ФЭИ-1739

ФИЗИКО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

А. Г. НОВИКОВ, Ю. В. ЛИСИЧКИН, Н. К. ФОМИЧЕВ

Взаимодействие медленных нейтронов с водой в околокритической и надкритической области

Анализ трансляционной части закона рассеяния

Обнинск — 1985

УДК 539.2

А. Г. Новиков, Ю. В. Лисичкин, Н. К. Фомичев

Взаимодействие медленных нейтронов с водой в околокритической и надкритической области.

Анализ трансляционной части закона рассеяния.
ФЭИ-1739, Обнинск: ФЭИ, 1985. — 20 с.

Из полученного ранее экспериментального закона рассеяния медленных нейтронов водой, находящейся в закритическом состоянии (t 400°C), выделена его трансляционная часть, которая проанализирована на основе двухфазной модели, а также использована для извлечения информации о тройных корреляциях в воде и сравнения с предсказаниями обобщенной кинетической теории.

© — Физико-энергетический институт (ФЭИ), 1985 г.

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1,2] был описан эксперимент и выполнен анализ дважды-дифференциальных сечений (ддс) рассеяния медленных нейтронов водой, находящейся в околокритическом и надкритическом состояниях. Оказалось, что во всем исследованном диапазоне плотностей закритического пара $0{,}005 \leq \rho \leq 0{,}32$ г/см^3 при t = 400°С экспериментальные данные могут быть удовлетворительно описаны в предположении, что вода в закритическом состоянии представляет собой смесь двух фаз: идеального газа мономерных молекул и жидкости, ничем принципиально не отличающейся от докритической. При этом относительные концентрации этих фаз изменяются с изменением общей плотности исследуемой системы. Проведенное разложение полных экспериментальных ддс рассеяния на газовую и жидкостную составляющие позволило получить относительные концентрации фаз $C_ж$ - жидкой и $C_г$ - газовой.

Анализ ддс рассеяния, проведенный в работе [2] показал, что при температуре эксперимента (400°С) различие между рассеянием медленных нейтронов жидкостью и газом наиболее рельефным образом проявляется в трансляционной части ддс, соответствующей взаимодействию нейтрона с центром тяжести молекулы. Поэтому для дополнительной проверки предложенной ранее двухфазной модели представляло интерес выделить трансляционную часть ддс и проанализировать ее на соответствие этой модели. Не менее существенным является и другое обстоятельство: имея в распоряжении трансляционную часть ддс рассеяния нейтронов водой, можно попытаться проанализировать ее на основе теорий, развитых для простых жидкостей, что позволило бы существенно расширить информацию, извлекаемую из нейтронных экспериментов, выполненных на воде.

В настоящей работе описывается метод извлечения из полного ддс рассеяния медленных нейтронов водой, полученного в [1] трансляционной части закона рассеяния (ТЧЗР), которая затем анализируется на основе двухфазной модели, и результаты анализа сравниваются с полученными ранее [2]. Кроме того, ТЧЗР используется для получения информации о тройных корреляциях в воде, а естественная полуширина ТЧЗР как функция передачи импульса нейтрона сравнивается с предсказаниями обобщенной кинетической теории.

§ 1. ПОЛУЧЕНИЕ ТРАНСЛЯЦИОННОЙ ЧАСТИ ЗАКОНА РАССЕЯНИЯ И ЕЕ АНАЛИЗ НА ОСНОВЕ ДВУХФАЗНОЙ МОДЕЛИ

Для выделения ТЧЗР и ее последующего анализа была использована программа обработки экспериментальных данных по двухфазной модели "FISC - 2FASE".

1.1. Разработка программы "FISC - 2FASE" была проведена на основе уже существующих программ "SCAT4" и "FISC", позволяющих рассчитывать ддс рассеяния адекватные экспериментальным по однофазной модели [3,4] . Всю программу можно разбить на три основные части:

- расчет двухфазного закона рассеяния,
- расчет двухфазного ддс, адекватного экспериментальному,
- выделение из экспериментальных ддс ТЧЗР.

Остановимся кратко на каждом из этих этапов:

а) расчет двухфазного закона рассеяния.

Двухфазный закон рассеяния $S(\varkappa,\varepsilon)$ рассчитывался в виде линейной комбинации законов рассеяния газовой и жидкостной фаз:

$$S(\varkappa,\varepsilon) = C_{ж} S_{ж}(\varkappa,\varepsilon) + C_{г} S_{г}(\varkappa,\varepsilon) ; \qquad (1)$$

При этом $S_{ж}(\varkappa,\varepsilon)$ и $S_{г}(\varkappa,\varepsilon)$ записывались как сумма трансляционной (в случае жидкости - квазиупругой) и неупругой частей.

В случае жидкости квазиупругая часть закона рассеяния рассчитывалась по формуле (подробнее см. [4]):

$$S^{*}_{кв\ упр}(\varkappa,\varepsilon) = \frac{e^{-\frac{\varkappa^2}{M}\gamma_{ж}(\infty)} \cdot \Delta E(\varkappa)}{\Delta E^2(\varkappa) + 4\varepsilon^2} ; \qquad (2)$$

где M - масса атома водорода в единицах нейтронной массы,
$\Delta E(\varkappa)$ - полуширина естественной линии закона квазиупругого рассеяния,
$\varepsilon = \hbar\omega$,

$$\gamma_{ж}(\infty) = \int_0^{\infty} d\varepsilon \, \frac{g_{ж}(\varepsilon)}{\varepsilon} \, cth \, \frac{\varepsilon}{2kT} ; \qquad (3)$$

Неупругая часть рассчитывалась как свертка квазиупругой и колебательной составляющих $S(\varkappa,\varepsilon)$:

$$S^{*}_{неупр}(\varkappa,\varepsilon) = \int S^{*}_{кв\ упр}(\varkappa,\varepsilon-\varepsilon') \cdot S^{*}_{кол}(\varkappa,\varepsilon') d\varepsilon' ; \qquad (4)$$

где $$S^{*}_{кол}(\varkappa,\varepsilon)=\frac{1}{\pi}\int_0^\infty \cos\varepsilon t\,dt\; e^{-\frac{\varkappa^2}{M}\left[\gamma_*(\infty)-\gamma_*(t)\right]-\frac{\varepsilon}{2kT}}; \qquad (5)$$

и $$\gamma_*(t)=\int_0^\infty \frac{d\varepsilon}{\varepsilon}\, g_*(\varepsilon)\,\frac{\cos\varepsilon t}{sh\,\frac{\varepsilon}{2kT}}; \qquad (6)$$

Обобщенный спектр частот атома водорода в жидкой фазе $g_*(\varepsilon)$ при расчетах брался из работы [4] .

Для газообразной фазы трансляционная часть закона рассеяния определялась по формуле:

$$S^{г}_{тр}(\varkappa,\varepsilon)=\sqrt{\frac{M}{2\pi kT\varkappa^2}}\; e^{-\frac{M}{2kT\varkappa^2}\left(\varepsilon+\frac{\varkappa^2}{2M}\right)^2}\cdot e^{-\frac{\varkappa^2}{M}\gamma_г(\infty)}; \qquad (7)$$

Расчет неупругой части газообразной фазы проводился по формулам, аналогичным (4 - 6), при замене $S^{*}_{кв\,упр}$ на $S^{г}_{тр}$ и $g_*(\varepsilon)$ на $g_г(\varepsilon)$. $\gamma_г(\infty)$ рассчитывалась также, как и $\gamma_*(\infty)$, заменяя $g_*(\varepsilon)$ на $g_г(\varepsilon)$ (см. выражение (3)). Обобщенный спектр частот атома водорода в газообразной фазе воды $g_г(\varepsilon)$ брался из работы [1] ;

б) расчет двухфазного ддс, адекватного экспериментальному.

Для адекватного сравнения расчетных ддс с экспериментальными в программе проводился учет методических погрешностей, главные из которых обусловлены конечным разрешением спектрометра, ослаблением потока однократно рассеянных нейтронов, дополнительным вкладом многократно рассеянных нейтронов.

Следует отметить, что, если двухфазный закон рассеяния является линейной комбинацией законов рассеяния для жидкой и газообразной фаз, то вклад МКР (многократно рассеянных) нейтронов нельзя получить как линейную комбинацию эффектов МКР, вычисленных отдельно на образцах жидкой и газообразной фаз. Тем не менее, как только мы имеем матрицу двухфазного закона рассеяния, учет упомянутых выше погрешностей ничем принципиально не отличается от случая однофазного образца;

в) выделение из экспериментальных ддс ТЧЗР.

Как уже упоминалось выше, особенности жидкоподобного и газоподобного поведения воды наиболее чувствительным образом сказываются на ТЧЗР нейтронов $S_{тр}(\varkappa,\varepsilon)$. С другой стороны, необходимость выделения $S_{тр}(\varkappa,\varepsilon)$ обусловлена тем, что в теоретических основах метода корреляционных функций большинство выражений,

применяемых для получения и исследования корреляционных функций, связано именно с этой величиной.

В программе "FISC - 2FASE" кроме ддс, адекватного экспериментальному, рассчитываются также отдельные составляющие этого ддс, а именно:

$ддс^{окр}_{тр}$ - вклад в наблюдаемое ддс от однократного рассеяния в трансляционной части;

$ддс^{окр}_{неупр}$ - вклад в наблюдаемое ддс от однократного рассеяния в неупругой части,

а также вклад многократно рассеянных нейтронов. Поэтому становится возможным приближенное определение ТЧЗР из экспериментальных данных. В программе это делается методом умножения, в котором рассчитывается отношение:

$$f_p = ддс^{окр}_{тр} / ддс_p ; \qquad (8)$$

где "р" означает расчет, в отличие от эксперимента, который ниже обозначен буквой "Е". Далее предполагается, что в эксперименте отношение $ддс^{окр}_{тр} / ддс_E$ такое же, как в расчете, и тогда:

$$ддс^{окр}_{тр} = ддс_E \cdot f_p ; \qquad (9)$$

Отсюда по известной формуле рассчитывается экспериментальная трансляционная часть закона рассеяния $S_{тр}(\varkappa, \varepsilon)$.

Полученная таким образом ТЧЗР приведена на рисунках 1 и 2.

Описанная процедура выделения ТЧЗР из экспериментальных данных предполагает достаточную точность расчетной модели. В данном случае использовалась расчетная модель, которая получена нами в работе [2] с помощью итерационной процедуры и с вполне удовлетворительной точностью описывает экспериментальные ддс (см. рис. 6,7 из [2]).

1.2. Экспериментальные кривые ТЧЗР анализировались по форме путем описания их суперпозицией лоренциана и гауссиана. Такое описание имело целью проверить справедливость предложенной нами ранее двухфазной модели и извлечь еще раз независимым образом относительные концентрации жидкостной и газовой фаз. Оптимальная подгонка модельных и экспериментальных кривых проводилась с использованием специальной программы, основанной на байесовском подходе [5] . В качестве параметров подгонки принимались амплитуды гауссиана и лоренциана. Полуширина последнего, как это и предполагалось в двухфазной модели считалась одинаковой и независящей от средней плотности образца и бралась из работы [1] .

Результаты применения двухфазной модели (т.е. описание ТЧЗР в виде линейной комбинации, аналогичной (I)) также представлены на рис. I и 2. Видно, что на основе этой модели можно добиться удовлетворительного описания экспериментальных кривых ТЧЗР. Относительные концентрации фаз, полученные таким способом, оказываются близкими к тому, что было найдено нами ранее [2] (рис. 3).

§ 2. ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ ПРОИЗВОДНАЯ ПО ДАВЛЕНИЮ ОТ ЗАКОНА РАССЕЯНИЯ И ЭФФЕКТЫ ТРОЙНЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ

2.I. В работах последних лет заметным образом проявляется интерес исследователей к изучению тройных корреляций в жидкостях. Необходимость учета эффектов тройных корреляций обусловлена, по крайней мере, двумя причинами:

а) невозможностью оценки термодинамических свойств жидкости без учета тройной корреляционной функции,

б) знание тройной корреляционной функции дает возможность проверить существующие в парной теории динамические модели жидкости.

Теоретические основы физики простых жидкостей с привлечением аппарата тройных корреляционных функций, а также оценка роли этих функций при определении различных макроскопических свойств жидкостей изложены в работах [6 – 11]. Авторы подчеркивают, что даже в случае парной теории, в отсутствие прямых трехчастичных взаимодействий, когда потенциальная энергия системы может быть представлена как сумма энергий парных взаимодействий, все термодинамические свойства жидкостей могут быть рассчитаны, если известны парная корреляционная функция и ее производные по плотности и температуре, которые в свою очередь связаны с тройной корреляционной функцией [11].

Здесь же показано, что такие свойства как тепловое расширение, термический коэффициент сжимаемости, удельная теплоемкость и др. включают в себя большой вклад тройной функции распределения и не могут быть оценены без знания этой функции. Что касается проверки динамических моделей жидкости, то в работе [6], в частности, была проведена проверка приближенных уравнений для парной корреляционной функции. Кроме этого авторами было показано, что изотермическая производная по давлению от закона рассеяния связана с тройной корреляционной функцией $G_{3c}(\vec{r},\vec{s},t)$ следующим соотношением:

$$\rho\kappa T\left[\frac{\partial S_s(\varkappa,\varepsilon)}{\partial P}\right]_{T=const} = \rho\int e^{i(\vec{\varkappa}\vec{r}-\varepsilon t)}d\vec{r}\,dt\int d\vec{s}\,K(\vec{r},\vec{s},t); \qquad (10)$$

где $$K(\vec{r},\vec{s},t) = G_{3c}(\vec{r},\vec{s},t) - \rho g(s) G_s(\vec{r},t); \qquad (11)$$

Здесь $G_s(\vec{r},t)$ - автокорреляционная функция Ван-Хова,

$G_{3c}(\vec{r},\vec{s},t)$ - тройная корреляционная функция, представляющая собой вероятность обнаружить частицу, находившуюся в точке $r = 0$ в момент времени $t = 0$ в положении $\vec{r}, t$ при условии, что другая частица находится в момент $t = 0$ в положении $\vec{s}$.

Запишем выражение (11) в виде:

$$G_{3c}(\vec{r},\vec{s},t) = K(\vec{r},\vec{s},t) + \rho g(s) G_s(\vec{r},t); \qquad (12)$$

Видно, что, если опустить взаимодействие между частицей, находящейся в положении $r = 0$ в момент времени $t = 0$, и частицей, находящейся в положении $\vec{s}$, то $G_{3c}(\vec{r},\vec{s},t)$ сведется к $\rho g(s) G_s(\vec{r},t)$. Следовательно, $K(\vec{r},\vec{s},t)$ представляет собой часть G_{3c}, отвечающую за взаимодействие и учитывающую движение пробной частицы к точке $\vec{r}$. При этом пробная частица как бы рассеивается на частице, находящейся в положении $\vec{s}$.

Кроме этих выражений полезно отметить полученные авторами правила сумм:

$$\int d\varepsilon \left[\frac{\partial S_s(\varkappa,\varepsilon)}{\partial P}\right]_T = 0; \qquad \int d\varepsilon\, \varepsilon^2 \left[\frac{\partial S_s(\varkappa,\varepsilon)}{\partial P}\right]_T = 0; \qquad (13)$$

которые говорят о том, что производная по давлению $\left.\frac{\partial S_s(\varkappa,\varepsilon)}{\partial P}\right|_T$ имеет как положительную, так и отрицательную часть и должна пересекать нуль по крайней мере дважды.

Из экспериментальных работ следует остановиться на работе [9], где измерено сечение неупругого рассеяния медленных нейтронов на плотном газообразном азоте при различных давлениях $\sim$ 240 атм при комнатной температуре и получена производная по давлению от когерентного закона рассеяния $[\partial S_d(\varkappa,\varepsilon)/\partial P]_T$, связанная с тройной корреляционной функцией $G_{3d}(\vec{r},\vec{s},t)$.

Производная по давлению от закона некогерентного рассеяния нейтронов газообразным водородом при T = 85 K и P = 110; 120; 130 атм была получена в работе [10].

2.2. Имеющиеся в нашем распоряжении экспериментальные данные по ТЧЗР для различных плотностей водяного пара при фиксированной температуре дают возможность получить величину $[\Delta S_{in}(\varkappa,\varepsilon)/\Delta P]_T$

и тем самым оценить эффекты тройных корреляций в надкритической воде. Поскольку речь идет о чисто качественных оценках, при нахождении $\left[\Delta S_{TP}(\varkappa,\varepsilon)/\Delta P\right]_{T=const}$ мы вместо экспериментальных кривых будем использовать их описание на основе двухфазной модели, удовлетворительное согласие которой с экспериментальными данными было продемонстрировано выше.

В рамках двухфазной модели ТЧЗР записывалась выражением, аналогичным (I):

$$S^{TP}(\varkappa,\varepsilon) = C_* S_*^{TP}(\varkappa,\varepsilon) + C_г S_г^{TP}(\varkappa,\varepsilon); \qquad (14)$$

Отсюда:

$$\left[\frac{\Delta S(\varkappa,\varepsilon)}{\Delta P}\right]_г^{TP} = \left[\frac{\Delta C_*}{\Delta P}\right]_г S_*^{TP}(\varkappa,\varepsilon) + C_*\left[\frac{\Delta S_*^{TP}(\varkappa,\varepsilon)}{\Delta P}\right]_г + \left[\frac{\Delta C_г}{\Delta P}\right]_г S_г^{TP}(\varkappa,\varepsilon) + C_г\left[\frac{\Delta S_г^{TP}(\varkappa,\varepsilon)}{\Delta P}\right]_г; \qquad (15)$$

Как уже упоминалось, ТЧЗР, рассчитанного по модели жидкости представляет собой лоренциан, а $S_г^{TP}(\varkappa,\varepsilon)$ описывается гауссианом. Имея в виду, что в данной модели ни лоренциан, ни гауссиан от давления не зависят, и учитывая, что $C_ж + C_г = 1$, из выражения (15) получаем формулу для расчета $\left[\Delta S(\varkappa,\varepsilon)/\Delta P\right]_г^{TP}$:

$$\left[\frac{\Delta S(\varkappa,\varepsilon)}{\Delta P}\right]_г^{TP} = \left[\frac{\Delta C_*}{\Delta P}\right]_г \cdot \left[S_*^{TP}(\varkappa,\varepsilon) - S_г^{TP}(\varkappa,\varepsilon)\right]; \qquad (16)$$

Здесь $\left[\Delta C_*/\Delta P\right]_г$ взято из экспериментальной кривой рис. 3 для трех средних давлений: $\bar{P}$ = 109; 211; 283 атм.

Полученные таким образом производные $\left[\Delta S(\varkappa,\varepsilon)/\Delta P\right]_{г,\bar{P}_{1,2,3}}^{TP}$ приведены на рис. 4. Из рисунка видно, что при фиксированном $\varkappa$ с уменьшением $\bar{P}$ (т.е. при движении в "газовую" сторону) амплитуда производных уменьшается. Это связано с тем, что уменьшается доля жидкой фазы $C_ж$. В состоянии идеального газа, когда $C_ж \to 0$, производная по давлению также стремится к нулю. Такое же объяснение поведению производных можно дать, рассматривая так называемый параметр столкновений y (подробнее см. § 3):

$$y = \frac{v_c}{\sqrt{2}\, D \varkappa}; \qquad (17)$$

где v_c и D - тепловая скорость молекул и коэффициент самодиффузии соответственно.

При $T = const$ и $\varkappa = const$ уменьшение давления $\bar{P}$ т.е. уменьшение плотности системы, приводит к росту коэффициента самодиффузии D (в газах при не очень высоких давлениях, как известно, $D \sim 1/\rho$) и, следовательно, к уменьшению параме

ра столкновений γ . Это соответствует уменьшению интенсивности взаимодействия, что и проявляется на рисунке как уменьшение амплитуды производных. Выражение (17) объясняет также и увеличение амплитуды при уменьшении передачи импульса $\varkappa$ при фиксированных значениях T и $\overline{P}$.

2.2. Для дальнейшего анализа полученных данных воспользуемся выражением (12), после интегрирования которого получаем:

$$\int d^3s\, G_{sc}(\vec{r},\vec{s},t) = \int d^3s\, K(\vec{r},\vec{s},t) + G_s(\vec{r},t)\,\rho\cdot\int d^3s\, g(s)\,; \qquad (18)$$

Исходя из определения G_{sc} , можно сделать заключение, что интеграл от этой функции - есть вероятность обнаружить пробную частицу в положении $\vec{r}, t$, если в начальный момент времени она находилась в точке r = 0 при влиянии на нее совокупности всех других частиц.

Запишем ТЧЗР через пространственно-временные автокорреляционные функции. В этом случае выражение (16) в рамках двухфазной модели будет иметь вид:

$$\left[\frac{\partial S(\varkappa,\varepsilon)}{\partial r}\right]_T^{TP} = \frac{\Delta C_*}{\Delta P}\,\frac{1}{2\pi\hbar}\int dt\, d^3r\, exp(\vec{\varkappa}\vec{r}-\varepsilon t)\left[G_s^*(\vec{r},t) - G_s^r(\vec{r},t)\right]; \qquad (19)$$

где $G_s^*(\vec{r},t)$ и $G_s^r(\vec{r},t)$ - пространственно-временные автокорреляционные функции, имеющие в нашем случае гауссовский вид с ширинными функциями:

$$\gamma^*(t) = 2\mathcal{D}t\,; \quad \gamma^r(t) = \frac{kT}{\mu}t^2\,; \qquad \text{(см. рис. 5)}$$

Сравнивая выражения (10) и (19), в рамках нашей модели имеем:

$$\int d^3s\, K(\vec{r},\vec{s},t) = \frac{\Delta C_*}{\Delta P}\,\frac{kT}{2\pi\hbar}\left[G_s^*(\vec{r},t) - G_s^r(\vec{r},t)\right] = a - b \qquad (20)$$

$$G_s(\vec{r},t)\,\rho\cdot\int d^3s\, g(s) = \rho\int g(s)\,d^3s\,\left[C_*\cdot G_s^*(\vec{r},t) + C_r\cdot G_s^r(\vec{r},t)\right] = c + d \qquad (21)$$

Представив таким образом слагаемые правой части уравнения (18), можно качественно проследить поведение функции

$$\Psi(\vec{r},t) = \int d^3s\, G_{sc}(\vec{r},\vec{s},t) = \Psi_1 + \Psi_2$$

в отдельных ее составляющих для двух временных областей ($t < t_0$

и $t > t_0$) (см. рис. 5). Характерное время t_0 определяется из условия равенства ширинных функций $\gamma_*(t) = \gamma_r(t)$ и равно:

$$t_0 = 2\mathcal{D}_0 \mu / kT ; \qquad (22)$$

На основании рис. 5 можно оставить представление о том, каким образом трехчастичные взаимодействия влияют на автокорреляцию молекул надкритической воды. Видно, что при малых временах ($t < t_0$) и на малых расстояниях ($r \lesssim \sqrt{\gamma(t)}$), трехчастичные взаимодействия ослабляют автокорреляции, т.е. способствуют быстрейшему отходу частицы от ее первоначального положения. При больших временах ($t > t_0$) и малых расстояниях эти взаимодействия, наоборот, препятствуют движению частицы, усиливая автокорреляции. На больших расстояниях ($r > \gamma(t)$) описанные эффекты меняют знак, а при дальнейшем увеличении расстояния, как и следовало ожидать, влияние трехчастичных взаимодействий становится исчезающе малым.

§ 3. СРАВНЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ С ПРЕДСКАЗАНИЯМИ КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

Представляет интерес сравнить имеющиеся в нашем распоряжении экспериментальные данные по трансляционному движению молекул воды с предсказаниями кинетической теории.

Заметный прогресс, достигнутый этой теорией в последние годы, в описании плотных газовых систем [12] и широкое применение метода молекулярной динамики к изучению таких систем [13] позволили существенно продвинуться вперед в понимании микродинамики плотных газов, что, в свою очередь, вызвало интерес к их экспериментальному изучению [14 - 16] . Из решения кинетического уравнения Больцмана для ряда упрощенных физических моделей может быть получена пространственно-временная корреляционная функция $G_s(\vec{r}, t)$ и соответствующий ей закон некогерентного рассеяния $S_s(\varkappa, \varepsilon)$ [17, 18] . Тем самым появляется возможность провести сравнение предсказаний кинетической теории с результатами нейтронного эксперимента.

Мы сделаем это, воспользовавшись результатами работы [19] , где решение уравнения Больцмана-Энскога выполнено для модели твердых сфер, нашедшей успешное применение в качестве нулевого приближения при описании реальных газовых систем в широком диапазоне плотностей.

Функцию $S_s(\varkappa, \varepsilon)$ в этом случае удобно выразить через приведенные аргументы x и y , определяемые следующим образом:

$$x = \omega / \sqrt{2}\, \varkappa v_0 \; ; \tag{23}$$

где $v_0 = \left(kT/m\right)^{1/2}$ – тепловая скорость частиц газа;

$$y = \frac{8}{3}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\, \rho \frac{\sigma^2}{\varkappa} \; ; \tag{24}$$

где ρ – плотность частиц;

σ – эквивалентный диаметр твердых сфер.

Величину "y" принято называть параметром столкновения, который характеризует собой интенсивность межчастичного взаимодействия в среде. По физическому смыслу этот параметр представляет собой отношение области, которую "видит" нейтрон ($1/\varkappa$), к среднему пробегу частиц между соударениями (в модели твердых сфер $\bar{\ell} = \frac{3}{8}\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{\rho \sigma^2}$).

С учетом того, что коэффициент самодиффузии в этой модели

$$\mathcal{D} = \frac{3}{8\sqrt{\pi}} \frac{v_0}{\rho \sigma^2} \; ; \tag{25}$$

(24) принимает вид:

$$\frac{1}{y} = \sqrt{2}\, \varkappa \frac{\mathcal{D}}{v_0} \; ; \tag{26}$$

Таким образом, параметр столкновения y выражается через измеряемый экспериментально коэффициент самодиффузии $\mathcal{D}$, который оказывается единственным параметром используемой теории.

В двух предельных случаях функция $S_s(x,y)$ может быть записана в аналитической форме:

а) $y \to 0$ (длина волны нейтрона много меньше пробега частиц между соударениями, газовый предел); в этом случае

$$S_s(x,y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-x^2\right) ; \tag{27}$$

– гауссиан с постоянной полушириной

$$\Delta E_{1/2} = X_{\text{газ}} = 1{,}665 \quad \text{(кривая 1 рис. 6);}$$

б) $y \to \infty$ (интенсивное межчастичное взаимодействие, гидродинамический предел); в этом случае

$$S_s(x,y) = \frac{1}{\pi} \frac{4y}{1 + 4x^2 y^2} , \tag{28}$$

– лоренциан с полушириной

$$\Delta E_{1/2} = X_{\text{к}} = 1/y \quad \text{(кривая 2 рис. 6).}$$

Хотя два этих предельных случая хорошо известны, однако, кинетическая теория дает возможность получить $S_s(x,y)$ и в переходной области, где $y \sim 1$. Полуширина $S_s(x,y)$ как функция

$1/y$, рассчитанная в [19] для модели твердых сфер, представлена на рис. 6 кривой 3. Видно, что согласно предсказанию кинетической теории переход от рассеяния на идеальном газе к рассеянию на жидкости, связанный с увеличением интенсивности межчастичного взаимодействия, должен сопровождаться сужением полуширины $S_s(x,y)$. В иностранной литературе этот эффект получил название collisional narrowing . Переходная область представляет наибольший интерес, т.к. следует ожидать, что именно здесь должен проявиться характер сил взаимодействия между частицами.

На том же рис. 6 нанесены в приведенной форме полученные нами экспериментально естественные полуширины ТЧЗР для водяного пара различной плотности. Необходимые для этого перехода данные по коэффициенту самодиффузии закритической воды взяты из работы [20] , где он был получен методом ЯМР в широкой области температур и давлений.

Рассмотрение рис. 6 позволяет сделать следующие качественные выводы:

а) в обоих предельных случаях ($y \gg 1$ и $y \ll 1$) экспериментальные результаты близки к тому, что предсказывает теория, что говорит об общей взаимосогласованности теории и эксперимента;

б) в переходной области экспериментальные точки систематически лежат ниже теоретической кривой; этот факт можно интерпретировать, как проявление сил притяжения, действующих между реальными частицами и не учитываемых моделью твердых сфер. Наличие притяжения приводит к связыванию частиц, ослаблению их миграции и, следовательно, к дополнительному сужению линии по сравнению с тем, что имело бы место при данном y в газе твердых сфер. Подобное явление наблюдалось также и в работе [14] , где с моделью твердых сфер сравнивались результаты, полученные на газообразном водороде.

Для того, чтобы из анализа рис. 6 извлечь более подробную информацию о характере сил, действующих в исследуемом веществе, требуется эксперимент с лучшей статистической точностью и расчеты, учитывающие конкретный характер межчастичных сил.

ВЫВОДЫ

1. С использованием специально разработанной программы из полного закона рассеяния медленных нейтронов надкритической водой извлечена его трансляционная часть (ТЧЗР).

2. Еще раз, теперь на уровне ТЧЗР, показана возможность описания сечения рассеяния медленных нейтронов надкритической водой двухфазной моделью; найденные из этого описания относительные концентрации жидкостной и газовой фаз удовлетворительно согласуются с полученными ранее.

3. Получена изотермическая производная от ТЧЗР по давлению, а из нее извлечена информация о тройных корреляциях в воде и качественно проанализировано их влияние на парную автокорреляционную функцию молекул воды.

4. Сравнение естественной экспериментальной полуширины ТЧЗР с предсказаниями обобщенной кинетической теории показало, что даже при закритических температурах и умеренных плотностях трансляционное движение молекул водяного пара не может быть описано моделью твердых сфер, а демонстрирует эффекты, связанные с влиянием сил межмолекулярного притяжения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лисичкин Ю.В., Искендеров С.М., Новиков А.Г., Фомичев Н.К. Взаимодействие медленных нейтронов с водой в околокритической и надкритической области. Часть I. Препринт ФЭИ-1366, Обнинск, 1983.

2. Новиков А.Г., Лисичкин Ю.В., Фомичев Н.К. Взаимодействие медленных нейтронов с водой в околокритической и надкритической области. Часть 2. Препринт ФЭИ-1403, Обнинск, 1983.

3. Лисичкин Ю.В., Довбенко А.Г., Ефименко Б.А. и др. Учет конечных размеров образца при обработке измерений дважды дифференциальных сечений рассеяния медленных нейтронов. ВАНТ, серия: Ядерные константы, вып. 2 (33), с. 12. М.(1979).

4. Новиков А.Г., Лисичкин Ю.В., Фомичев Н.К., Шулепин С.В. Температурная зависимость обобщенного частотного спектра воды. Препринт ФЭИ-1548, Обнинск, 1984.

5. Искендеров С.М., Ваньков А.А., Новиков А.Г. Восстановление формы естественной линии в спектрах квазиупругого рассеяния медленных нейтронов водой. ВАНТ, серия Ядерные константы, вып. 34, с. 44. М. (1979).

6. Egelstaff P.A. The Structure of Simple Liquids. Ann. Rev. Phys. Chem. 1973, v. 24, p. 159.

7. Egelstaff P.A., Page D.I., Heard C.R.T. Experimental Study of the Triplet Correlation for Simple Liquids. J. Phys. C.: Solid St. Phys., v. 4, p. 1453, 1971.

8. Egelstaff P.A. Inel. Neutr. Scatt. Proc. of Symp. IAEA, Vienna, 1972.

9. Hawkins R.K., Egelstaff P.A. Time - dependent Triplet Correlations in Dense Nitrogen Gas. Mol. Phys., 1975, v. 29, N 6, p. 1639.

10. Chen S.H., Lefevre Y., Mazenko G., Egelstaff P.A. Pressure dependence of the incoherent scattering law and the time - dependence triplet correlation function in dense hydrogen gas. Mol. Motions in Liquids, 1974, p.p. 507 - 516.

11. McNeil W.J., Madden W.G., Haymet A.D.J., Rice S.A. Triplet correlation functions in the Lennard-Jones fluid: Tests against molecular dynamics simulations. J. Chem. Phys., 1983, v. 78, N 1, p. 388.

12. Mazenko G., Yip S. Fully Renormalized Kinetic theory of thermal fluctuations in liquids. Molecular Mot. in liquids. Proc. of Symp. Paris, 1974, p. 79.

13. Лагарьков А.Н., Сергеев В.М. Метод молекулярной динамики в статистической физике. УФН, 1978, т. 125, с. 409.

14. Lefevre Y., Chen S-H., Yip S. Translational line narrowing in pressurized hydrogen gas. Inelast. Neutron Scatt. Proc. of Symp. AERE, Vienna, 1972, p. 445.

15. Chen S-H., Postol T., Skold K. Study of self-diffusion in dense hydrogen gas by quasielastic incoherent neutron scattering. Phys. Rev. A16 , 1977, p. 2112.

16. Olsson L. Molecular Dynamics of Methane at low and moderate densities studied by cold neutron scattering. Physica Scripta. 1976, v. 13, p. 53.

17. Nelkin M., Chatak A. Simple Binary Colligion Model for Van-Hove's $G_s(r,t)$. Phys. Rev., 1964, v. 135, p. 4.

18. Mazehko G., Wei T., Yip S. Thermal fluctuation in hard-sphere gas. Phys. Rev. A6, 1972, p. 1981.

19. Chen S-H., Ten H., Yip S. Molecular interactions and neutron scattering from moderately dense gases. Inel. Neutron Scatt. Proc. of Symp. AERE, Vienna, 1977, v. 2, p. 81.

20. Lamb W., Hoffman G., Jonas J. Self-diffusion in compressed supercritical water. J. Chem. Phys., 1981, v. 74, p. 6875.

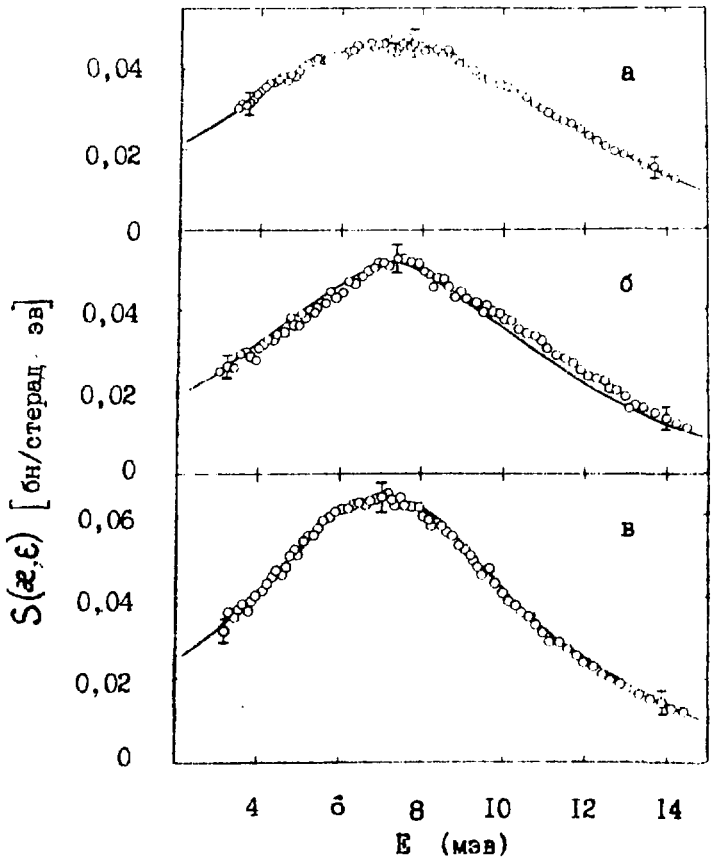

Рис. I. Трансляционная часть закона рассеяния:
T = 400°C; $æ_0$ = I,I86 Å^{-I}
а – ρ = 0,02 г/см^3;
б – ρ = 0,I9 г/см^3;
в – ρ = 0,3I2 г/см^3;
——— – расчет по двухфазной модели.

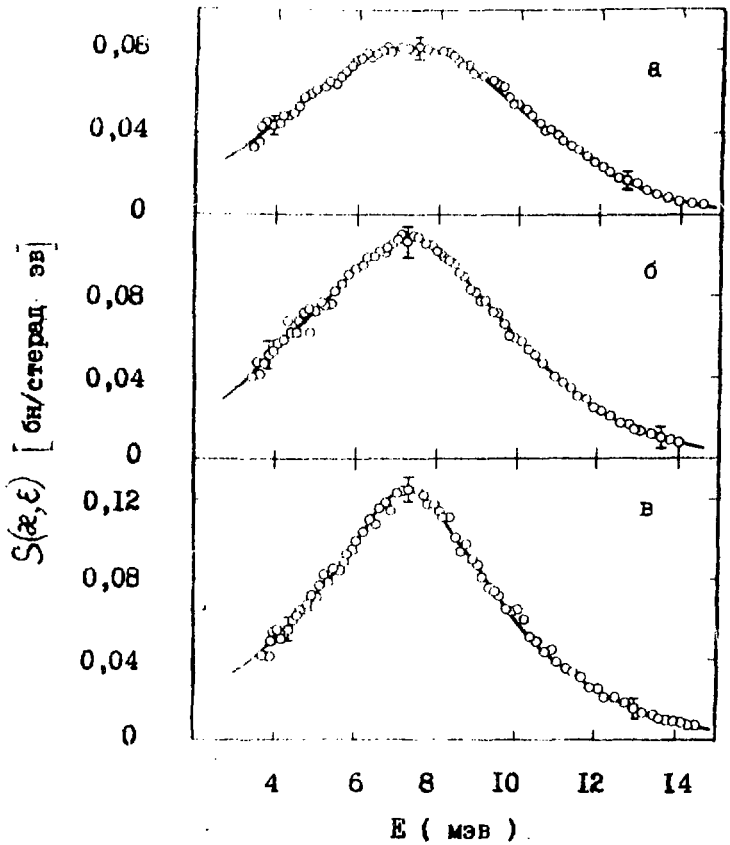

Рис. 2. Трансляционная часть закона рассеяния:
T = 400°C; $\varkappa_0$ = 0,809 Å^{-1}
а – ρ = 0,02 г/см^3;
б – ρ = 0,0714 г/см^3;
в – ρ = 0,312 г/см^3;
——— – расчет по двухфазной модели.

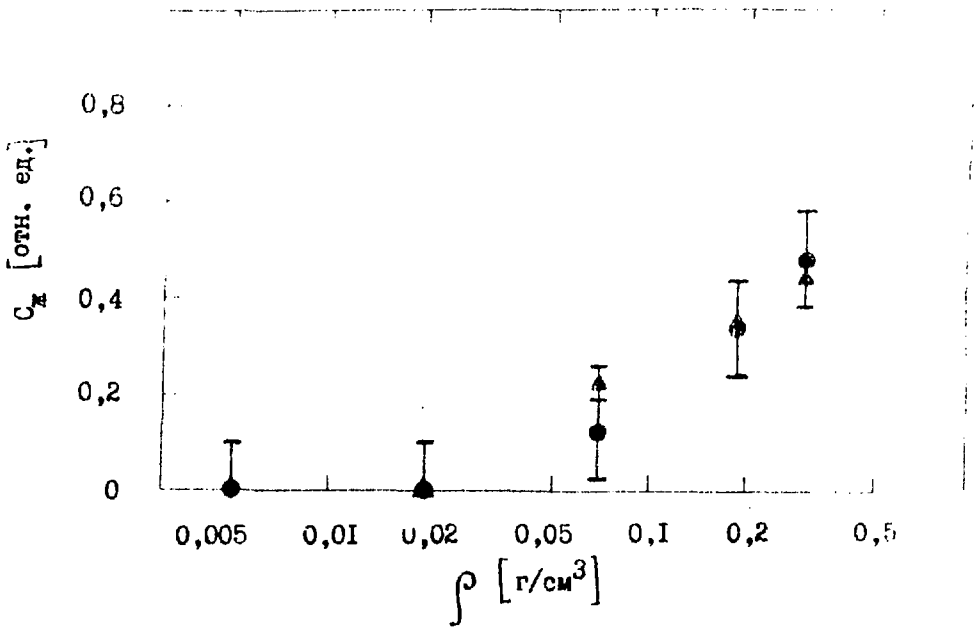

Рис. 3. Зависимость относительной концентрации жидкой $C_ж$ фазы от плотности:
● - результаты работы [2] ;
▲ - результаты настоящей работы.

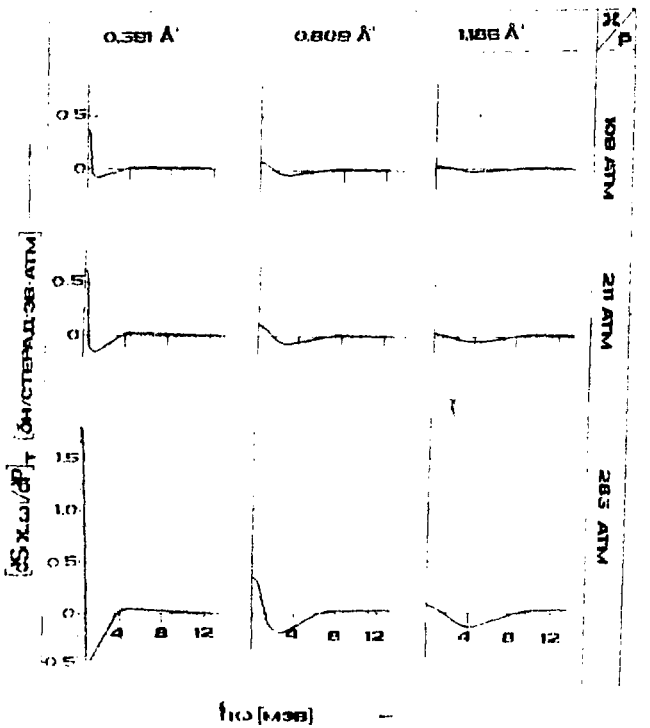

Рис. 4. Изотермические производные от закона рассеяния по давлению.

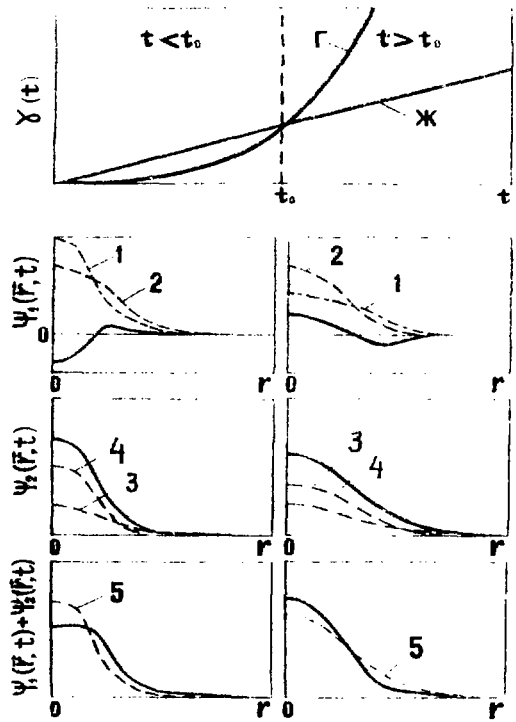

Рис.5. Влияние трехчастичного взаимодействия на форму автокорреляционной функции:

1 – a } см. (20);
2 – b }

3 – c } см. (21);
4 – d }

5 – $\psi_3(\vec{r},t)$

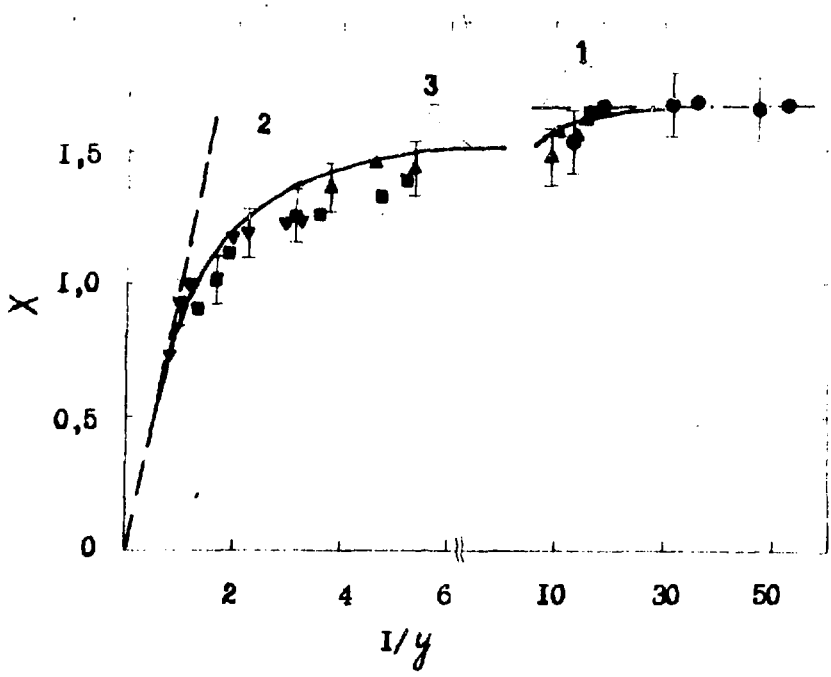

Рис. 6. Полушкрина трансляционной части закона рассеяния как функция $1/y$ в приведенных единицах:

● - ρ = 0,02 г/см^3;
▲ - ρ = 0,0714 г/см^3;
■ - ρ = 0,19 г/см^3;
▼ - ρ = 0,312 г/см^3;
1 - газовый предел;
2 - гидродинамический предел;
3 - расчет для модели твердых сфер [19] .

1216-85-85

Технический редактор **Н. П.** Герасимова.

Подписано к печати 20.08.1985 г. Т-17972 Формат 60 90 .
Офсетная печать Усл. п. л. 1,3 Уч.-изд. л. 0,9 Тираж 65 экз.
Цена 14 коп. ФЭИ-1739 Индекс 3624

Отпечатано на ротапринте ФЭИ, г. Обнинск

13 коп. Индекс 3624

Взаимодействие медленных нейтронов с водой в околокритической и надкритической области.
Анализ трансляционной части закона рассеяния.
ФЭИ-1739, 1985, 1-20.