxationszeiten  $\tau_\eta$  und  $\tau_D$  für große  $k$ -Werte läßt sich daher auf die unterschiedlichen Theorien zurückführen.

Analog sind in Abb. 15 die relativen Änderungen der Relaxationszeit von Cyclohexan bei einer Temperatur von 20° für die Streuwinkel bzw. Beträge der Wellenzahlvektoren

$$\begin{aligned}\theta = 45^\circ, \quad k &= 1,319 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}, \\ \theta = 90^\circ, \quad k &= 2,471 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}, \\ \theta = 135^\circ, \quad k &= 3,225 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

dargestellt.

Hier ist zu bemerken, daß aufgrund des Fehlers der Werte von  $(\tau_D - \tau_\eta) / \tau_D$  die Differenz der Relaxationszeiten wahrscheinlich Null ist. Berücksichtigt man allerdings den theoretischen Verlauf der Rayleigh-Intensitäten von Cyclohexan und die kleine Differenz  $I_R$  nach den verschiedenen Theorien (MOUETA und TH) in Abb. 10 im Vergleich zu  $\text{CCl}_4$  und  $\text{C}_6\text{H}_6$ , so erscheint dieses Resultat plausibel.

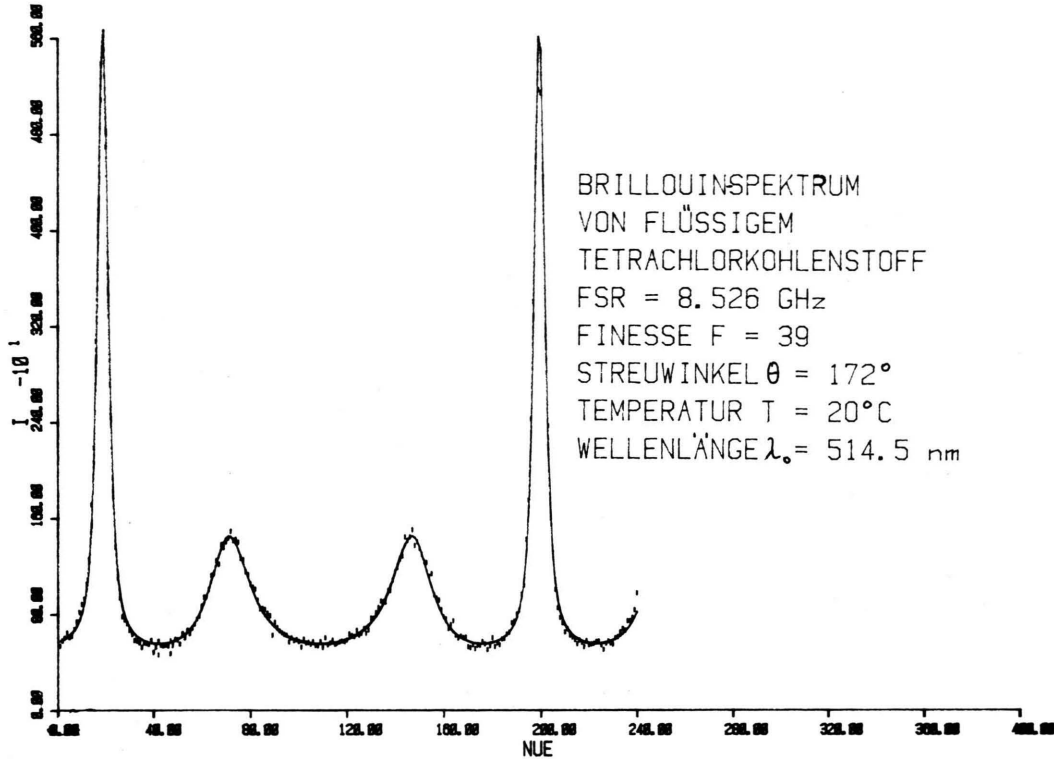


Abb. 13. Experimentelles Brillouin-Spektrum von Tetrachlorkohlenstoff,  $T = 20^\circ\text{C}$ , Streuwinkel  $\theta = 172^\circ$ , Lichtwellenlänge  $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ , FSR = 8,526 GHz, Finesse F = 39. Die Meßpunkte sind als kleine Striche dargestellt, die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die experimentellen Punkte angeglichenen theoretischen Spektren durch ausgezogene Linien. Die theoretischen Spektren TH und MOUETA liegen innerhalb der Strichbreite übereinander.

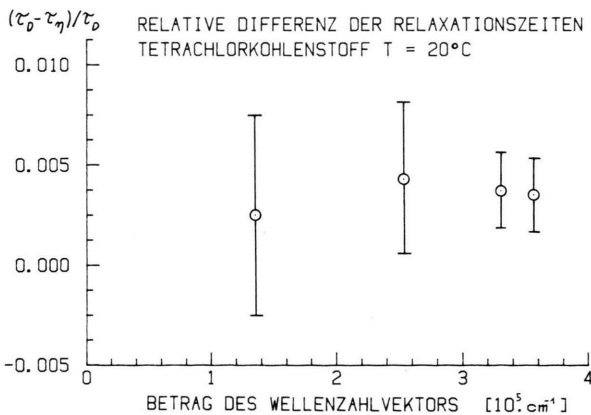


Abb. 14. Relative Differenz der Relaxationszeit von flüssigem Tetrachlorkohlenstoff als Funktion des Wellenzahlvektors. Für jedes experimentelle Spektrum erfolgte ein Fit sowohl mit der MOUETA-Theorie – Relaxationszeit  $\tau_\eta$ , wie auch mit der TH-Theorie – Relaxationszeit  $\tau_D$ . Nur bei großen Beträgen des Wellenzahlvektors tritt eine von knapp von Null verschiedene Differenz der Relaxationszeiten auf, die außerhalb des Fehlerbalkens liegt.

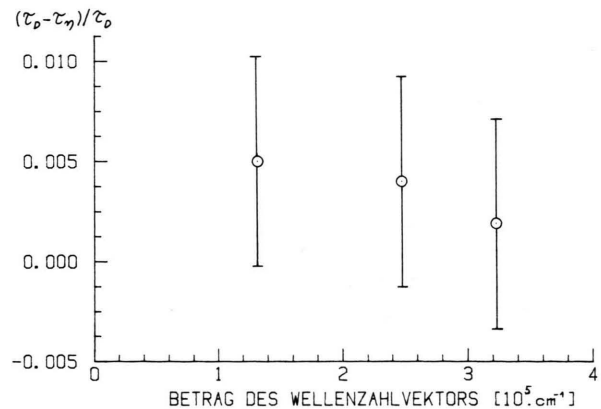


Abb. 15. Relative Differenz der Relaxationszeit von flüssigem Cyclohexan ( $T = 20^\circ\text{C}$ ) als Funktion des Wellenzahlvektors. Analog zur Abb. 14 erfolgten Anpassungen der Theorien MOUETA und TH an die experimentellen Punkte. Im Gegensatz zu Tetrachlorkohlenstoff überdeckt der große experimentelle Fehler eine mögliche Differenz der Relaxationszeiten.



In Benzol wurde ein Spektrum bei  $\theta = 90^\circ$ ,  $k = 2,606 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Eine Auswertung wie vorhin ergab einen Wert für  $(\tau_D - \tau_\eta)/\tau_D = 0,002 \pm 0,003$ . Aufgrund des Fehlers ist hier ebenso eine Differenz Null wahrscheinlich.

### Zusammenfassung

Es konnte analytisch gezeigt werden, daß die Mountain-Theorie MOUXI und die Desai-Kapral-Theorie TH einander entsprechen, wenn man den Einfluß der Diffusion vernachlässigt, was im Dichtebereich molekularer Flüssigkeiten sicher zulässig scheint. Dies konnte weiters durch eine numerisch durchgeführte theoretische Berechnung der spektralen Komponenten eines Tetrachlorkohlenstoff-Brillouin-Spektrums gezeigt werden, wobei die Theorien MOUXI und TH innerhalb der Strichbreite der einzelnen Abbildungen einander entsprachen. Hingegen traten bei der Rayleigh-Intensität, der Mountain-Linienintensität, der Mountain-Linienbreite und dem asymmetrischen Anteil der Brillouin-Linienintensität Unterschiede zwischen den Theorien MOUETA und TH bei großen Schallfrequenzen (ab etwa 10 GHz) auf. Bei der Auswertung von experimentellen Brillouin-Spektren von Tetrachlorkohlenstoff mit diesen beiden Theorien konnte bei großen Beträgen des Wellenzahlvektors eine ganz knapp von 0 verschiedene Differenz der Relaxationszeiten erhalten werden. Dies wird auf die unterschiedlich vorhergesagte Rayleigh-Linienintensität der Theorien MOUETA und TH zurückgeführt.

Herrn Professor Dr. Peter Weinzierl, Vorstand des Instituts für Experimentalphysik, Universität Wien, wird für das stete, die Arbeit fördernde Interesse gedankt. Weiters danke ich Herrn Professor Dr. Martin Sedlacek für die zahlreichen Diskussionsbeiträge sowie für die Bereitstellung des Ionenlasers. Mein Dank gilt auch dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, der zum Teil die Kosten für die Durchführung des Experiments übernahm (Projekt Nr. 3984).

### Anhang

Aus den Gleichungen für  $F_{TH}(z)$  und  $G_{TH}(z)$  der TH-Theorie folgt im Grenzfall verschwindender Diffusionskonstante  $D \rightarrow 0$ :

$$F_{TH}(z) = z^3 + z^2(A + B + C) + z(AB + EB + TB + AT + \frac{F(\gamma_t - 1)}{\gamma_t} + ABT + TF(\gamma_t - 1)/\gamma_t, \quad (20)$$

Für (11) gilt:

$$G_{TH}(z) = z^4 + z^3(A + B + C) + z^2(AT + BT + EB + AB + F) + z\left(ABT + FT + \frac{EF}{\gamma_t} + \frac{AF}{\gamma_t}\right) + AFT/\gamma_t, \quad (21)$$

wobei folgende Abkürzungen verwendet werden:

$$A = a k^2, \quad a = \frac{\lambda^*}{Q c_{vt}}, \quad B = b_0 k^2, \quad (22-24)$$

$$C = \frac{c_v}{\tau_R c_{vt}}, \quad E = \frac{c_i}{\tau_R c_{vt}}, \quad F = C_\infty^2 k^2, \quad (25-27)$$

$$T = 1/\tau_R. \quad (28)$$

Für (4) und (5) der MOUXI-Theorie werden nun ebenfalls Abkürzungen verwendet

$$F_{XI}(z) = z^3 + z^2(C + A^*G + B) + z(A^*C + BC + A^*BG + HG(1 - 1/\gamma)) + A^*BC + HC(1 - 1/\gamma); \quad (29)$$

$$G_{XI}(z) = z^4 + z^3(C + A^*G + B) + z^2[A^*C + BC + A^*BG + HG(1 - c_i/c_p)] + z(A^*BC + HC + HA^*G/\gamma) + A^*HC/\gamma, \quad (30)$$

wobei

$$A^* = a^* k^2, \quad (31)$$

$$G = c_v/c_{vt}, \quad (32)$$

$$H = C_0^2 k^2. \quad (33)$$

Berücksichtigt man nun verschiedene Umformungen:

$$A^*G = \frac{\lambda k^2}{Q c_v} \frac{c_v}{c_{vt}} = \frac{\lambda k^2}{Q c_{vt}} = A, \quad (34)$$

$$A^*C = \frac{\lambda k^2}{Q c_v} \frac{c_v}{\tau_R c_{vt}} = AT, \quad (35)$$

$$BE + BT = B\left(\frac{c_i}{\tau_R c_{vt}} + \frac{1}{\tau_R}\right) = B\left(\frac{c_i + c_{vt}}{\tau_R c_{vt}}\right) = BC, \quad (36)$$

so ergibt sich für  $rF_{XI}(z)$  (Gl. (29)):

$$\begin{aligned} F(z)_{XI} &= z^3 + z^2(A+B+C) \\ &+ z(AB+AT+BC+HC)(1-1/\gamma) \\ &+ ABT+HC(1-1/\gamma). \end{aligned} \quad (37)$$

Für  $F_{TH}(z)$  folgt (Gl. (20))

$$\begin{aligned} F_{TH}(z) &= z^3 + z^2(A+B+C) \\ &+ z(AB+BC+AT+F(\gamma_t-1)/\gamma_t) \\ &+ ABT+TF(\gamma_t-1)/\gamma_t. \end{aligned} \quad (38)$$

Weiters gilt unter Beachtung von (39) und [27]

$$\frac{C_\infty^2}{C_0^2} = \frac{(c_p - c_i)}{(c_v - c_i)} \frac{c_v}{c_p} \quad (39)$$

und mit der Abkürzung  $c_{pt} = c_p - c_i$  ist

$$F = C_\infty^2 k^2 = C_0^2 k^2 \frac{c_{pt}}{c_{vt}} \frac{c_v}{c_p} = H \frac{c_{pt}}{c_{vt}} \frac{c_v}{c_p}. \quad (41)$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned} \frac{F(\gamma_t - 1)}{\gamma_t} &= \frac{H c_{pt}}{c_{vt}} \frac{c_v}{c_p} \left( 1 - \frac{c_{vt}}{c_{pt}} \right) \\ &= \frac{H c_v}{c_{vt} c_p} (c_p - c_v) = HG \left( 1 - \frac{1}{\gamma} \right). \end{aligned} \quad (42)$$

Wenn man noch beachtet

$$C = \frac{c_v}{c_{vt} \tau_R} = GT \quad (43)$$

und

$$HC(1-1/\gamma) = HGT(1-1/\gamma) = FT(\gamma_t-1)/\gamma_t \quad (44)$$

so folgt für den Grenzfall  $D \rightarrow 0$

$$F_{TH}(z) = F_{XI}(z).$$

Analog läßt sich die Äquivalenz von  $G_{XI}(z)$  (Gl. (30)) und  $G_{TH}(z)$  (Gl. (21)) zeigen, wenn man noch beachtet, daß

$$HG \left( 1 - \frac{c_i}{c_p} \right) = H \frac{c_v}{c_{vt}} \left( \frac{c_p - c_i}{c_p} \right) = F, \quad (45)$$

$$\begin{aligned} FT + \frac{EF}{\gamma_t} &= F \left( \frac{1}{\tau_R} + \frac{c_i}{\tau_R c_{pt}} \right) = F \left( \frac{c_{pt} + c_i}{\tau_R c_{pt}} \right) \\ &= H \frac{c_v}{c_{vt} \tau_R} = HC, \end{aligned} \quad (46)$$

$$\frac{AF}{\gamma_t} = AH \frac{c_v}{c_p} = \frac{AH}{\gamma}. \quad (47)$$

Mit

$$F/\gamma_t = H/\gamma \quad (48)$$

gilt auch

$$AFT/\gamma_t = AHT/\gamma. \quad (49)$$

Damit ist auch die Äquivalenz von  $G_{TH}(z) = T_{XI}(z)$  für den Grenzfall  $D \rightarrow 0$  gezeigt.

- [1] Leon Brillouin, Am. Phys. Paris **17**, 88 (1922).
- [2] L. Landau u. G. Placzek, Physik. Z. Sowjetunion **5**, 172 (1934).
- [3] L. I. Komarov u. I. Z. Fischer, Soviet. Phys. JETP **16**, 1358 (1963).
- [4] R. Pecora, J. Chem. Phys. **40**, 1604 (1964).
- [5] L. V. Hove, Phys. Rev. **95**, 249 (1954).
- [6] R. D. Mountain, Rev. Mod. Phys. **38**, 205 (1966).
- [7] R. D. Mountain, J. Res. NBS **70 A**, 207 (1966).
- [8] R. Zwanzig, J. Chem. Phys. **43**, 714 (1965).
- [9] R. D. Mountain, J. Res. NBS **72 A**, 95 (1968).
- [10] G. I. Stegeman, W. S. Gornall, V. Volterra u. B. P. Stoicheff, J. Acoust. Soc. Amer. **49**, 979 (1971).
- [11] S. Gewurtz, W. S. Gornall u. B. P. Stoicheff, J. Acoust. Soc. Amer. **49**, 994 (1971).
- [12] R. C. Desai u. R. Kapral, Phys. Rev. A **6**, 2377 (1972).
- [13] W. H. Nichols u. E. F. Carome, J. Chem. Phys. **49**, 1000 (1968).
- [14] E. A. Hara, A. D. May u. H. F. P. Knapp, Can. J. Phys. **49**, 420 (1970).
- [15] Q. H. Lao, P. E. Schoen u. B. Chu, J. Chem. Phys. **64**, 3547 (1976).
- [16] M. Hubert u. A. D. May, Can. J. Phys. **55**, 23 (1977).
- [17] Landolt Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen 5. Teil, Bestandteil a, Springer-Verlag, Berlin 1969.
- [18] Landolt Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Band II, Teil 1, Springer-Verlag, Berlin 1971.
- [19] Landolt Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Neue Serie, Band 5, Molekularakustik, Springer-Verlag, Berlin 1979.
- [20] E. Wilhelm, private Mitteilungen.
- [21] J. Piercy u. M. Rao, J. Acoust. Soc. Amer. **41**, 1063 (1967).
- [22] A. Asenbaum u. M. Müllner, Z. Naturforsch. **36 a**, 461 (1981).
- [23] A. Asenbaum, Adv. in Mol. Int. Rel. Proc., in Druck.
- [24] MIT Wavelength Tables, MIT Press, Cambridge (Mass.) 1969.
- [25] M. H. Grimsditch u. A. K. Ramdas, Phys. Rev. B **11**, 3139 (1974).
- [26] A. Asenbaum, App. Opt. **18**, 540 (1979).
- [27] K. Herzfeld u. T. Litovitz, Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves, Academic Press Inc., New York 1959.