АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XXVI 1980 Вып. 6

УДК 534.833.53

АКУСТИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ЖИДКИХ СМЕСЯХ МЕТАН—ТЕТРАФТОРМЕТАН

Б. Г. Дударь, С. А. Михайленко

Измерено поглощение звука на частотах 36 МГц$\leqslant f\leqslant$96 МГц в жидких смесях CH_4—CF_4 в широком интервале концентраций x при температурах 100 К$\leqslant T\leqslant$120 К. Обнаружен релаксационный процесс, обусловленный наличием внутримолекулярных колебательных степеней свободы в молекуле CF_4, и изучены его характеристики в зависимости от T, x. Установлен рост частот релаксации с температурой и с концентрацией метана, что качественно объясняется теорией, учитывающей связь вероятности колебательных переходов со спектральной интенсивностью автокорреляционной функции действующих на молекулу CF_4 со стороны частиц ближнего окружения сил.

Исследование колебательной релаксации в жидких CH_4 и CF_4 [1] показало, что в интервале температур 100К$\leqslant T\leqslant$170К релаксационные частоты f_p у CH_4 лежат гораздо выше, чем у CF_4, хотя величины энергий $\hbar\omega_{01}$, характеризующие возбуждение — дезактивацию внутримолекулярных колебательных степеней свободы, у CF_4 много ниже и соответственно вероятность переходов W_{01} много выше. В рамках «газовой» модели независимых бинарных столкновений этот факт оставался непонятным, поскольку меньшие для CH_4 значения вероятностей переходов W_{01} в соотношении

$$f_p=\frac{W_{01}}{2\pi}\left(e^{\hbar\omega_{01}/k_БT}-1\right)\simeq\frac{W_{01}}{2\pi}e^{\hbar\omega_{01}/k_БT} \tag{1}$$

($k_Б$ — постоянная Больцмана, T — температура) не компенсировались большей величиной экспоненциального множителя. Для газовой фазы по формуле (1) получались значения $f_p^{CH_4}\simeq0{,}4\cdot10^6$ Гц и $f_p^{CF_4}\simeq2\cdot10^6$ Гц, что было близко к опытным данным [2—6]. Для объяснения значений f_p, наблюдаемых в жидкой фазе (например, при 150К на линии насыщения $f_p^{CH_4}=56$ МГц, $f_p^{CF_4}=18$ МГц), в [1] делались предположения о возможном влиянии различного характера вращательного движения в этих жидкостях. Полагалось, в частности, это заторможенное вращение у молекул CF_4 может уменьшить долю переходов, идущих по трансляционно-вращательно-колебательному механизму, по сравнению с CH_4, где имеет место свободное вращение. На этой же основе качественно объяснялась и различная температурная зависимость f_p в этих жидкостях на линии насыщения.

После появления теоретических работ [7, 8], в которых корреляция межмолекулярных взаимодействий, приводящих к изменению внутримолекулярных колебательных состояний, учитывалась в явном виде через зависимость W_{01} от спектральной интенсивности автокорреляционной функции (АКФ) средней векторной силы $\langle F^2\rangle_\omega$, мы снова в работе [9] вернулись к теоретическим оценкам f_p для жидкого CH_4 и его смесей с жидким Ar. Было получено достаточно хорошее согласие с экспериментом как по абсолютной величине f_p, так и по ее зависимости от температуры T и со-

става смеси, т. е. концентрации x. Однако вопрос о роли вращательных степеней свободы и ее различии для CH_4 и CF_4 продолжал оставаться неясным. В связи с этим интересно было провести экспериментальное исследование акустической релаксации в жидких смесях CH_4 — CF_4.

Измерения коэффициента поглощения звука α проводились импульсным методом переменного расстояния в диапазоне частот f 36—96 МГц. Измерительная аппаратура и методика описаны в работе [10]. Чтобы избежать осложнений, связанных с расшифровкой дисперсионных кривых $\alpha(f)$ при наличии двух близких по частоте релаксационных процессов, мы выбрали для исследований область $100K \leqslant T \leqslant 120K$, где значения f_p для индивидуальных компонентов различаются в 20—30 раз. Поскольку в этом

Таблица 1

T, К	$(\alpha/f^2)\cdot 10^{17}$, с²/см						A	B	f_p, МГц
	f, МГц						×10¹⁷, с²/см		
	x	36	56	66	76	96			
100	0,00	234	140	105	90	6,7	–	–	10
	0,12	295	220	210	175	145	300	60	64
	0,22	175	150	140	135	128	130	53	105
	0,29	138	120	115	110	105	–	–	–
	0,37	98	83	81	79	74	60	38	120
	0,57	56	51	49	48,2	44,5	–	–	–
	0,82	20,5	20,2	20	19,8	19,6	4,5	16	180
	1,00	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	–	–	(>300)
110	0,00	590	295	188	153	102	–	–	12
	0,12	360	300	250	230	205	350	54	80
	0,22	220	200	180	172	160	178	49	120
	0,29	185	160	152	150	130	–	–	–
	0,37	125	110	105	103	95	89	38	132
	0,57	64	60	54	52	50	35	27	150
	0,82	31	29	28	27	25	13	17	175
	1,00	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	–	–	(>250)
120	0,00	850	494	317	250	145	–	–	14
	0,12	470	380	350	340	270	450	50	100
	0,22	285	260	235	220	200	245	46	128
	0,29	206	194	180	170	150	–	–	–
	0,37	153	145	140	130	125	118	38	156
	0,57	77	73	70	65	62	48	28	165
	0,82	47	44	43	41	38	28	18	175
	1,00	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	–	–	(>200)

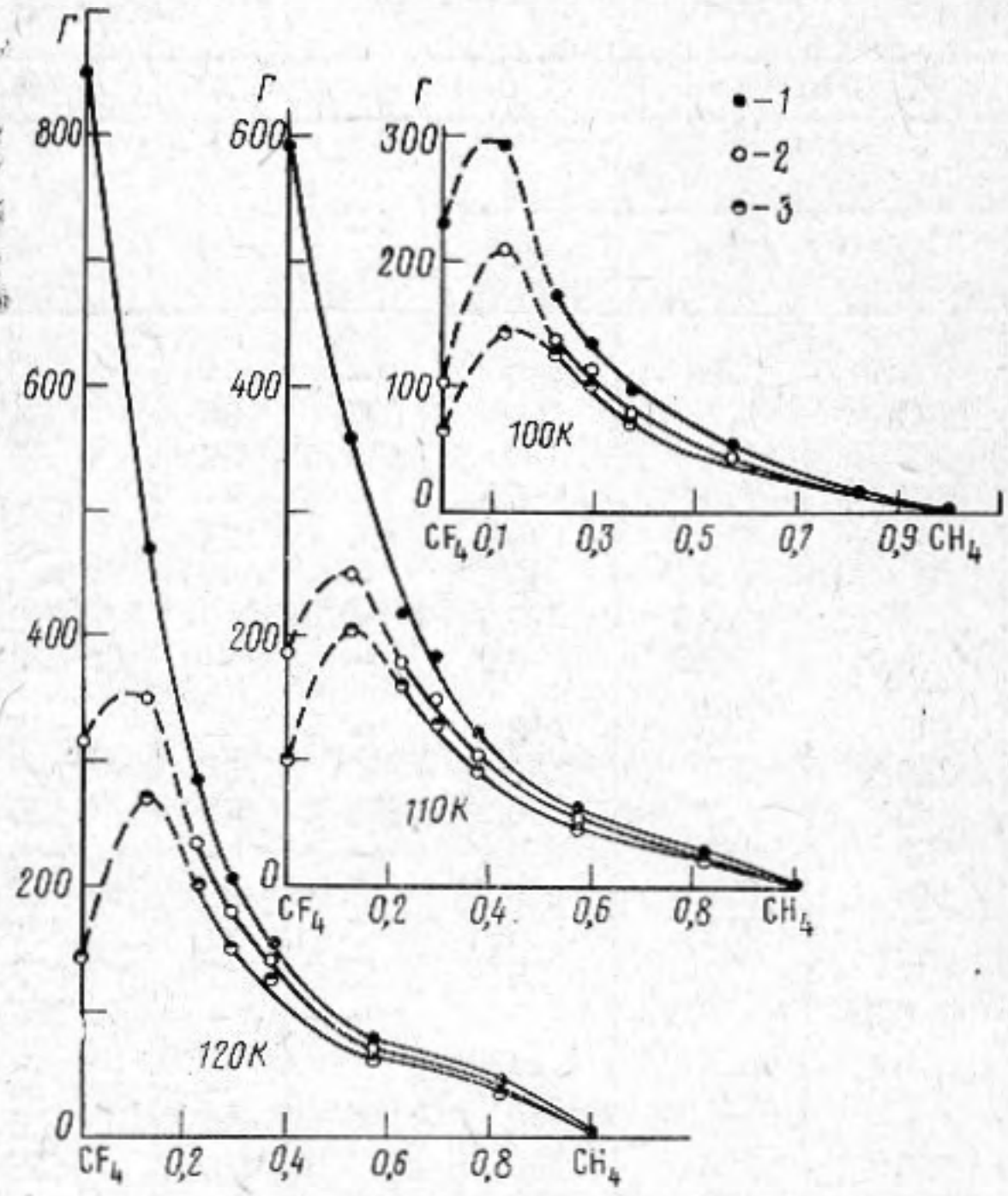
интервале температур значения кнезеровских вкладов для чистого CH_4 были в сотни раз меньше, чем для CF_4, то метан мог рассматриваться как «инертный» растворитель. По этой же причине в данном исследовании не проводилась и обработка результатов для состава $x_{CH_4}=0{,}57$ при 100К, где заметный вклад в поглощение звука должны давать критические флуктуации концентрации в связи с близостью этого состояния к верхней критической температуре расслаивания рассматриваемой смеси на две жидкие фазы.

Первоначальные измерения проводились в смесях с молярной концентрацией метана $x=0{,}22$; 0,37; 0,57; 0,82, а после обнаружения максимума зависимости $(\alpha/f^2)(x)_{Tf}$ на высоких частотах были дополнительно исследованы смеси с $x=0{,}12$ и 0,29. Анализ состава смеси, а также чистоты исходных образцов проводился с помощью хроматографа ХЛ-4 с погрешностью $\pm 0{,}0002$. Чистота CH_4 составляла 0,99987, CF_4 — 0,99970. Погрешность измерения α определялась в основном случайной ошибкой и была в пределах 4—5% с доверительной вероятностью 95% по критерию Стьюдента при выборке из шести — восьми измерений в каждой экспериментальной точке. Абсолютная погрешность измерения T стандартным платиновым

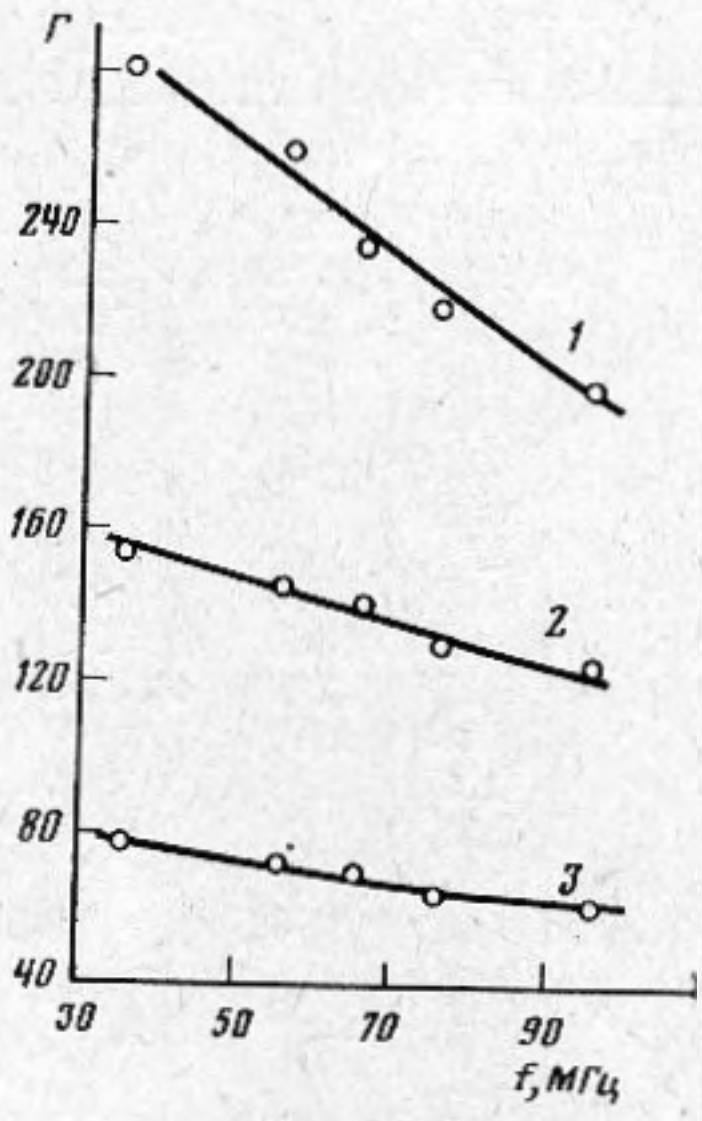
термометром сопротивления составляла 0,02K, точность термостатирования была в пределах 0,03K.

Полученные результаты представлены в табл. 1. На фиг. 1 приведены кривые концентрационной зависимости $\Gamma \equiv (\alpha/f^2)$ для частот 36, 66, 96 МГц и температур 100, 110, 120K. Хорошо видно, что акустическая релаксация имеет место для всех исследованных составов при всех температурах. На фиг. 2 показаны типичные релаксационные кривые $\Gamma(f)_{x,T}$ для x=0,22; 0,37; 0,57 и T=120K.

Наличие максимумов на кривых зависимости α/f^2 от состава при малых x свидетельствует о том, что в смесях релаксационная частота f_p снижается с увеличением содержания CF_4 до значений, лежащих в исследованном



Фиг. 1. Концентрационная зависимость $\Gamma \equiv (\alpha/f^2)$ для частот: *1* – 36 МГц, *2* – 66, *3* – 96 МГц при температурах 100, 110 и 120 К



Фиг. 2. Зависимость $\Gamma \equiv (\alpha/f^2)$ от частоты для концентраций: *1* – 0,22; *2* – 0,37, *3* – 0,57 при T=120 К

частотном диапазоне, причем связанная с этим дисперсия величины α/f^2 превосходит рост этой величины, обусловленной увеличением содержания сильно поглощающего CF_4. С повышением температуры частота, выше которой наблюдается максимум, сдвигается в более высокочастотную область, что согласуется с температурным ростом f_p в чистом CF_4. С другой стороны, при повышении частоты само положение максимума, по-видимому, сдвигается в сторону больших разбавлений метаном.

Для определения f_p по формуле, применимой для процесса с одним временем релаксации:

$$(2) \qquad \frac{\alpha}{f^2} = B(x,T) + \frac{A(x,T)}{1+[f/f_p(x,T)]},$$

необходимо независимым способом определить значение «высокочастотного предела»:

$$(3) \qquad B(x,T) = \left(\frac{\alpha}{f^2}\right)_{\text{кл}} + \left(\frac{\alpha}{f^2}\right)_{\eta_v^B} + \left(\frac{\alpha}{f^2}\right)_D.$$

Для определения суммы первых двух членов формулы (3)

$$(4)\qquad \left(\frac{\alpha}{f^2}\right)_{\text{кл}} + \left(\frac{\alpha}{f^2}\right)_{\eta_v^B} = \frac{2\pi^2}{\rho c^3}\left[\frac{4}{3}\eta_s + \frac{\gamma-1}{C_p}\varkappa + \eta_v^B\right]$$

(ρ — плотность, c — скорость звука, дисперсией которой в исследованном диапазоне T, f, согласно [1], можно пренебречь, C_p — изобарная теплоемкость, $\gamma = C_p/C_v$ — отношение C_p к изохорной теплоемкости C_v, $\varkappa$ — теплопроводность, η_s — сдвиговая вязкость, η_v^B — «высокочастотная» часть объемной вязкости, связанная с быстрыми релаксационными процессами) использовались как характеристики термодинамических свойств этой смеси [11], так и вариант метода «двухжидкостной» модели [9, 12], позволяющей оценить свойства смеси на основе данных о свойствах чистых компонентов.

Диффузионный вклад в $B(x, T) - (\alpha/f^2)_D$ — оценивался по соотношениям, предлагаемым в [13—15], с использованием значений коэффициентов взаимодиффузии $D \simeq (4 \div 10) \cdot 10^{-6}$ см^2/с для смеси этих компонентов [16], и оказался малым.

Полученные результаты расчетов $B(x, T)$ по формуле (3), A и f_p по формуле (2) также приведены в табл. 1. Видно, что как у чистого CF_4, так и у растворов наблюдаются следующие экспериментальные закономерности: значение f_p лежит ниже, чем $f_p^{CH_4}$ в исследованном интервале T; величина f_p хоть и незначительно, но растет с температурой по крайней мере до концентраций $x < 0{,}82$, что противоречит поведению f_p, наблюдаемому в чистом CH_4 и его растворах с Ar [9]; во всем исследованном интервале температур f_p растет по мере разбавления системы метаном, и особенно резко — при малых добавках CH_4 (до 20%) к чистому CF_4, что также противоположно эффекту, наблюдаемому в системе CH_4 — Ar при разбавлении ее аргоном. Именно эти экспериментальные факты мы и обсудим ниже.

Согласно [7],

$$(5)\qquad W_{01} = \frac{2\pi}{3\hbar^2} x_{01}^2 \langle F^2 \rangle_{\omega_{01}},$$

где h — постоянная Планка, $x_{01}^2 = 3h/4\pi m\omega_{01}$ — матричный элемент перехода, $\hbar = h/2\pi$, m — масса молекулы. В этой же работе для леннард-джонсовской жидкости в состоянии, соответствующем состоянию жидкого Ar на линии насыщения при 95K, методом молекулярной динамики были рассчитаны приведенные значения

$$(6)\qquad \langle \tilde{F}^2 \rangle_{\tilde{\omega}} = \langle F^2 \rangle_{\tilde{\omega}} \frac{\omega_0}{\varepsilon^2/\sigma^2}$$

как функции приведенной частоты

$$(7)\qquad \tilde{\omega} = \omega_{01}/\omega_0 = \omega_{01} \Big/ \left(\frac{\varepsilon/\sigma^2}{m}\right)^{1/2}$$

(здесь ε, σ — параметры потенциала Леннард-Джонса). Для низшей внутримолекулярной колебательной моды чистого метана с $\nu = 1301$ см$^{-1}$ ($\omega_{01} = 24{,}5 \cdot 10^{13}$ с$^{-1}$) в [9] по формуле (7) было найдено значение $\tilde{\omega} = 345$. Найти значение $\langle \tilde{F}^2 \rangle$ для этой частоты можно было по приближенной интерполяционной формуле

$$(8)\qquad \langle \tilde{F}^2 \rangle_{\tilde{\omega}} \simeq \langle \tilde{F}^2 \rangle_{\tilde{\omega}_1} \exp\left[-a(\tilde{\omega}_2 - \tilde{\omega}_1)\right],$$

считая, что для CH_4 можно использовать вид спектра леннард-джонсовской жидкости (соответственным состоянием для CH_4 будет 118K на линии насыщения). Беря, согласно [7], значение $a \simeq 0{,}080 \pm 0{,}003$ и «привя-

зываясь» к значению $\langle F^2\rangle_{100}\simeq 5\cdot 10^{-2}$, получим по формуле (6) $\langle F^2\rangle_{345}\simeq$ $\simeq 1{,}4\cdot 10^{-34}$ ед. CGSE, что, согласно (5) и (1), приводит к величине $f_p\simeq$ $\simeq 200$ МГц [9] и удовлетворительно совпадает с экспериментальными оценками ($f_p\geqslant 210$ МГц).

Если теперь аналогичный расчет проделать для молекулярных параметров чистого CF_4 ($\varepsilon=16{,}5\cdot 10^{-15}$ эрг, $\sigma=4{,}7\cdot 10^{-8}$ см, $m=14{,}6\cdot 10^{-23}$ г), считая, что и для него сохраняется та же форма спектра, то получим для его низшей внутримолекулярной колебательной моды $\nu=435$ см$^{-1}$ ($\omega_{01}\simeq$ $\simeq 8{,}2\cdot 10^{13}$ с$^{-1}$) в состоянии 121,5K на линии насыщения значение релаксационной частоты $f_p\simeq 10$ кГц.

Таблица 2

x	$\omega_0(x)\cdot 10^{-11}$, Гц	$\bar{\omega}$	a	$\langle F_2\rangle_{\tilde{\omega}}$	$\langle F^2\rangle_{\tilde{\omega}}$, (г^2 см^2 с$^{-3}$)	$f_{\text{теор}}^{\text{I}}$ МГц	$f_{\text{теор}}^{\text{II}}$ МГц	$f_{\text{эксп}}$ МГц
0,00	2,56	320	0,047	$2{,}5\cdot 10^{-6}$	$19{,}6\cdot 10^{-31}$	14	14	14
0,12	2,87	286	0,050	$5{,}7\cdot 10^{-6}$	$4{,}5\cdot 10^{-30}$	31	41	100
0,22	3,12	264	0,053	$8{,}7\cdot 10^{-6}$	$6{,}8\cdot 10^{-30}$	47	80	128
0,29	3,30	250	0,055	$1{,}25\cdot 10^{-5}$	$9{,}65\cdot 10^{-30}$	66	147	145
0,37	3,50	235	0,058	$2\cdot 10^{-5}$	$15\cdot 10^{-30}$	103	203	156
0,57	4,03	204	0,066	$5{,}75\cdot 10^{-5}$	$4{,}1\cdot 10^{-29}$	144	710	165
0,82	4,66	177	0,074	$1{,}41\cdot 10^{-4}$	$8{,}5\cdot 10^{-29}$	550	2140	175

Этот результат интересен в двух отношениях. Во-первых, он показывает, что учет корреляции «активных столкновений» в жидком состоянии дает качественно верное соотношение между f_p у CH_4 и CF_4, а именно $f_p^{CH_4}\gg f_p^{CF_4}$, несмотря на то что энергия внутримолекулярных переходов ниже у CF_4. Таким образом, сразу объясняется факт, который не мог быть объяснен газовой моделью без привлечения дополнительных предположений. Во-вторых, из полученных результатов следует, что расчетные значения f_p на три порядка ниже экспериментальных и это скорее всего свидетельствует о неадекватности принятой формы спектра в случае CF_4.

Оказалось, что в рамках соотношений (1), (5) $-$(8) можно получить для CF_4 при 120K значение $f_p\simeq 10\div 15$ МГц, приняв в (8) величину $a\simeq 0{,}05$, т. е. предположив более пологое убывание функции $\langle F^2\rangle_{\tilde{\omega}}(\tilde{\omega})$ у CF_4 по сравненю с CH_4. Такое изменение формы спектра может быть, по-видимому, связано с наличием сильных ориентационных взаимодействий, обусловливающих заторможенное вращение молекул в жидкой фазе CF_4 в исследованном интервале температур [17]. Действительно, в таком случае наряду с АКФ средней силы следует учитывать и АКФ пары сил, ответственных за так называемые вращательные коэффициенты трения [18] и имеющих высокую спектральную интенсивность в областях, соответствующих частотам либраций.

На основе этих соображений можно объяснить и зависимость f_p от состава смеси. Согласно [9], для этого следует произвести «перенормировку» масштаба «опорной» величины:

$$\langle F^2\rangle_{\tilde{\omega}=100}=\langle F^2\rangle_{\tilde{\omega}=100}\left(x_1\frac{\varepsilon_1}{\sigma_1^2\omega_0(1)}+x_2\frac{\varepsilon_{12}^2}{\sigma_{12}^2\omega_0(x)}\right), \tag{9}$$

где $\varepsilon_{12}=(\varepsilon_1\varepsilon_2)^{1/2}$, $\sigma_{12}={}^1/_2(\sigma_1+\sigma_2)$,

$$\omega_0(x)=x_1\left(\frac{\varepsilon_1}{m_1\sigma_1^2}\right)^{1/2}+x_2\left(\frac{\varepsilon_{12}}{m_{12}\sigma_{12}^2}\right)^{1/2} \tag{10}$$

– для модели коррелированных парных соударений (откуда получим $f_p^{(\text{I})}$) и

$$\omega_0(x)=x_1\left(\frac{\varepsilon_1}{m_1\sigma_1^2}\right)^{1/2}+x_2\left(\frac{\varepsilon_2}{m_{12}\sigma_2^2}\right)^{1/2} \tag{11}$$

— для «многофононной» модели (соответственно получим f_p^{II}). Далее можно сделать простейшее предположение, что по мере замены ближнего окружения молекулы CF_4 от ситуации «CF_4 в CF_4, 121,5K» к ситуации «CF_4 в CH_4, бесконечное разбавление, 118K» параметр a в формуле (8) монотонно меняется от 0,047 до 0,08. Результаты расчетов для изотермы 120K приведены в табл. 2.

Как видно, такой подход качественно правильно передает зависимость f_p от состава, хотя большие количественные различия свидетельствуют о грубости сделанных упрощений и необходимости более строгого теоретического анализа. Этот же вывод относится и к приведенному объяснению температурной зависимости f_p, поскольку, как показывает опыт, в подобных системах может иметь место температурное возрастание вероятности W_{01}, превышающее в соотношении (1) эффект убывания экспоненциального множителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Михайленко С. А., Дударь Б. Г.* Акустическая релаксация в жидких метане и тетрафторметане. Физ. низких температур, 1976, *2*, 93–104.
2. *Cottrell T. L., Matheson A. J.* Transition probability in molecular encounters. Trans. Faraday Soc., 1962, *58*, 480, 2336–2341.
3. *Parker J. G., Swope R. H.* Vibrational relaxation in methaneoxygen mixtures. J. Chem. Phys., 1965, *43*, 12, 4427–4434.
4. *Richards L. W., Sigafoos D. H.* Vibrational relaxation of methane. J. Chem. Phys., 1965 *43*, 2, 492–497.
5. *Herzfeld K. F., Litovitz T. A.* Absorption and dispersion ultrasonic waves. Acad. Press, New York, London, 1959, 257.
6. *Ноздрев В. Ф., Фирсов Г. И.* Сб. Ультразвук и физико-химические свойства вещества. М., Изд-во МОПИ, 1972, вып. 7, 38.
7. *Петрунина Е. Б., Романов В. П., Соловьев В. А.* К вопросу о вычислении кнезеровских времен в жидкости из модели бинарных столкновений. Акуст. ж., 1975, *21*, 5, 782–788.
8. *Петрунина Е. Б., Романов В. П., Соловьев В. А.* О вычислении времени колебательной релаксации в конденсированных системах из спектра низкочастотных движений молекул. Акуст. ж., 1977, *23*, 1, 106–115.
9. *Михайленко С. А., Дударь Б. Г., Деркач В. Н.* Вязкоупругие свойства и акустическая релаксация в жидких смесях метан – аргон. Физ. низких температур, 1978, *4*, 422–435.
10. *Дударь Б. Г., Михайленко С. А., Бутко А. Е.* Установка для ультраакустических измерений в жидкостях от азотных до комнатных температур. Сб. Физика низких температур, Харьков, Физ.-техн. ин-т низких температур, 1972, *20*, 71–76.
11. *Благой Ю. П., Бутко А. Е., Михайленко С. А., Сорокин В. А.* $P-V-T-x$ и ультразвуковые исследования термодинамических свойств растворов ожиженных газов (препринт). Харьков, Физ.-техн. ин-т низких температур, 1975.
12. *Михайленко С. А., Благой Ю. П.* О свойствах растворов жидкостей, близких к леннард-джонсовским. Укр. физ. ж., 1973, *18*, 2, 171–183.
13. *Harding G. O., Wilks J.* The absorption of sound in dilute solution of ^{3}He in liquid hellium II. Proc. Roy. Soc., 1962, *268*, 1334, 424–436.
14. *Романов В. П., Соловьев В. А.* О поглощении звука в растворах. Акуст. ж., 1965, *11*, 1, 84–88.
15. *Шапошников И. Г., Гольдберг З. А.* О поглощении звука в бинарной смеси. Ж. эксп. и теор. физ., 1952, *23*, 4, 425–429.
16. *Благой Ю. П., Сохан В. И., Павличенко Л. А.* Исследование диффузии в растворе вблизи критической точки смещения. Ж. эксп. и теор. физ., 1971, *61*, 1, 6–10.
17. *Fournier R. P., Savoie R., Bessette F., Cabana A.* Vibrational spectre of liquid and crystalline CF_4. J. Chem. Phys., 1968, *49*, 3, 1159–1164.
18. *Вихренко В. С., Ротт Л. А., Немцов В. Б.* Статистическое вычисление времени релаксации анизотропии через параметры межмолекулярного взаимодействия. Оптика и спектроскопия, 1970, *28*, 2, 266–272.

Физико-технический институт
низких температур
Академии наук УССР

Поступила
31 июля 1979 г.