

"ГАЗОПОДОБНОСТЬ" ВРАЩАТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ SF_6 В ЖИДКОСТИ

О.П.Резокутов, М.Г.Гангардт, С.В.Парфенов

В результате анализа данных по ЯМР релаксации показано, что в жидкой SF_6 молекулярный момент количества движения эффективно передается посредством парных соударений.

Выяснение характера теплового движения многоатомных молекул в жидкости и сжатом газе представляет большой интерес для физики конденсированных сред. При анализе теплового движения таких молекул необходимо учитывать не только поступательные степени свободы, но и вращение молекул.

Эффективным методом исследования молекулярных вращательных движений является метод ЯМР релаксации, который при удачном выборе объекта позволяет определять времена корреляции, характеризующие это движение.

Удобными объектами таких исследований являются молекулы, содержащие ядра ^{19}F . Ядра атомов фтора имеют большую константу спин-вращательного взаимодействия, что делает существенным его вклад в скорость спин-решеточной релаксации и позволяет определить важную характеристику теплового движения τ_J — время корреляции момента количества движения молекул [1]. В настоящее время имеется большое количество экспериментальных исследований зависимости времени спин-решеточной релаксации и коэффициента самодиффузии от температуры и плотности для молекул такого типа. В частности, хорошо изучена температурная зависимость T_1 и D для шестифтористой серы SF_6 вдоль кривой сосуществования и вдоль ряда изохор от температуры плавления до $1,3 T_{\text{кр}}$ [1–3]. Изучена также зависимость T_1 от давления и температуры для газообразного SF_6 малой плотности. Из экспериментальных результатов следует, что в SF_6 в паре и сжатом газе T_1 при постоянной температуре пропорционально плотности в интервале $0,04 + 175 A \text{ мга}$.

Доминирующим механизмом ЯМР релаксации в указанном интервале плотностей для SF_6 является спин-вращательное взаимодействие [3, 4]. Время спин-решеточной релаксации для этого механизма определяется соотношением:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\pi l k T}{h^2} C_{\text{эфф}}^2 \tau_J, \quad (1)$$

где l — момент инерции молекулы, $C_{\text{эфф}}$ — эффективная константа спин-вращательного взаимодействия, τ_J — время корреляции момента количества движения молекулы, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана, h — постоянная Планка.

Поэтому τ_J^{-1} пропорционально плотности, и можно предположить, что столкновения, приводящие к изменению момента количества движения молекулы бинарны. Это дает основание использовать соотношение

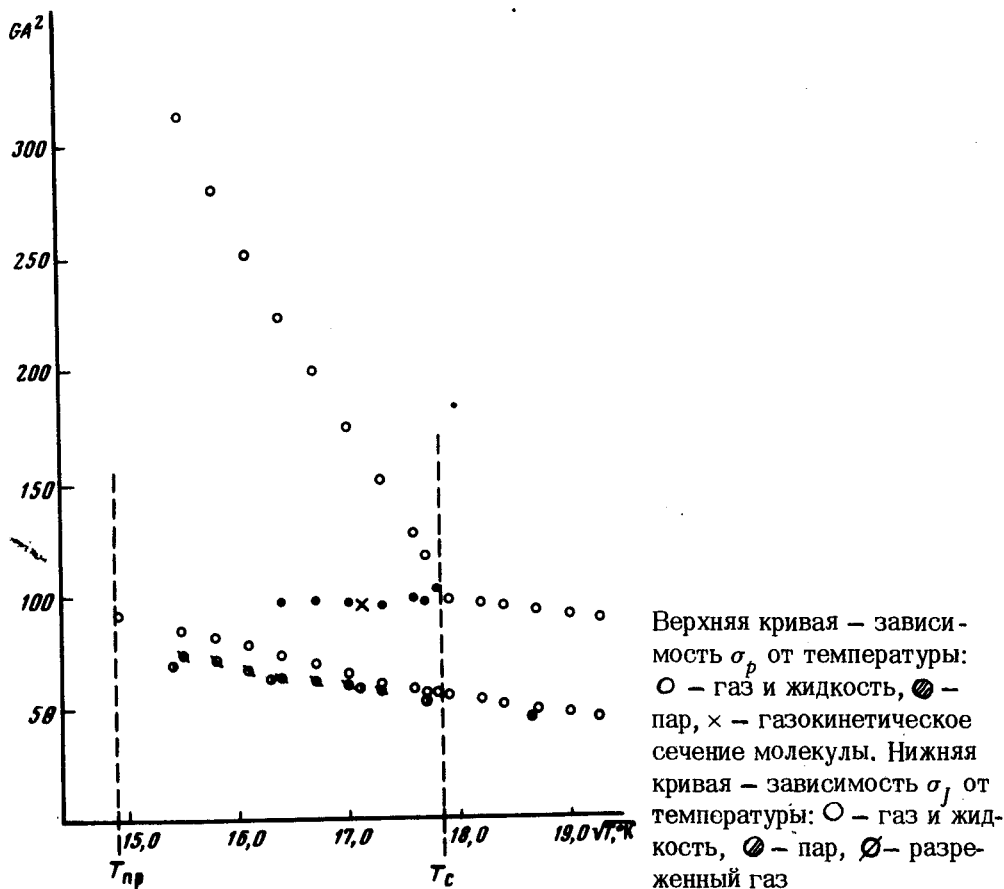
$$\frac{1}{\tau_J} = n \sigma_J \bar{v}, \quad (2)$$

где n — плотность, σ_J — сечение столкновений, приводящих к изменению момента количества движения молекул, а $\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi m}$ — средняя тепловая скорость молекулы, для расчета σ_J . Результат приведен на рисунке. Подобные расчеты для жидкой фазы SF_6 вдоль кривой сосуществования показали, что σ_J в жидкости отличается от аналогичной величины для пара всего на 15%, хотя плотности жидкости и пара отличаются при этом почти в 60 раз. Если предположить, как это обычно делается, что константы спин-вращательного взаимодействия в жидкости и газе мало отличаются, а вклад механизма спин-вращательного взаимодействия в ЯМР релаксацию и в жидкой SF_6 является доминирующим [1, 3]. то можно считать, что момент количества движения молекул в жидкой SF_6 эффективно передается так же, как и в газе, посредством парных соударений, т. е. вращательное движение молекул SF_6 в жидкости "газоподобно".

На рисунке приведены также результаты расчета поперечника сечения молекулярных столкновений, приводящих к изменению импульса. Время корреляции определялось по измеренному значению коэффициента самодиффузии D :

$$\tau_p = \frac{mD}{kT}, \quad (3)$$

а σ_p — по формуле аналогичной (2). В паре и газе это сечение совпало с газокинетическим, а в жидкости оказалось больше его в несколько раз.



В настоящее время готовятся к печати результаты исследований вращательного движения молекул более низкой симметрии (C_{3v}), чем $SF_6(O_h)$.

Авторы благодарны профессору А.И.Бурштейну за обсуждение результатов.

Московский
государственный университет
им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию
12 мая 1974 г.

Литература

- [1] W.R.Hackelman, P.S.Hubbard, J.Chem. Phys., 39, 2688, 1963.
 - [2] О.П.Ревокатов, С.В.Парфенов. Письма в ЖЭТФ, 15, 151, 1972.
 - [3] J.Tison, E.Hunt. J. Chem. Phys., 54, 1526, 1971.
 - [4] J.A.Courtney, R.L.Armstrong. Can. J. Phys., 50, 1252, 1972.
-