

УДК 534.833.53

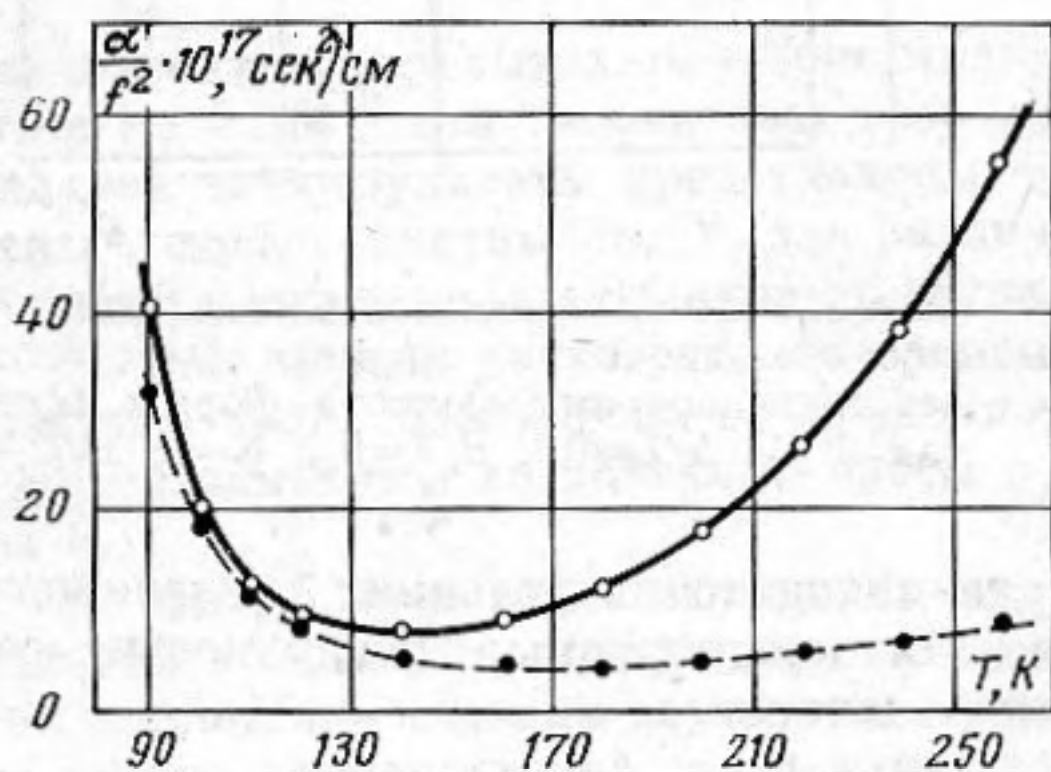
**ВОЗМОЖНОЕ ВЛИЯНИЕ ЛИБРАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ
НА ПОГЛОЩЕНИЕ ЗВУКА В ЖИДКОМ ПРОПИЛЕНЕ**

Б. Г. Дударь, С. А. Михайленко

Импульсным методом на частотах (f) 5—126 Мгц измерены скорость и поглощение (α) звука в жидком пропилене на линии насыщения при 90—260° К. Рассмотрены особенности температурной зависимости α/f^2 , отличающие пропилен от других ожиженных газов и, в частности, наличие большого избыточного поглощения при 180—260° К. При этом показано, что последнее может быть связано с кнезеровским процессом возбуждения — дезактивации внутримолекулярной либрационной моды с характерными временами 10^{-11} — 10^{-12} сек.

Недавно [1, 2] были развиты новые методы оценки вероятностей (W_{01}) переходов с энергиями $\hbar\omega_{01}$ (\hbar — постоянная Планка h , деленная на 2π , ω_{01} — частота), близкими к спектру теплового движения в жидкости, когда представления об изолированных столкновениях неприменимы. Поскольку времена релаксации (τ) в этих случаях могут составлять 10^{-11} — 10^{-12} сек и непосредственно наблюдать дисперсионную область

весьма затруднительно, экспериментальная проверка зависимостей $W_{01}(\omega_{01})$ может быть сделана косвенным образом — по анализу отдельных вкладов в поглощение звука на более низких частотах. Мы провели такую проверку на примере жидкого пропилена, в молекуле которого имеет место низкоэнергетический переход $\nu_{01} = \omega_{01}/2\pi c = 190 \text{ см}^{-1}$ (c — скорость света), соответствующий возбуждению первого уровня заторможенных крутильных колебаний (либраций) метильной группы [3—5]. Это вещество является подходящим для данной цели объектом также



Температурная зависимость экспериментальной величины α/f^2 (сплошная линия) и классического вклада $(\alpha/f^2)_{cl}$ (пунктир)

по той причине, что при температурах, неблизких к точке плавления по линии насыщения (см. ниже), оно соответствует приближению ленинградско-джонсовских жидкостей, используемому в работах [1, 2], а термодинамические и кинетические свойства его хорошо изучены, что позволяет сделать указанный выше анализ.

Измерения поглощения (α) и скорости (u) звука в жидком пропилене на линии насыщения в интервале температур $90 \leq T \leq 260^\circ \text{ К}$ и частот $5 \leq (f = \omega/2\pi) \leq 126 \text{ Мгц}$ были проведены на импульсном спектрометре, описанном ранее [6, 7]. Погрешность определения α/f^2 была 5—7%, не-

Классические вклады и эффективная объемная вязкость

$T, ^\circ\text{K}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$u, \text{м/сек}$	$C_p, \text{кал/}^\circ\text{К}\cdot\text{моль}$	$\gamma = C_p/C_v$	$\eta_s \cdot 10^3, \text{пз}$	$\kappa \cdot 10^4, \text{кал/}^\circ\text{К}\cdot\text{см}\cdot\text{сек}$	$(\alpha/f^2)\eta_s \cdot 10^{17}, \text{сек}^2/\text{см}$	$(\alpha/f^2)\kappa \cdot 10^{17}, \text{сек}^2/\text{см}$	$(\alpha/f^2)_{\text{кл}} \cdot 10^{17}, \text{сек}^2/\text{см}$	$\tau_v \cdot 10^3, \text{пз}$	η_v/η_s
100	0,758	1988	21,0	1,43	42	35,7	18,6	0,10	18,7	5,9	0,14
120	0,735	1862	20,8	1,52	14,7	34,1	8,3	0,15	8,45	1,8	0,12
140	0,711	1735	20,4	1,59	7,5	31,8	5,5	0,20	5,70	4,5	0,60
160	0,685	1607	19,8	1,62	4,5	30,2	4,4	0,30	4,71	6,12	1,36
180	0,663	1481	19,9	1,64	3,3	29,3	3,4	0,40	3,80	8,97	2,72
200	0,638	1356	20,2	1,66	2,48	28,2	4,6	0,50	5,10	10,5	4,24
220	0,612	1223	21,2	1,68	1,94	27,3	5,2	0,64	5,84	13,7	7,10
240	0,588	1092	22,2	1,71	1,55	26,4	6,2	0,86	7,06	16,0	10,3
260	0,563	963	23,6	1,75	1,26	25,2	7,9	1,28	9,18	18,0	14,4

точность измерения и стабилизации температуры составляли соответственно 0,2 и 0,05° К, чистота исследуемого образца — 99,94% C₃H₆. Экспериментальная зависимость $\frac{\alpha}{f^2}(T)$ дана на фигуре.

риментальная зависимость $\frac{\alpha}{f^2}(T)$ дана на фигуре.

Как видно, эта зависимость оказывается убывающей на довольно большом температурном интервале, что не наблюдалось ранее в исследованных нами сжиженных газах. В пределах указанной выше погрешности $\alpha \sim f^2$ во всей исследованной $T-f$ -области. Величина u также не обнаруживает дисперсии и совпадает с данными интерферометрических измерений [8]. На основе данных работы [9] по плотности (ρ), теплоемкостям (C_p и C_v), сдвиговой вязкости (η_s) и теплопроводности (κ) был рассчитан классический вклад $(\alpha/f^2)_{\text{кл}}$ (табл. 1). Легко видеть, что в области $T \leq 140^\circ\text{K}$ эта величина близка к реальному значению α/f^2 и уменьшение последнего с T определяется, таким образом, в основном поведением η_s . Объемная вязкость в этой области температур примерно на полпорядка меньше η_s и изменяется симбатно с последней. Поскольку здесь еще не проявляется внутримолекулярный вклад, а для системы бесструктурных частиц модули G_∞ и $K_\infty - K_0$ в выражениях $\eta_s = \tau_s G_\infty$ и $\eta_v = \tau_v (K_\infty - K_0)$ примерно одного порядка, то время релаксации объемной вязкости τ_v оказывается в несколько раз меньше τ_s . Этот результат, свидетельствующий о замедленном затухании координатно-зависящих частей автокоррелятора потока импульса [10], также является новым в группе изученных сжиженных газов и сближает пропилен с «высокотемпературными» жидкостями с сильным межмолекулярным взаимодействием. Последнее носит, по-видимому, нецентральный характер, и угловая добавка вносит заметный вклад в рассматриваемую низкотемпературную область.

Начиная со 130–140° К, величина α/f^2 возрастает с T , в то время как $(\alpha/f^2)_{\text{кл}}$ продолжает уменьшаться вплоть до 180° К. Эффективная η_v при этой температуре составляет $2,5\eta_s$, что не может быть объяснено без учета кнезеровских вкладов. Действительно, если рассчитать высокочастотную вязкость $\eta_v^{(B)}$, связанную с релаксацией к равновесному распределению только по внешним степеням свободы, по обычной процедуре для систем с трансляционным и трансляционно-вращательным движением [10, 11], то эта величина в диапазоне 180–260° К будет составлять только (0,5–1,1) η_s (см. табл. 2). Поскольку флуктуационными вкладами здесь можно пренебречь (критическая температура пропилена $T_k = 365^\circ\text{K}$), то оставшаяся часть η_v должна быть, видимо, связана с возбуждением внутримолекулярных степеней свободы и роль этого механизма быстро возрастает с увеличением T . Оценить характерную частоту f_p этого процесса можно

в приближении одного времени релаксации

$$(1) \quad \frac{\alpha}{f^2} = \frac{A}{1 + (f/f_p)^2} + B,$$

если в качестве «высокочастотного предела» взять

$$B = (\alpha/f^2)_{\text{кл}} + (\alpha/f^2) \eta_v^{(B)} = (\alpha/f^2)_{\text{кл}} + 2\pi^2 \eta_v^{(B)} / \rho u^3$$

и учесть $f \ll f_p$, так что $A = (\alpha/f^2) - B$ и релаксационная сила $r = Au f_p / \pi$. С другой стороны, величина r может быть получена из релаксирующей части теплоемкости C_k по соотношению

$$(2) \quad r = (\gamma - 1) \frac{C_k}{C_p - C_k}$$

(где $\gamma = C_p / C_v$). При расчете C_k по формуле Планка — Эйнштейна

$$(3) \quad C_k = R \sum_i \left(\frac{\hbar \omega_i}{kT} \right)^2 \frac{\exp(\hbar \omega_i / kT)}{[\exp(\hbar \omega_i / kT) - 1]^2}$$

(R — газовая постоянная, i — индекс моды) наряду с частотой 190 см^{-1} учитывались также реально наблюдаемые в оптических спектрах моды

Таблица 2

Параметры предполагаемой релаксации

$T, \text{ }^\circ\text{K}$	$\eta_v^{(B)} / \eta_s$	$\eta_v^{(B)} \cdot 10^3,$ нз	$\left(\frac{\alpha}{f^2}\right) \eta_v^{(B)} \cdot 10^{17},$ $\text{сек}^2/\text{см}$	$A \cdot 10^{17},$ $\text{сек}^2/\text{см}$	$\frac{C_k,}{\text{кал}}$ $^\circ\text{K} \cdot \text{моль}$	r	$\tau_k \cdot 10^{11},$ сек
180	0,51	1,65	1,50	6,7	2,86	0,107	0,5
200	0,60	1,49	1,84	11,0	3,18	1,123	0,6
220	0,76	1,45	2,54	17,6	3,44	0,131	0,8
240	0,92	1,42	3,61	27,3	3,75	0,144	1,0
260	1,10	1,40	5,49	39,3	3,98	0,152	1,2

430 и 580 см^{-1} , суммарный вклад которых меньше либрационного. Учет следующей по частоте моды (920 см^{-1}) практически не меняет результата. В табл. 2 представлены вычисленные значения $(\alpha/f^2) \eta_v^{(B)}$, $A = (\alpha/f^2) - B$, C_k , r и $\tau_k = (2\pi f_p)^{-1} = uA / 2\pi^2 r$.

Оценка теоретических значений $\tau_k = \{W_{01} [\exp(\hbar \omega_{01} / kT) - 1]\}^{-1}$ делалась в предположении применимости к C_3H_6 вида спектра тепловых движений, принятого в работе [1], так что значения интегралов I_n в формуле (23) работы [1] были одинаковы для одних и тех же ω_{01} / ω_m (ω_m — максимальная частота спектра определялась по формуле (19) работы [1]). При расчете численных коэффициентов перед интегралами под знаком Σ и множителя перед Σ в формуле (23) учитывалось, что в одинаковых соответственных состояниях относительные величины типа $(\delta v / v)$, $(kT / R^2 \rho u^2)$ и т. п., а также $z(r_0 / R)$ должны быть примерно одинаковы для всех леннард-джонсовских жидкостей (обозначения r_0 , R , $\delta v / v$, z и т. д. по работе [1]). Различие других величин (приведенных масс μ , энергетических параметров ϵ) приводит к тому, что при одинаковых величинах ω_{01} / ω_m вероятность перехода W_{01} у C_3H_6 составляет примерно 0,4 от значений W_{01} , вычисленных в работе [1] для бензола при 300°K . Соответственным состоянием для пропилена должна быть по линии насыщения температура

$T \approx 300 (T_k^{\text{C}_3\text{H}_6} / T_k^{\text{C}_6\text{H}_6}) \approx 300 (365 / 563) \approx 195^\circ \text{K}$, для которой и делались сопоставления. При данной T величина $\omega_{01} / \omega_m \approx 1,9$, что приводит к $W_k^{\text{C}_3\text{H}_6} \approx 0,8 \cdot 10^{11} \text{ сек}^{-1}$ и к величине τ_k по (1) порядка $0,4 \cdot 10^{-11} \text{ сек}$. Эта

величина находится в качественном согласии с $\tau_k = 0,6 \cdot 10^{-11}$ сек при $T = 200^\circ \text{K}$ (см. табл. 2). Количественное совпадение, по-видимому, является случайным.

В работе [2] была установлена связь между W_{01} и спектральной плотностью автокоррелятора средней силы $\langle F(0)F(t) \rangle_{\omega_{01}}$, оцениваемого на частотах выше дебаевской методами молекулярной динамики для модели жидкого аргона при $T = 95^\circ \text{K}$ и плотности, соответствующей кривой насыщения. Поскольку для пропилена параметры потенциала Леннарда-Джонса (6-12) составляют $\epsilon \approx 4,13 \cdot 10^{-16}$ эрг и $\sigma \approx 4,65 \text{ \AA}$ [12, 13], то $\omega_{01}/\omega_m = \omega_{01}/\sqrt{\epsilon/m\sigma^2} \approx 66$ и этому отвечает значение функции $\langle F^2 \rangle \frac{\sigma^2 \omega_0}{\epsilon^2} \approx 0,5$

для всех леннард-джонсовских жидкостей в данном соответственном состоянии. Для пропилена оно в данном случае соответствует 230°K по линии насыщения, а значение $\langle F^2 \rangle \approx 0,7 \cdot 10^{-24}$ ед. CGS. Отсюда по формуле (4) работы [2] получим значение $W_{01} \approx 7,3 \cdot 10^{11} \text{ сек}^{-1}$ и значение $\tau_k \approx 0,1 \cdot 10^{-11} \text{ сек}$, что только на порядок меньше оценок, приведенных в табл. 2. Таким образом, можно говорить о качественном согласии и этого метода оценки с предыдущими, и этот факт, с другой стороны, подтверждает предположение о том, что значительная часть поглощения звука в жидком пропилене связана с либрационным движением метильной группы.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Романов, В. А. Соловьев. О вероятностях колебательных переходов и кнезеровском поглощении звука в конденсированной фазе. Акуст. ж., 1975, 21, 2, 250—259.
2. Е. Б. Петрунина, В. П. Романов, В. А. Соловьев. К вопросу о вычислении кнезеровского времени релаксации в жидкости из модели бинарных столкновений. Акуст. ж., 1975, 21, 5, 782—788.
3. E. Hirota. Microwave spectrum of propylene. II Potential function for the internal rotation of the methyl group. J. Chem. Phys., 1966, 45, 6, 1984—1990.
4. K. D. Möller, A. R. De Meo, D. R. Smith, L. H. London. Far-infrared torsional libration spectra of one, two and three—(CH₃)—top molecules. J. Chem. Phys., 1967, 47, 8, 2609—2616.
5. Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Б. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. М., «Наука», 1970.
6. Б. Г. Дударь, С. А. Михайленко, А. Е. Бутко. Установка для ультразвуковых измерений в жидкостях от азотных до комнатных температур. Сб. Физика низких температур. Харьков, Изд-во Физ-техн. ин-та низких температур АН УССР, 1972, вып. 20, 71—76.
7. Ю. П. Благой, Б. Г. Дударь, С. А. Михайленко. Избыточное поглощение ультразвука в классических одноатомных жидкостях. Акуст. ж., 1973, 19, 3, 444—446.
8. Ю. П. Благой, А. Е. Бутко, С. А. Михайленко, В. В. Якуба. Скорость звука в жидких пропилене, четырехфтористом углероде и аммиаке. Ж. физ. химии, 1968, 42, 5, 1075—1078.
9. Термодинамические и транспортные свойства этилена и пропилена. М., Изд-во стандартов, 1971.
10. С. А. Михайленко, Б. Г. Дударь, В. А. Шмидт. Объемная вязкость и времена релаксации одноатомных классических жидкостей. Физ. низких температур, 1975, 1, 2, 224—237.
11. Б. Г. Дударь, С. А. Михайленко. Поглощение звука, объемная вязкость и времена релаксации в жидких азоте и кислороде. Акуст. ж., 1976, 22, 4, 517—525.
12. Н. Б. Варгафтик. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., «Наука», 1972.
13. Р. Рид, Т. Шервуд. Свойства газов и жидкостей. М., Гос. научно-техн. изд-во нефтяной и горнотопливной литературы, 1971.

Физико-технический
институт низких температур
Академии наук УССР

Поступила
26 января 1976 г.