Письма в ЖЭТФ, том 10, стр. 535–537 *5 декабря 1969 г.*

ОБ ОДНОМ НОВОМ МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ В СМЕСЯХ ГАЗОВ

И.М.Арефьев

В этой работе излагается новый способ определения коэффициента взаимной диффузии в смесях двух газов по ширине компонент Мандельштама – Бриллюэна (МБ) в спектре теплового рассеяния света в смеси этих газов.

Ширина компонент МБ в смеси, как следует из [1], равна

$$\delta\nu_{\text{МБ}} = \frac{\Gamma q^2}{\pi c}\ \text{см}^{-1},$$

$$\Gamma = \frac{1}{2}\{\Gamma_\eta + \Gamma_\chi + \Gamma_D\} =$$

$$= \frac{1}{2}\left\{\frac{4/3\,\eta + \eta'}{\rho} + \chi\left(\frac{C_P}{C_V} - 1\right) + \frac{D v^2}{\rho^2(\partial\mu/\partial C)_{P,T}} \times\right.$$

$$\left.\times\left[\left(\frac{\partial\rho}{\partial C}\right)_{P,T} + \frac{K_T}{C_P}\left(\frac{\partial\rho}{\partial T}\right)_{PC}\left(\frac{\partial\mu}{\partial C}\right)_{P,T}\right]^2\right\}. \qquad (1)$$

Здесь q – волновой вектор звуковой волны, ответственной за рассеяние, c – скорость света, η и η' – коэффициенты сдвиговой и объемной вязкости соответственно, ρ – плотность, χ и D – коэффициенты температуропроводности и диффузии соответственно, C_P и C_V – теплоемкости при постоянном давлении и объеме соответственно, v – скорость звука, $\mu = (\mu_1/m_1) - (\mu_2/m_2)$, где μ_1, μ_2 и m_1, m_2 – химические потенциалы и массы частиц компонент смеси соответственно, C – концентрация, T – температура, k_T – термодиффузионное отношение.

Выражение (1) недавно получили также Маунтейн и Дойтч [2] в развитой ими теории рассеяния света в бинарных жидких растворах. Случай газовых смесей в [2] не обсуждался.

Оценки показывают, что в жидких и газовых смесях, когда плотности компонент достаточно различаются, член, содержащий k_T, по абсолютной величине мал по сравнению с $(\partial\rho/\partial C)_{P,T}$, и диффузионная добавка в ширину компонент МБ целиком определяется величиной $Dv^2(\partial\rho/\partial C)^2_{P,T}/\rho^2(\partial\mu/\partial C)_{P,T}$. В жидких смесях $\Gamma_\eta, \Gamma_\chi >> \Gamma_D$, в газовых же смесях может быть $\Gamma_D >> \Gamma_\eta, \Gamma_\chi$. В этом последнем случае из ширины компонент МБ можно определить D.

В качестве иллюстрации рассмотрим смесь ксенон – гелий с концентрацией ксенона $C = 0{,}1$ при давлении $P = 50$ *атм*. Расчет по аддитивной схеме дает $\eta \sim 2\cdot 10^{-4}$ *пз*, $\rho \sim 3{,}75\cdot 10^{-2}$ *г·см*$^{-3}$, $\chi \sim 0{,}004$ *см*^{2}*сек*$^{-1}$, $C_P/C_V \sim 1{,}6$, $C_P \sim 4{,}7\cdot 10^7$ *эрг·г*$^{-1}$·*град*$^{-1}$, $v \sim 6\cdot 10^4$ *см·сек*$^{-1}$. Из известного выражения для μ [3] найдем $(\partial\mu/\partial C)_{P,T} = kT[m_1C + m_2(1 - C)]/m_1m_2C(1 - C)$, где k – постоянная Больцмана. При $T \sim 300°$K, $m_1 \sim 220\cdot 10^{-24}$ *г* и $m_2 \sim 6{,}7\cdot 10^{-24}$ *г* $(\partial\mu/\partial C)_{P,T} \sim 8\cdot 10^9$ *эрг*.

Термодиффузионное отношение равно $k_T = aC(1 - C)$, где a – термодиффузионная постоянная. В выбранном случае $a \sim 0{,}4$ [4] и $k_T \sim 36\cdot 10^{-3}$. Полагая $(\partial\rho/\partial T)_{P,C} \sim 10^{-5}$ *г·см*$^{-3}$ *град*$^{-1}$, получим, что содержащий k_T член порядка $6\cdot 10^{-5}$ *г·см*$^{-3}$, что пренебрежимо мало по сравнению с $(\partial\rho/\partial C)_{P,T} = (\rho_1 - \rho_2) \sim 28\cdot 10^{-2}$ *г·см*$^{-3}$.

Принимая $D \sim 1/P$, получим [5] $D \sim 0{,}014$ *см*^{2}*сек*$^{-1}$. Пологая $\eta' = 0$ [6], окончательно получим $\Gamma_\eta \sim 7\cdot 10^{-3}$, $\Gamma_\chi \sim 2{,}4\cdot 10^{-3}$ и $\Gamma_D \sim 3{,}5\cdot 10^{-1}$ *см*^{2}*сек*$^{-1}$. При $q \sim 10^5$ *см*$^{-1}$ (частота возбуждающего света $\nu = 1/\lambda \sim 16\cdot 10^3$ *см*$^{-1}$, угол рассеяния $\theta \sim 90°$) обусловленные вязкостью, температуропроводностью и диффузией вклады в ширину компонент МБ соответственно равны $\sim 4\cdot 10^{-4}$ *см*$^{-1}$; $1{,}5\cdot 10^{-4}$ *см*$^{-1}$ и $2\cdot 10^{-2}$ *см*$^{-1}$.

Роусон и др. [7] получили спектр МБ в ряде чистых газов при $P \sim 100$ *атм*. При $\theta = 90°$, $\lambda = 6328$ Å и ширине аппаратной функции $\sim 0{,}02$ *см*$^{-1}$ эти авторы не смогли измерить ширину компонент МБ. Это означает, что $\delta\nu_{МБ}(\eta, \chi) < 0{,}002$ *см*$^{-1}$, что находится в соответствии с проведенным здесь расчетом.

Таким образом, в рассмотренном случае $\delta\nu_{МБ}$ целиком определяется диффузией. Ширина центральной компоненты $\delta\nu_c$ определяется также преимущественно диффузией и составляет $\delta\nu_c = Dq^2/\pi c \sim 0{,}0015\ см^{-1}$. Компоненты МБ смещены на величину $\Delta\nu \sim 0{,}045\ см^{-1}$ и следовательно легко разрешаемы.

Предложенный здесь метод по чувствительности, точности и быстроте определения D может иметь преимущества по сравнению с обычными методами [8].

В заключение выражаю благодарность И.Л.Фабелинскому за полезное обсуждение затронутых здесь вопросов.

Физический институт
им. П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
13 октября 1969 г.

Литература

[1] Л.Д.Ландау Е.М.Лифшиц. Механика сплошных сред. М., Гостехиздат, 1954.

[2] R.D.Mountain, J.M.Deutch. Journ. Chem. Phys., 50, 1103, 1969.

[3] Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Статистическая физика. М., Изд. Наука, 1964.

[4] К.Э.Грю, Т.Л.Иббс. Термическая диффузия в газах. М., Гостехиздат, 1956.

[5] И.М.Арефьев, В.В.Морозов. Письма в ЖЭТФ, 9, 448, 1969.

[6] И.Л.Фабелинский. Молекулярное рассеяние света. М., Изд. Наука, 1965.

[7] E.G.Rawson, E.H.Hara, A.D.May, H.L.Welsh. J. Opt. Soc. Amer., 56, 1403, 1966.

[8] W.Jost. Diffusion in Solids, Liquids and Gases. N.-Y., 1952.