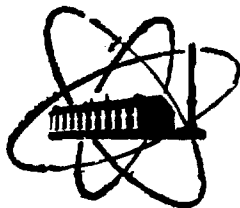


SU8008933

ФЭИ-995



ФИЗИКО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

С. М. ИСКЕНДЕРОВ, А. Г. НОВИКОВ

**Исследование процесса самодиффузии в воде
методом квазиупругого рассеяния медленных
нейтронов**

**ЧАСТЬ 2. Анализ экспериментальных результатов
на основе модельных представлений**

Обнинск — 1979

С.М.Искендеров, А.Г.Новиков

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА САМОДИФУЗИИ В ВОДЕ МЕТОДОМ
КВАЗИУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ МЕДЛЕННЫХ НЕЙТРОНОВ

ЧАСТЬ 2. Анализ экспериментальных результатов
на основе модельных представлений

АННОТАЦИЯ

Экспериментальные результаты по исследованию квазиупругого рассеяния медленных нейтронов водой в температурном интервале (300-600)° К анализируются на основе модельных представлений, развитых для описания процесса самодиффузии в воде. Описание эксперимента и предварительная обработка результатов изложены в части I настоящей работы.

I. Анализ экспериментальной зависимости $\Delta E = f(x, t)$.

I.1. Предварительные соображения относительно процесса самодиффузии в воде.

Как отмечалось во введении к части I настоящей работы [1], имеющиеся в настоящее время результаты по квазиупругому рассеянию медленных нейтронов водой не позволяют сделать однозначных выводов о характере процесса самодиффузии в воде.

Качественный анализ полученных нами экспериментальных данных по $\Delta E(x, t)$ (рис. 1, 2) свидетельствует о том, что в температурном диапазоне нашего эксперимента ни скачковый, ни непрерывный механизмы самодиффузии в чистом виде не реализуется. Этот факт в очередной раз подтверждает неоднократно высказанное в литературе мнение о сложном характере процесса самодиффузии в воде [2, 3]. В самом деле, поскольку вода является сильно ассоциированной и структурированной жидкостью, в ее самодиффузии можно ожидать проявления оклачкообразного "твердотельного" механизма. С другой стороны, как и для любой другой жидкости, о структуре воды можно говорить лишь в смысле короткоживущего ближнего порядка. Флуктуации межмолекулярных расстояний, изгиб водородных связей и их частичный разрыв приводят к тому, что отдельные участки "квазикаркаса" испытывают деформации и перемещения вращательного и трансляционного характера. Эти явления означают присутствие в процессе самодиффузии механизма, possessing непрерывный характер.

I.2. Модельные описания зависимости $\Delta E(x, t)$.

К настоящему времени разработано много моделей процесса самодиффузии, используемых при описании квазиупругого рассеяния медленных нейтронов в жидкостях. При анализе нашего эксперимента мы воспользуемся результатами работ Иванова [4, 5], который при расчете сечения квазиупругого рассеяния учел динамику диффундирующей частицы наиболее полным образом, включив в рассмотрение:

- а) колебания частицы около центров временного равновесия;
- б) перескоки частицы из одного центра равновесия в другой;
- в) диффузию центров равновесия;
- г) вращательные диффузионные движения.

Для случая квазикристаллических жидкостей, у которых время оседлой жизни молекулы $\tau_0 \gg \tau_1$ - времени перескока молекулы

между центрами колебаний, в отсутствии вращения закон квазиупругого рассеяния согласно [5] имеет форму лоренциана:

$$S(\alpha, \omega) = \frac{A^2}{\pi} e^{-2W} \frac{\Delta E(\alpha)}{\omega^2 + [\Delta E(\alpha)]^2} \quad (1)$$

с полушириной

$$\Delta E = \frac{2k}{\tau_0} [1 + \alpha^2 \mathcal{D}_0 \tau_0 - \alpha(\alpha) \cdot e^{-2W}] \quad (2)$$

где $2W = \bar{\omega}^2 \alpha^2$ - фактор Дебая-Уоллера;

\mathcal{D}_0 - коэффициент непрерывной диффузии центров колебаний;

$$\alpha(\alpha) = \int F(l) \exp(i\alpha^2 l^2) dl \quad (3)$$

где $F(l)$ - нормированная на единицу функция распределения скачков по длинам.

1.3. Выявление параметров моделей τ_0 и \mathcal{D}_0 .

При анализе экспериментальных кривых $\Delta E(\alpha, T)$ на основе выражения (2) мы использовали два крайних представления о характере распределения диффузионных скачков по длинам:

а) $f(l) = l/l_0 \cdot \exp(-l/l_0)$ - широкое распределение с полушириной $2l_0$, характерное скорее для непрерывной, чем для скачковой диффузии.

б) $f(l) = \delta(l-l_0)$ - распределение, соответствующее чисто "твердотельному" представлению о диффузионных скачках.

Функция $\alpha(\alpha)$, соответствующая распределениям (а) и (б), в предположении изотропного распределения скачков в пространстве имеет вид:

$$а) \quad \alpha(\alpha) = \frac{1}{1 + \alpha^2 l_0^2} \quad (4)$$

$$б) \quad \alpha(\alpha) = \frac{\sin(\alpha l_0)}{\alpha l_0} \quad (5)$$

Таким образом, в каждом из выражений (1) и (2) с учетом (4) и (5) присутствуют 3 параметра: τ_0 , \mathcal{D}_0 , ℓ_0 . Однако, условие $\tau_1 \ll \tau_0$ позволяет исключить один из них. Полный квадрат перемещения частицы за один диффузионный цикл ($\tau_1 + \tau_0$):

$$6\mathcal{D}(\tau_0 + \tau_1) = \bar{\ell}^2 + \bar{\ell}^2 + 6\mathcal{D}_0\tau_0, \quad (6)$$

где \mathcal{D} - полный коэффициент самодиффузии,
 $\bar{\ell}^2$ - средний квадрат перемещения частицы за счет скачкового механизма, равный:

$$\bar{\ell}^2 = \begin{cases} 6\ell_0^2 - \text{для случая а)} \\ \ell_0^2 - \text{для случая б)} \end{cases} \quad (7)$$

Пренебрегая вибрационной составляющей перемещения частицы $\bar{\ell}^2$ и учитывая, что $\tau_0 \gg \tau_1$, получаем:

$$\bar{\ell}^2 = 6\tau_0(\mathcal{D} - \mathcal{D}_0) \quad (8)$$

т.е., ℓ_0 оказывается выраженным через τ_0 и \mathcal{D}_0 .

Полуширина $\Delta E(x, T)$ для случаев а) и б) принимает форму:

$$\text{а)} \quad \Delta E(x, T) = \frac{2k}{\tau_0(T)} \left\{ 1 + x^2 \mathcal{D}_0(T) \tau_0(T) - \frac{\exp[-\bar{u}^2(T) x^2]}{1 + x^2 [\mathcal{D}(T) - \mathcal{D}_0(T)] \cdot \tau_0(T)} \right\} \quad (9)$$

т.е. (9) сводится к модели Оскотского [6], а при $\mathcal{D}_0 = 0$ - к модели Смигви-Сьеландера [7].

$$\text{б)} \quad \Delta E(x, T) = \frac{2k}{\tau_0(T)} \left\{ 1 + x^2 \mathcal{D}_0(T) \tau_0(T) - \frac{\sin \left[x \sqrt{6[\mathcal{D}(T) - \mathcal{D}_0(T)] \cdot \tau_0(T)} \right]}{x \sqrt{6[\mathcal{D}(T) - \mathcal{D}_0(T)] \cdot \tau_0(T)}} \cdot \exp(-\bar{u}^2 x^2) \right\} \quad (10)$$

(при $D_0 = 0$ это выражение эквивалентно модели скачковой диффузии Чадлея-Элмота [8]).

Поиск значений параметров τ_0 и D_0 , соответствующих оптимальному описанию экспериментальных кривых рис. 1, 2 выражениями (9) и (10), проводился с использованием программы параметризации, кратко описанной в ч. I (см. также [9]). В качестве априорной информации по τ_0 и D_0 использовались предварительные данные, полученные нами ранее [10].

При определении параметров τ_0 и D_0 для $T=300^\circ\text{K}$ наши экспериментальные данные $\Delta E(x)$ были дополнены весьма близкими к ним результатами Уайта [11] (см. рис. 1). Значения τ_0 и D_0 при $T=350^\circ\text{K}$ находились по экспериментальным результатам Бланкенхагена [12] (см. рис. 2).

Также, как и при анализе формы закона квазиупругого рассеяния (ЗКУР) (см. ч. I), нами были проведены вариантыные расчеты для исследования зависимости решения (значений параметров и их ошибок) от априорной информации. Примеры таких расчетов представлены на рис. 3, 4, из которых следует, что варьирование априорной информации в широком пределе влияет на решение весьма слабо.

Полученные в результате этой процедуры температурные зависимости τ_0 и D_0 для двух моделей (9) и (10) показаны на рис. 5, 6. Видно, что, несмотря на весьма различный характер физических представлений, заложенных в выражениях (9) и (10), обе модели дают аналогичный характер температурных зависимостей τ_0 и D_0 и близкие по величине значения D_0 (совпадающие в пределах ошибок). Т.о. параметр D_0 оказывается слабо зависящим от исходных модельных представлений о функции распределения диффузионных скачков по длинам, что и следовало ожидать.

Можно предположить, что оптимальной функцией распределения скачков была бы, по видимому, кривая, занимающая промежуточное положение между функциями (9) и (10), например, гауссоподобной формы, полуширину которой можно было бы принять за дополнительный параметр. Однако весьма громоздкая математическая процедура, возникающая при этом, заставляет нас отказаться от такого пути.

Для того, чтобы отдать предпочтение одной из двух рассмотренных нами моделей, согласие расчетных и экспериментальных данных по $\Delta E(x)$ было проанализировано на основе критерия χ^2 [15].

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(\Delta E_{\text{экс},i} - \Delta E_{\text{рас},i})^2}{\mathcal{D}(\Delta E_{\text{экс},i})} \quad (11)$$

Результаты анализа представлены в табл. 1, где приняты обозначения:

$\nu = n - t - 4$ - степени свободы набора экспериментальных точек;
 t - число параметров;

n - число экспериментальных точек;

P - вероятность описания набора экспериментальных точек расчетной кривой при заданных ν и χ^2 .

Как видно из табл. I, при низких температурах модель, предполагающая твердотельный характер скачкового процесса, ведет себя несколько лучше, тогда как при высоких температурах предпочтение следует отдать модели (9). Анализ по всей температурной области (300-600)⁰K показывает, что модель (9) в целом относительно несколько лучше, чем модель (10).

В связи с этим весь дальнейший анализ мы будем вести с использованием параметров τ_0 и \mathcal{D}_0 , полученных по модели Оскотского (9). При анализе наших результатов мы не обращались к широко известной модели Игелстаффа-Скофилда [17], т.к. заложенные в ней представления о механизме самодиффузии в воде представляются нам физически не обоснованными (модель глобулярной диффузии, параметром которой является эффективная масса диффундирующей глобулы).

2. Температурная зависимость τ_0 .

2.1. Энергия активации скачкового процесса.

Поскольку скачковая составляющая самодиффузии представляет собой, как мы предполагаем, активационный процесс, τ_0 можно записать в виде, даваемой кинетической теорией Френкеля [18]:

$$\tau_0 = \tau_0' \exp[E_{\text{ск}}(T)/kT], \quad (12)$$

где τ_0' - период колебаний частицы около временного центра равновесия;

$E_{\text{ск}}(T)$ - энергия активации скачкового процесса;

и из сопоставления кривой (12) с экспериментом (рис. 5) найдем τ_0' и $E_{\text{ск}}(T)$. Такое сопоставление удобно проводить в полулогарифмическом масштабе:

$$\ln \tau_0(T) = \ln \tau_0'(T) + E_{\text{ск}}(T)/kT \quad (13)$$

Как известно (см., например, [19]), частота колебаний молекул

$$\nu = 1/\tau_0' \sim \sqrt{U_0}$$

где U_0 - глубина потенциальной ямы межмолекулярных сил, определяемая энергией связи молекул жидкости (для воды $U_0 \sim 5$ ккал/моль ≈ 200 мэв). В этих условиях можно ожидать, что изменение температуры от 200°K до 600°K ($kT \approx 25-50$ мэв) не должно заметным образом повлиять на τ_0' . Поэтому мы будем исходить из предположения, что $\tau_0' = \text{const}$. Представив температурную зависимость энергии активации в виде:

$$E_{ск}(T) = b/kT$$

найдем из сопоставления с экспериментом два параметра a и b параболы (13) (см. рис. 7):

$$\ln \tau_0 = a + bX^2 \quad (14)$$

где $a = \ln \tau_0'$; $X = 1/kT$

Получаем: $\tau_0' = 0,174 \cdot 10^{-12}$ сек., что весьма близко к оценкам этой величины из спектроскопических данных ($\sim 0,2 \cdot 10^{-12}$ сек [19]), а также по обобщенному частотному спектру воды ($\sim 0,16 \cdot 10^{-12}$ сек; $h\bar{\omega} = 25$ мэв).

Энергия активации скачкового процесса $E_{ск}(T)$ представлена на рис. 8. Видно, что за исключением области температур (300-400)°K она слабо меняется с температурой и находится на уровне ≈ 1 ккал/моль. Для сравнения на том же рисунке показана энергия активации процесса самодиффузии, найденная из температурной зависимости полного коэффициента самодиффузии как:

$$E_D(T) \Big|_{T_1} = \frac{\partial [\ln D(T)]}{\partial [1/kT]} \quad (15)$$

Таким образом, энергия активации скачкового процесса оказывается существенно меньше энергии межмолекулярной связи в воде и энергии активации E_D *)

*) Как отмечалось в ряде работ [19, 20], понятие энергии активации для таких сложных процессов, как самодиффузия, вязкое течение и т.д. имеет не вполне ясный физический смысл.

Для объяснения этого обстоятельства обратимся к структурной модели воды О.Я.Самойлова [3], согласно которой процесс самодиффузии в воде (по крайней мере, в области низких температур) трактуется как перемещение молекул, занимающих пустоты льдоподобного каркаса и называемых полостными. Характеристики полостных молекул, такие как их концентрация и ее температурная зависимость, положение этих молекул в полостях, их энергетическое состояние и т.д., продолжают оставаться предметом дискуссий. В данном случае для нас существенно следующее: рассмотрение пространственного распределения межмолекулярного потенциала в льдоподобном квазикаркасе показывает, что для перемещения молекулы из одной полости в соседнюю через горловину, соединяющую их, требуется преодолеть существенно меньший потенциальный барьер, чем это необходимо для отрыва молекулы из квазикаркаса (по расчетам Нернова [24], $E_{\text{полос.}} \approx 2-2,5$ ккал/моль в области температур 0-100°C).

Таким образом, полученная нами величина $E_{\text{ск}}$, если ее рассматривать в свете изложенных выше модельных соображений, представляется разумной. Слабая зависимость $E_{\text{ск}}$ от температуры находится в согласии с установленной нами в ч. I слабой температурной зависимостью среднеквадратичной амплитуды колебаний молекул и подтверждает высказанное в связи с этим предположение о том, что межмолекулярные силы в исследованном нами температурном интервале изменяются слабо.

2.2. Оценка времени перескока τ_1 .

Зная энергию активации $E_{\text{ск}}(T)$, можно попытаться оценить время перескока молекулы из одного квазиравновесного положения в другое:

$$\tau_1 = \ell / \bar{v}, \quad (16)$$

где \bar{v} - средняя скорость движения молекулы во время перескока; ℓ - длина скачка.

Будем предполагать, что во время перескока молекула ведет себя как свободная частица. Среднюю скорость \bar{v}' , с которой она начинает движение, найдем усреднением по области максвелловского спектра, лежащей выше скорости

$$\bar{v}_0 = \sqrt{\frac{2 E_{\text{ск}}(T)}{M}} \quad (17)$$

соответствующей кинетической энергии, равной высоте барьера. Тогда средняя скорость перескока будет:

$$\bar{v} = \bar{v}^* - v_0/2 \quad (18)$$

Взяв в качестве длины найденных нами диффузионных скачков (см. раздел 3.2), получаем:

$$0,21 \cdot 10^{-12} \text{ сек при } T=300^\circ \text{K}$$

$$0,36 \cdot 10^{-12} \text{ сек при } T=600^\circ \text{K}$$

Таким образом, если в области низких температур условие $\tau_1 \ll \tau_0$ можно считать выполненным, то при $T \approx 600 \text{ K}$ оно не соблюдается.^{ж)}

С другой стороны, если приведенные выше оценки верны, и при высоких температурах молекула находится и в свободном, и в связанном состоянии примерно одинаковое время, то этот факт должен был бы проявиться экспериментально, как появление в спектре рассеянных нейтронов газовой составляющей, соответствующей свободным молекулам. При анализе формы экспериментальных кривых этого, однако, нами обнаружено не было (см. ч. I).

2.3. О вращательной диффузии в воде.

На рис. 5, где представлена кривая $\tau_0(T)$, нанесены также экспериментальные данные по температурным зависимостям времени переориентации молекул воды, полученные методом ЯМР ($\tau_{\text{ЯМР}}$) [20, 22, 23] и при измерении диэлектрической релаксации ($\tau_{\text{д.р.}}$) [24-26]. Видно, что, по крайней мере, в области температур (300-400)^оК все три времени релаксации имеют сходные температурные зависимости, а τ_0 и $\tau_{\text{д.р.}}$ весьма близки по величине.^{ж)}

Это обстоятельство наводит на мысль о существовании связи между явлениями перескока молекул и их переориентацией. Возможность такой связи уже отмечалась ранее [19, 21]. Можно предположить, что молекула меняет свою ориентацию во время трансляционного скачка, когда она оказывается свободной или частично свободной от связи с соседями.

- ж) Возможно, что следствием несоблюдения условия $\tau_1 \ll \tau_0$ при высоких температурах является низкое значение вероятности P (см. табл. 1.) описания экспериментальной зависимости $\Delta E(\alpha)$ при $T=600^\circ \text{K}$ с помощью выражения (10).
- и) При высоких температурах, где кривые $\tau_0(T)$ и $\tau_{\text{ЯМР}}(T)$ расходятся ($\tau_0 \neq \tau_{\text{ЯМР}}$) у молекул появляется, по-видимому, дополнительные возможности для переориентации, связанные с частичной перестройкой структуры или её разрушением.

Для оценки полуширин и амплитуд вращательной и трансляционной составляющих закона квазиупругого рассеяния мы воспользуемся результатами работ Иванова [4, 5], где рассмотрение проведено в предположении свободного вращения частиц. В этом случае средний угол поворота молекулы с моментом инерции I за время τ , будет:

$$\bar{\chi} = \tau, \bar{\omega} = \tau, \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{kT}{I}} \quad (19)$$

и при комнатной температуре для молекулы воды составит

$$\bar{\chi} = 3 \text{ рад.}$$

На малых углах рассеяния (в наших условиях $\chi_{\min} \approx 0.3 \text{ \AA}^{-1}$) отношение полуширин оказывается равным (см. выражения (3) и (4) работы [28]):

$$\Delta E_{\text{ср}} / \Delta E_{\text{тр}} \approx 50,$$

а отношение амплитуд (см. выражение (1) работы [28]):

$$A_{\text{ср}} / A_{\text{тр}} = f / f_0 \cdot \Delta E_{\text{тр}} / \Delta E_{\text{ср}} \approx 30$$

Очевидно, что в этом случае обнаружить на эксперименте вращательную составляющую практически невозможно.

На больших углах рассеяния (в наших условиях $\chi_{\max} \approx 2 \text{ \AA}^{-1}$) ситуация меняется. В этом случае как полуширина, так и амплитуда обеих составляющих оказываются одного порядка, и вклад вращения в закон квазиупругого рассеяния должен был бы проявиться на эксперименте. Отсутствие этого вклада заставляет взять под сомнение справедливость предположения о свободном вращении молекул в процессе переориентации. Преодолевая при перескоке трансляционный барьер ($E_{\text{ск}} \approx 2$ ккал/моль), который можно назвать внутренним, молекула в то же время остается связанной (полная энергия связи молекулы в воде $E \approx 5$ ккал/моль). Поэтому, если оставаться в рамках использованных нами предположений о механизме скачковой диффузии, проход молекулы через горловину между соседними полостями едва ли можно рассматривать как свободную трансляцию и свободное вращение.

Если не предположить, что вращение молекул воды затруднено торсионными силами со стороны соседей, тогда процесс переориентации можно рассматривать как вращательную диффузию и для оценки коэффициента диффузии воспользоваться формулой Эйнштейна-Стокса применительно

и вращательному броуновскому движению 29 :

$$D_{ep} = kT / 8\pi\eta a^3 \quad (20)$$

где η - вязкость,
 a - радиус вращающейся частицы.

Оценки полуширины вращательной составляющей ЗКУР, приведенные для этой модели [30]:

$$\Delta E_{ep} = 4h D_{ep} = kT h / 2\pi\eta a^3 \quad (21)$$

показывают, что в случае заторможенного вращения ΔE_{ep} уже трансляционной составляющей в $\sim 5-30$ раз (в зависимости от того, рассматривается ли вращение относительно центра инерции молекулы или относительно одного из протонов). И поскольку вращательная составляющая всегда проявляется в эксперименте, как свертка трансляционной и вращательной ЗКУР, в условиях, когда $\Delta E_{ep} \ll \Delta E_{tr}$ мы реально видим только трансляционный вклад.

Таким образом, предположение о заторможенности вращательного движения молекулы в процессе диффузии позволяет объяснить отсутствие экспериментального проявления вращательной диффузии молекул воды.

3. Температурная зависимость $D_0(T)$.

3.1. Коллективная диффузия и вязко-упругие свойства воды.

Полученную нами температурную зависимость коэффициента непрерывной диффузии $D_0(T)$ мы проанализируем с использованием теории, развитой И.Э. Фишером [31]. Рассматривая асимптотическое низкочастотное поведение скоростной автокорреляционной функции теплового движения частицы в неограниченной равновесной жидкости, Фишер предполагает, что наиболее медленные движения частицы соответствуют ее перемещениям совместно с окружением, как единым целым, т.е. её дрейфу в поле тепловых гидродинамических флуктуаций. Частица и её окружение, вместе с которым она участвует в тепловом движении, образуют "жидкую частицу" в смысле лагранжевой формулировки уравнений гидродинамики. Вклад этого процесса в самодиффузию жидкости можно назвать коллективной составляющей самодиффузии. Ему соответствует лагранжев коэффициент диффузии "жидкой частицы", который в жидкостях с релаксирующими сдвиговыми напряжениями имеет вид:

$$D'(T) = \frac{kT}{16\pi\eta^2(T)} \sqrt{G_\infty(T) \cdot \rho(T)} \quad (22)$$

где

- $G_{\infty}(T)$ - модуль сдвига ;
 $\rho(T)$ - плотность жидкости ;
 $\eta(T)$ - сдвиговая вязкость ;

Для того, чтобы воспользоваться результатами работы [31], мы будем предполагать, что коэффициент непрерывной диффузии D_0 в модели Оскотского и лагранжев коэффициент диффузии "жидкой частицы" в теории Фишера представляют собой одну и ту же физическую величину: коэффициент самодиффузии, описывающей ту составляющую этого процесса, которая носит непрерывный характер и связана с коллективной диффузией частиц.

При расчете D_0 по формуле (22) необходимо иметь в распоряжении данные по температурной зависимости модуля сдвига $G_{\infty}(T)$. Такие данные нам неизвестны. Поэтому мы попытались сконструировать кривую $G_{\infty}(T)$ в интересующем нас температурном диапазоне, исходя из следующих соображений:

- а/ имеются данные по модулю сдвига для льда в температурном интервале $(-5; -25)^{\circ}\text{C}$ [32]. Поскольку при плавлении межмолекулярные силы меняются незначительно, представляется физически обоснованным предположить, что и модуль сдвига в точке плавления не испытывает заметных изменений [2, 18];
- б/ согласно теории Хираи-Эдринага [33], модуль сдвига жидкости записывается как :

$$G_{\infty}(T) = \frac{kT}{ab^2} \exp(E_h/kT) \quad (23)$$

где

- a - размер молекулы;
 b - расстояние между центром молекулы и центром соседней дырки;
 E_h - энергия дыркообразования.

Эта теория в целом плохо применима к ассоциированным жидкостям, однако в области высоких температур она дает результаты, приближающиеся к эксперименту (например, для глицерина, см. рис. из работы [34]).

Из этих соображений мы воспользовались формулой (23) для того, чтобы оценить $G_{\infty}(T)$ в области температур $(500-600)^{\circ}\text{K}$. Причем в качестве величины b^2 был взят квадрат полного диффузионного скачка молекул (см. раздел 3.2);

в/ что касается характера температурной зависимости $G_{\infty}(T)$ то, как показали эксперименты, для ассоциированных жидкостей она близка к линейной [34] (см. рис. 9). Опираясь на эти соображения, мы получили предположительный вид $G_{\infty}(T)$ для воды, провели прямую через группу точек в области $(-5 : -25)^{\circ}\text{C}$ ($G_{\infty}(T)$ для льда) таким образом, чтобы она сливалась с расчетом по (23) в области $T=600^{\circ}\text{K}$ (см. рис. 10).

Температурный ход $D_c(T)$, рассчитанный по (22) с использованием $G_{\infty}(T)$ (см. рис. 10) показан на рис. 6. Видно, что в целом расчетная кривая передает ход температурной зависимости. Значительные расхождения наблюдаются лишь в области низких температур, где приближение одного времени релаксации становится, по-видимому, уже не применимым [35] (теория Фишера [31] является однорелаксационной теорией).

Имея в распоряжении кривую $G_{\infty}(T)$, можно по известному соотношению [18] оценить максвелловское время релаксации сдвиговых напряжений:

$$\tau_m(T) = \eta(T) / G_{\infty}(T) \quad (24)$$

и сравнить его с τ_0 . Как следует из рис. 11, на котором $\tau_m(T)$ приведено совместно с кривой $\tau_0(T)$, оба времени имеют сходную температурную зависимость, но τ_m почти на порядок меньше τ_0 .

Как отмечалась в работе [2], выражение для коэффициента диффузии "жидкой частицы" (22) имеет вид формулы Эйнштейна-Стокса с эффективным радиусом диффундирующей частицы:

$$a_{эф} = \frac{8\eta(T)}{3\sqrt{\rho(T) \cdot G_{\infty}(T)}} \quad (25)$$

Подставив в (25) все необходимые данные, получаем характерный размер области жидкости (глобулы, "капли"), диффундирующей совместно (рис. 12). Видно, что при комнатной температуре эта область достаточно велика ($a_{эф} = 12 \text{ \AA}$, общее количество молекул в глобуле ~ 300). С ростом температуры размер глобулы быстро сокращается и при $T \approx 500^{\circ}\text{K}$ и выше глобула содержит в своем составе 5-8 молекул ($a_{эф} = 3 \text{ \AA}$). Таким образом, совместно диффундирующая область жидкости включает в себя лишь молекулу с ее ближайшим окружением (центральная молекула, 4 ближайших соседа - 5 молекул) и возможно, несколько вторых соседей.

3.2. Диффузионные скачки.

Данные по $\tau_0(T)$ и $D_0(T)$ позволяют получить температурные зависимости средних диффузионных скачков обоих типов. С учетом выражения (8) и условия $\tau_1 \ll \tau_0$ получаем: для скачковой составляющей:

$$\bar{e}_{ск}(T) = \sqrt{6(D - D_0)\tau_0} \quad (26)$$

для непрерывной составляющей:

$$\bar{e}_{непр}(T) = \sqrt{6D_0\tau_0} \quad (27)$$

Соответствующие кривые представлены на рис. 13. Как следует из приведенных кривых, длина среднего диффузионного перемещения частицы за время τ_0 как одного, так и другого типов меньше межмолекулярного расстояния ($d_{H_2O} \approx 2,8 \text{ \AA}$). Если для непрерывной составляющей самодиффузии это не кажется странным, то в случае скачкового механизма такой результат понять трудно. Для объяснения обратимся к структурной модели О.Я.Самойлова (см. 2.1). Поскольку, согласно этой модели диффузионный механизм (в нашем понимании, его скачковая составляющая) обеспечивается лишь частью молекул (а скачок, полученный по (26) представляет собой перемещение, приходящееся в среднем на каждую из молекул), реальное перемещение на одну полостную молекулу ($e_{ск}$)_p будет больше [21]:

$$(e_{ск}^2)_p = e_{ск}^2 / f \quad (28)$$

где f - относительная концентрация полостных молекул.

Теперь размер скачка (см. рис. 13) оказывается $\sim 3,5 \text{ \AA}$, это близко к расстоянию между центрами соседних полостей в направлении, по которому происходит предполагаемое перемещение полостных молекул. Из рис. 13 видно также, что в температурной области (300-400) K длина скачка почти не зависит от температуры. Это обстоятельство, подтверждающее температурную стабильность ближнего порядка (локального квазикаркаса) в этой области находится в согласии с результатами рентгенографических исследований, согласно которым как положение, так и полуширина первого пика функции радиального распределения в области температур до 200°C практически остаются постоянными [36].

С другой стороны примерное равенство молекулярных перемещений, реализуемых через скачковый и непрерывный механизмы, говорит о том, что даже и при низких температурах ($\sim 300^\circ\text{K}$) льдоподобный квазикристалл, если оставаться в рамках структурной модели О.Я.Самойлова, подвержен весьма сильным деформациям флуктуационного характера, приводящим к заметному вкладу непрерывного механизма самодиффузии в общее диффузионное перемещение молекулы.

ВЫВОДЫ

1. Впервые получены абсолютные дважды дифференциальные сечения рассеяния медленных нейтронов водой во всем температурном диапазоне существования ее жидкой фазы и детально проанализирована квазиупругая составляющая этого сечения.
2. Анализ формы и полуширины ЗКУР позволили получить информацию о характере процесса самодиффузии в воде, извлечь целый ряд характеристик микродинамического поведения молекул воды в области температур от комнатной до критической.
3. Было найдено, что в температурном диапазоне (300-600)°К естественная линия ЗКУР в области передач импульса $0,3 \text{ \AA}^{-1} \leq \kappa \leq 2 \text{ \AA}^{-1}$ имеет простую форму, близкую к лоренциану. Это обстоятельство, а также значение коэффициента самодиффузии, полученного из кривой $\Delta E(\kappa, T)$ при $\kappa \rightarrow 0$ приводят к выводу, что вклад вращательной составляющей в диффузионное движение молекул незначителен. Возможная причина этого может состоять в заторможенном характере диффузионных вращательных движений молекул воды.
4. Установлено, что ни модель скачковой диффузии, ни модель непрерывной диффузии не позволяют удовлетворительно описать полученную в эксперименте зависимость полуширины естественной линии ЗКУР $\Delta E(\kappa, T)$. Этого удалось достичь на основе моделей, предполагающих сложный характер трансляционной диффузии в воде. Была получена температурная зависимость параметров этих моделей: $\tau_0(T)$ - времени оседлой жизни молекулы и $D_0(T)$ - коэффициента непрерывной диффузии, а также температурную зависимость средних диффузионных скачков обоих типов.
5. Анализ зависимости $\tau_0(T)$ на основе теории Френкеля позволил получить энергии активации скачкового механизма $E_{ск}(T)$. Слабая температурная зависимость этой величины вместе со слабой температурной зависимостью среднеквадратичной амплитуды колебаний молекул $\sqrt{u^2}$, найденной из анализа угловой зависимости интегральной интенсивности ЗКУР дает основания заключить, что межмолекулярные силы в температурном диапазоне (300-600)°К меняются незначительно.
6. Анализ зависимости $D_0(T)$ на основе теории Физера позволил обсудить вязкоупругие свойства воды в связи с результатами нейтронного эксперимента. При этом было найдено, что время максвелловской релаксации сдвиговых напряжений τ_M существенно меньше времени τ_0 .

Было установлено также, что область жидкости, в пределах ко-

торой диффузионное движение частиц можно рассматривать скоррелированным, при 300°K включает в себя ~ 300 молекул, однако, с ростом температуры быстро уменьшается и при $T \approx (500-600)^{\circ}\text{K}$ охватывает всего лишь (5-10) молекул.

7. Примерное равенство молекулярных перемещений, реализующихся через скачковый и непрерывный механизмы, говорит о том, что даже при низких температурах (~ 300) $^{\circ}\text{K}$ льдоподобный квазикаркас подвержен весьма сильным флуктуационным деформациям, приводящим к заметному вкладу непрерывного механизма самодиффузии в общее диффузионное перемещение молекул.

В заключении авторы выражают глубокую признательность Г.К.Иванову и Б.В.Лисичкину за полезные дискуссии, и А.А.Ванькову за ценные советы по обработке экспериментальных результатов.

Литература.

1. Искендеров С.М., Новиков А.Г. Препринт ФНИ-965, Обнинск, 1979.
2. Маломуж П.П., Фишер И.З. Ж. стр. хим., 14, 1105 (1973).
3. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. Изд. АН СССР, М., 1957.
4. Иванов Г.К. ЖЭТФ, 50, 726 (1966).
5. Иванов Г.К. ЖЭТФ, 51, 1120 (1966).
6. Оскотский В.С. ФТТ, 5, 1082, (1963).
7. Singwi K., Sjolander A., Phys. Rev., 119, 863 (1960).
8. Chudley T., Elliott J., Proc. Phys. Soc., 77, 353 (1961).
9. Искендеров С.М. и др. "Ядерные константы", вып. 33, стр. 44 (1979).
10. Новиков А.Г., Искендеров С.М. "Атомная энергия", 42, 498 (1977).
11. White J., Inel. Neutron Scatt., Proc. of Symp. IAEA, Vienna, 1972, p. 315
12. Blankenhagen P. Ber. Bunsenges Physik Chem., 76, 891 (1972).
13. Franks F. et al., Proc. Roy. Soc. A 319, 189 (1970).
14. Safford G. et al. J. Chem. Phys., 50, 4444 (1969).
15. Larsson K.-E., Dahlborg U., Physica 30, 1561 (1964).
16. Худсон Д. "Статистика для физиков", Изд. "Мир", М., 1970.
17. Egelstaff A., Sheffield P., Nucl. Sci. Eng., 12, 260 (1962).
18. Френкель Я.И. "Кинетическая теория жидкостей", "Наука", Л., 1975.
19. Эйзенберг Д., Кауцман В. "Структура и свойства воды" Гидрометеоздат, Л., 1975.
20. Hertz G. in: Prog. in Nucl. Magnetic Resonance Spectroscopy 3, ed. by Emsley W., Pergamon Press, Oxford, 1967, p. 159.
21. Неронов Д.И., Ж. стр. хим., 8, 999 (1967).
22. Smith D., Powles J., Molec. Phys., 10, 451 (1966).
23. Krynicki K., Physica, 32, 167 (1966).
24. Collie C., et al. Proc. Phys. Soc., 60, 145 (1948).
25. Grant E., et al. J. Chem. Phys., 26, 156 (1957).
26. Rampolla R., et al. J. Chem. Phys., 30, 566 (1959).
27. Гуриков Д.В. Ж. стр. хим., 5, 180 (1964).

28. Гордеев Г. П., Хайдаров Т. Письма в ЖЭТФ, 23, 202 (1976).
29. Sears V., Can. J. of Phys., 45, 238 (1967).
30. Springer T. "Quasielastic Neutron Scatt. for the investigation of diffusive motions in Solids and Liq." Springer Verlag, Berlin, 1972.
31. Фишер И. В., ЖЭТФ, 61, 1647 (1971).
32. Андерсон О. "Физическая акустика" под ред. У. Мезона, "Мир", М., 1968., т. 3, часть Б, стр. 62.
33. Hirai N., Eyring H., J. Appl. Phys., 29, 810 (1958).
34. Литовиц Т., Дэвис К. "Физическая акустика" под ред. У. Мезона, "Мир", М., 1968, т. 2, часть А, стр. 298.
35. Rahman A., Frank H., J. Chem. Phys., 57, 1281 (1972).
36. Warten A., et al. Discuss. Farady Soc., 43, 97 (1967).

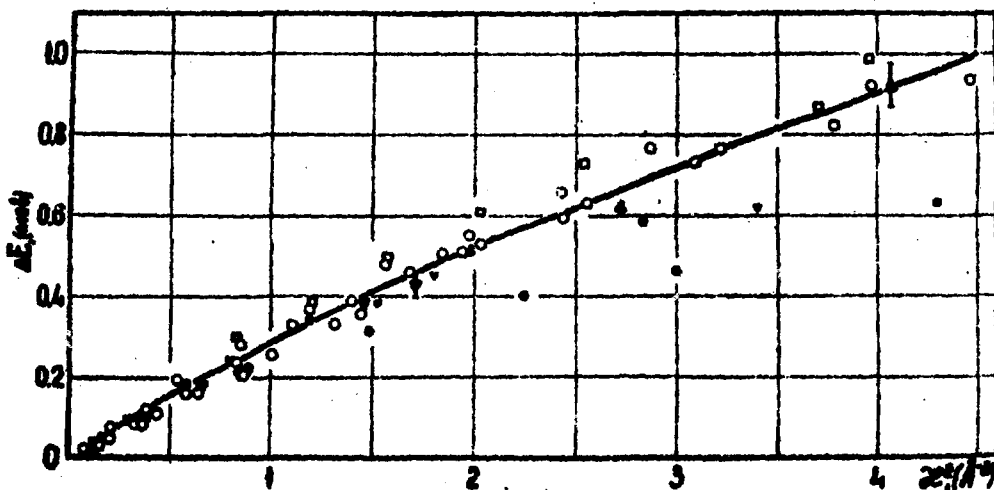


Рис. I.

Полувирна закона квазупругого рассеяния для эодн как функция квадрата передачи импульса при комнатной температуре:

- - результаты Уайта [11];
- - результаты Бланкенхагена [12];
- - результаты Франкса [13];
- - результаты Саффорда [14];
- ▼ - результаты Ларсона [15];
- ▽ - результаты настоящей работы при $E = 8$ мэВ
- △ - результаты настоящей работы при $E = 14,5$ мэВ
- - описание экспериментального набора точек с помощью модели Оскотского.

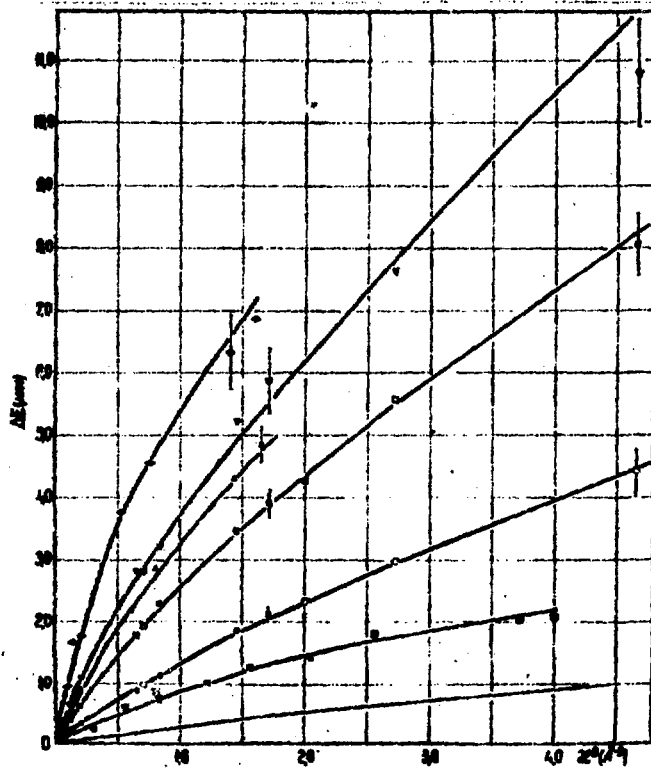


Рис. 2.

Полумирна закона квазиупругого рассеяния для воды как функция квадрата передачи импульса в температурном диапазоне $(400-623)^{\circ}\text{K}$: $T=350^{\circ}\text{K}$, \blacksquare - $E_0=5$ мэв [12]; $T=400^{\circ}\text{K}$, \bullet - $E_0=8$ мэв, \circ - $E_0=25$ мэв; $T=500^{\circ}\text{K}$, \blacksquare - $E_0=8$ мэв, \square - $E_0=25$ мэв; $T=550^{\circ}\text{K}$, \blacktriangle - $E_0=8$ мэв; $T=600^{\circ}\text{K}$, \blacktriangledown - $E_0=8$ мэв, \triangledown - $E_0=25$ мэв; $T=623^{\circ}\text{K}$, \blacklozenge - $E_0=8$ мэв.

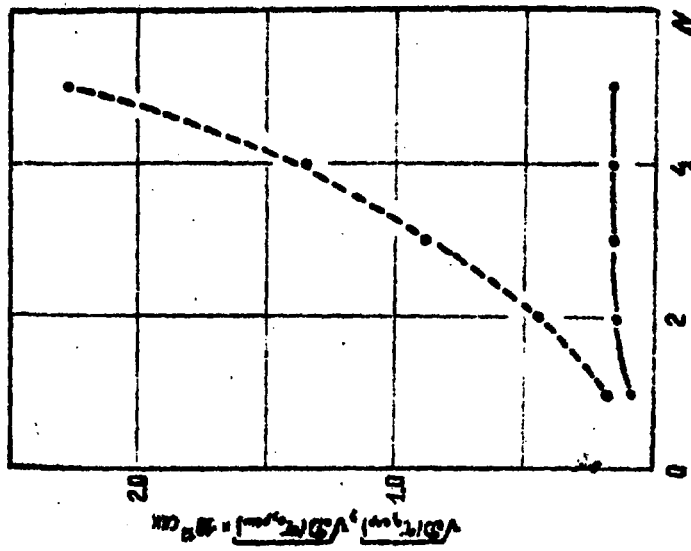


Рис. 4.
Зависимость ошибки параметра τ_0 в модели (9), от агригорной ошибки. (N - число вариантов расчетов):
 -○-○- агригорная ошибка параметра τ_0 ;
 -●-●- ошибка решения для параметра τ_0 .

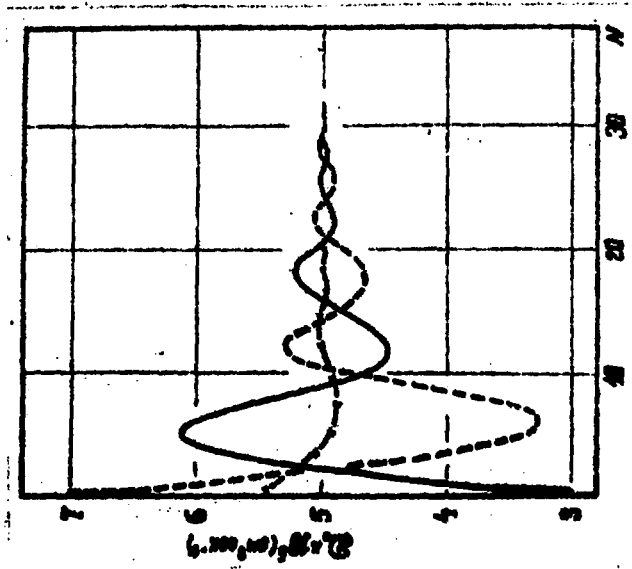


Рис. 3.
Поведение параметра D_0 в модели (9), в зависимости от числа итераций при различных агригорных значениях:
 -○-○- $3 \cdot 10^{-5}$ см²/сек;
 -●-●- $5,6 \cdot 10^{-5}$ см²/сек;
 - - - - $7 \cdot 10^{-5}$ см²/сек.

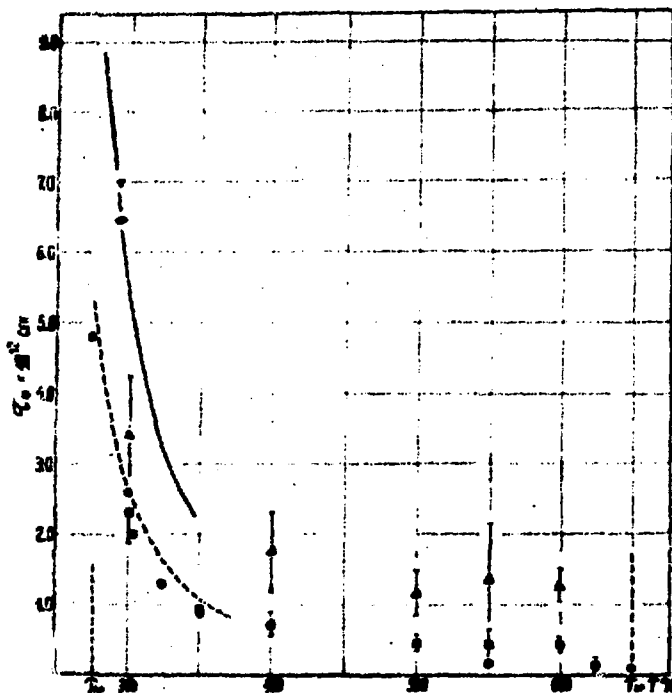


Рис .5.

Температурная зависимость времени "оседлой жизни" молекул воды τ_c , времени вращательной корреляции (ВК) полученного по методу диэлектрической релаксации $\tau_{вД}$ и ВК, полученном по методу ядерного магнитного резонанса $\tau_{вЯ}$:

- $\tau_{вЯ}$ -результаты Гертца [20];
- ⊙ - $\tau_{вЯ}$ -результаты Смита и др. [22];
- - $\tau_{вЯ}$ -результаты Кришчицкого [23];
- — — $\tau_{вД}$ -результаты Колли и др. [24];
- ◆ - $\tau_{вД}$ -результаты Гранта и др. [25];
- ▼ - $\tau_{вД}$ -результаты Рамполма и др. [26];
- - τ_c -результаты настоящей работы, модель (9);
- △ - τ_c -результаты настоящей работы, модель (10);
- - τ_c -результат , полученный по экспериментальным данным Бланкенхагена [12], модель (9):

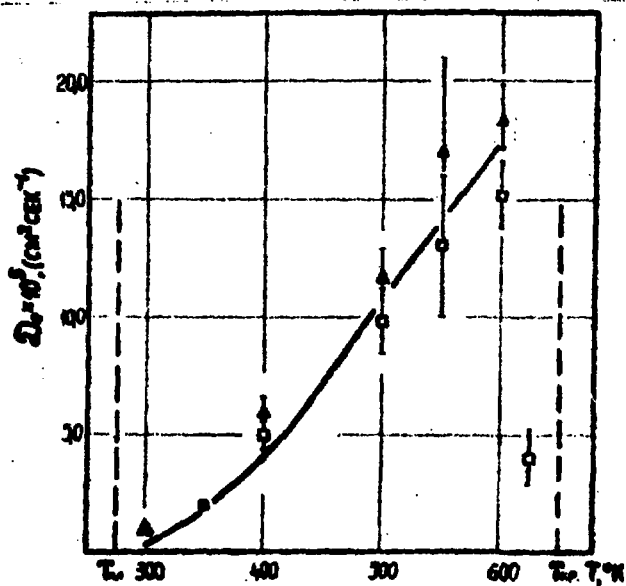


Рис.6.
Температурная зависимость коэффициента непрерывной диффузии D_0 :
□ - результаты настоящей работы, модель (9);
△ - результаты настоящей работы, модель (10);
— - Расчет по модели Фивера [31].

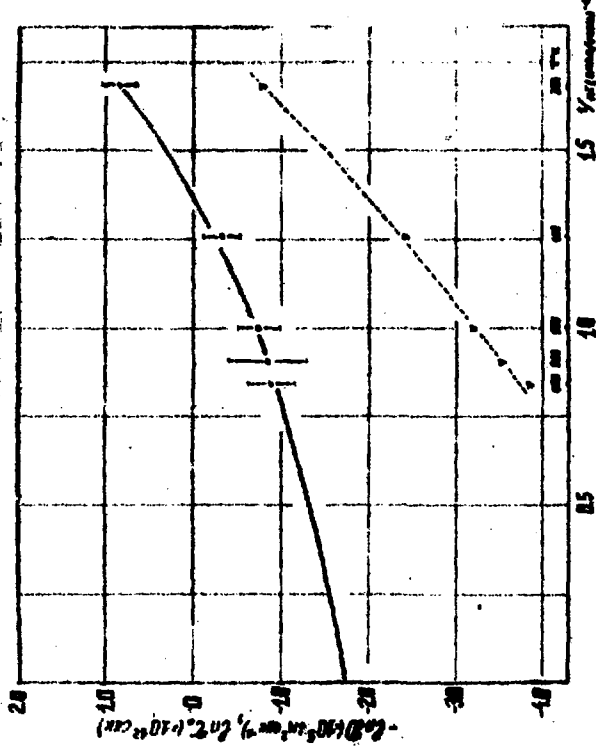


Рис. 7.

Температурная зависимость коэффициента полной диффузии \mathcal{D} и T_0 в полупараметрическом масштабе в координатах x/kt : $\odot - \ln T_0$ - результаты настоящей работы; $\nabla - \ln \mathcal{D}$; $---$ - параболическое описание зависимости $\ln T_0 = f(x/kt)$; $---$ - параболическое описание зависимости $\ln \mathcal{D} = f(x/kt)$.

ТАБЛИЦА I

T	\mathcal{D}	χ_1^2 ^{*)}	$P_1(\%)$	χ_2^2 ^{*)}	$P_2(\%)$	χ_1^2/χ_2^2
300	42	39.4	30	36.6	50	1.08
400	7	4.46	70	2.44	85	1.83
500	7	3.85	80	3.94	80	0.98
550	3	1.17	80	1.62	70	0.72
600	6	4.51	60	8.73	20	0.52

*) χ_1^2 - относится к модели (9).

χ_2^2 - относится к модели (10).

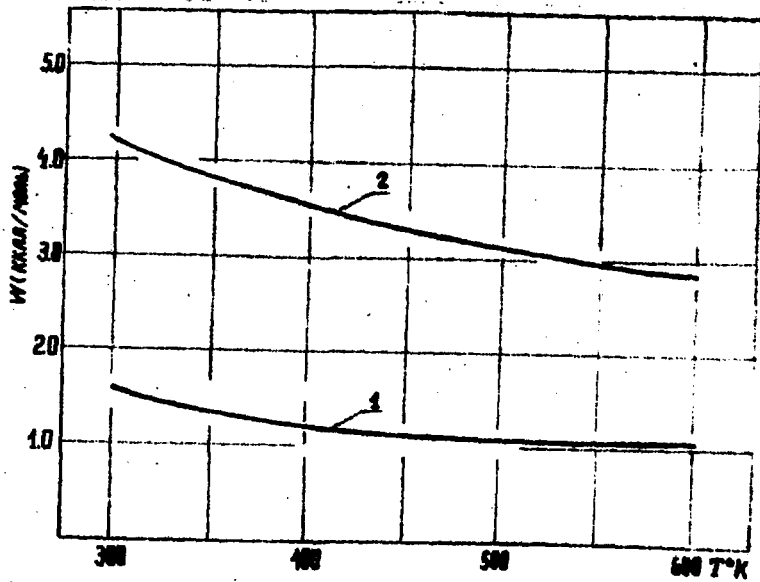


Рис. 8.
Температурная зависимость энергии активации скачкового процесса $E_{ск}$. (кривая 1) и энергии активации полной самодиффузии E_2 (кривая 2).

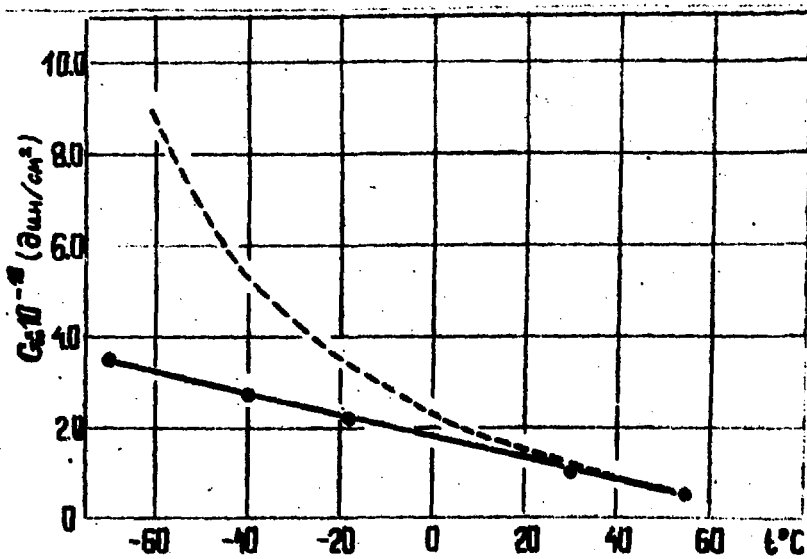


Рис. 9.
Температурная зависимость модуля сдвига G_0 глицерина:
○ - результаты работы [34];
---- расчет по модели Хинри-Эрнста [33].

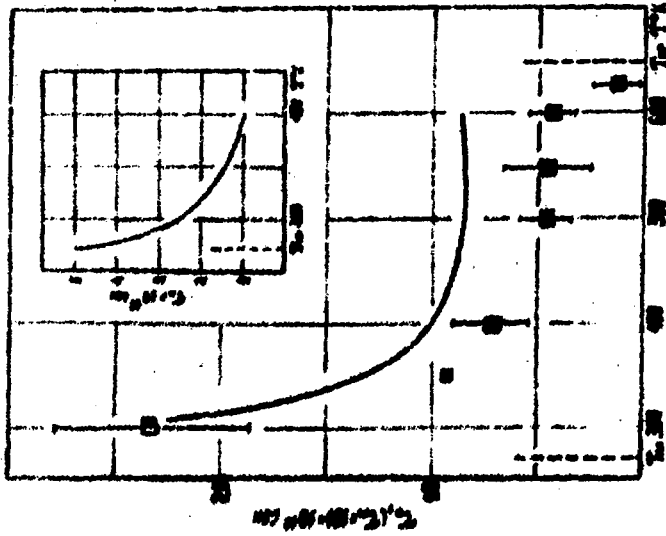


Рис. 11.

Температурная зависимость максвелловского времени релаксации сдвиговых напряжений τ_{\max} .
 \square — τ_{\max} — результат настоящей работы, модель (9);
 — — — τ_{\max} — расчет по формуле (24).

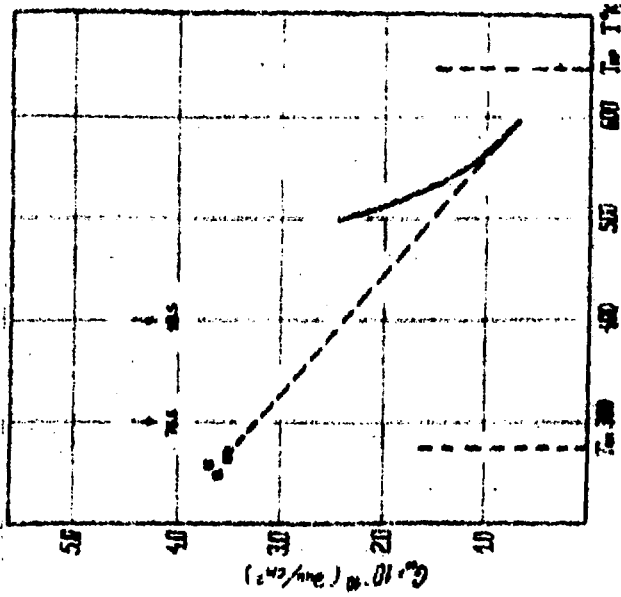


Рис. 10.

Температурная зависимость модуля сдвига G — воды:

\square — модуль сдвига льда [22];

— — — расчет по модели Умарк-Зиринга на основе формулы (23).

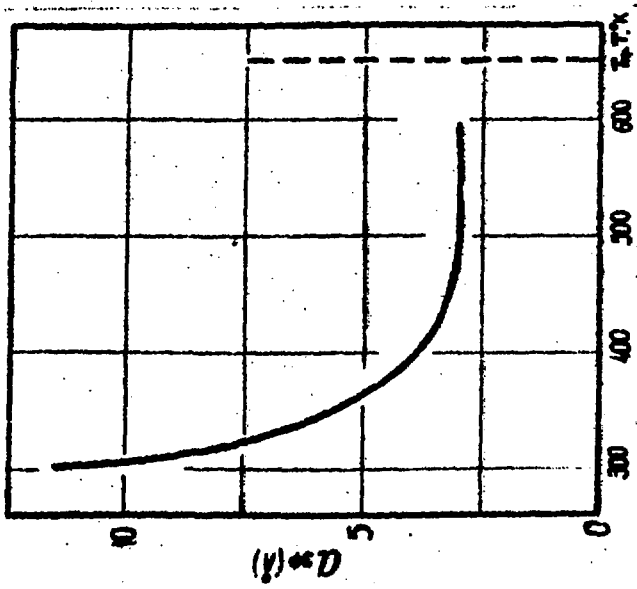


Рис. 12.
Температурная зависимость эффективного радиуса диффундирующих "частиц".

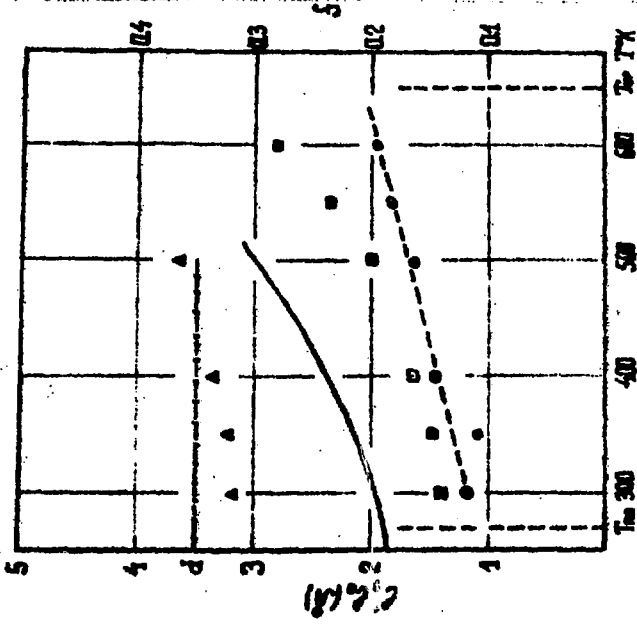


Рис. 13.
Длина диффузионных скачков как функции температуры:
□ - в скачковой диффузии; ■ - в скачковой диффузии по результатам Бланкенхагена [12]; ● - в непрерывной диффузии; ● - в непрерывной диффузии по результатам Бланкенхагена [12]; ▲ - в скачковой диффузии с учетом степени заполнения пустот; — - степень заполнения пустот (f) [21].

Подписано в печать 5/XI-1979 г. Т-20405 Формат 60x90 1/16
Офсетная печать Усл.п.л. 1,9 Уч.-изд.л. 1,25 Тираж 91 экз.
Заказ № 1080 Цена 13 коп. Индекс 3624 ФЭИ-995

Отпечатано на ротационно ФЭИ, г.Обнинск

13 коп.

Индекс 3624