

С 342Г

Г 604

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

Р - 1903



В.В. Голиков, И. Жуковская, Ф.Л. Шапиро,
А. Шкатула, Е. Яник

РАССЕЯНИЕ ХОЛОДНЫХ НЕЙТРОНОВ
НА ВОДЕ
И НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ

Представлено на Международный симпозиум по
неупругому рассеянию нейтронов в твердых телах и
жидкостях. Бомбей. Декабрь, 1964.

ЛАБОРАТОРИЯ НЕЙТРОННОЙ ФИЗИКИ

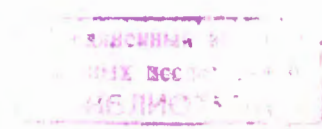
1964

Р - 1803

В.В. Голиков, И. Жуковская, Ф.Л. Шапиро,
А. Шкатула, Е. Яник

РАССЕЯНИЕ ХОЛОДНЫХ НЕЙТРОНОВ
НА ВОДЕ
И НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ

Представлено на Международный симпозиум по
неупругому рассеянию нейтронов в твердых телах и
жидкостях. Бомбей. Декабрь, 1964.



2822,1 30-

I Введение

В последние годы выполнено большое число работ, посвященных изучению динамики молекул в различных жидкостях с помощью рассеяния холодных нейтронов^{/1-3/}.

Наибольшее число публикаций посвящено спектрам рассеяния холодных нейтронов в воде^{/4-8/}. Интерес к воде стимулировался, в частности, результатами работ^{/4,5/}. В этих работах, во-первых, проявились пики, соответствующие дискретным передачам очень малых порций энергии порядка 10^{-3} эв; во-вторых, наблюдаемый нейтронами коэффициент самодиффузии молекул воды в воде D был найден удивительно малым - $D < 0,1 D_0$, где D_0 - коэффициент самодиффузии, измеренный классическими методами, такими, например, как ядерный парамагнитный резонанс. В других работах^{/7,8/}, однако, эти эффекты не наблюдались.

Для выяснения положения нами было предпринято изучение квазиупругого рассеяния нейтронов в воде с разрешающей способностью лучшей, чем использованная в предыдущих работах. Улучшение разрешения стало возможным благодаря использованию в качестве источника нейтронов импульсного быстрого реактора (ИБРА) ОИЯИ^{/9,10/}. Измерения проводились с водой комнатной температуры. Было найдено^{/11/}, что пики, соответствующие малым дискретным передачам энергии, если и существуют, то интенсивность их очень мала - не более нескольких процентов от общей интенсивности рассеяния при данном времени пролета. Было показано, что уширение нейтронной линии при рассеянии определенно существует; если игнорировать возможное наличие малых передач энергии и считать подложку пол квазиупругим пиком примерно постоянной, то наблюдаемый коэффициент диффузии равен $D = 0,5 D_0$.

Представляло определенный интерес проведение подобных измерений на других водородосодержащих жидкостях, отличающихся друг от друга характером межмолекулярного взаимодействия. В настоящей работе излагаются и обсуждаются дальнейшие результаты, полученные для воды, и данные для некоторых других жидкостей, как образующих межмолекулярные водородные связи (этиленгликоль, уксусная кислота), так и не образующих подобные связи (бензол, нафталин, диоксан). Некоторое усовершенствование установки позволило распространить измерения на область больших передач энергии (неупругое рассеяние) и проводить их при различных температурах, в том числе и ниже точки плавления.

II. Описание экспериментального метода

Использованная экспериментальная установка показана на рис. 1 и кратко описана в работе /12/. Быстрые нейтроны из реактора попадают на замедлитель, установленный вблизи активной зоны. Вплотную за замедлителем помещен блок бериллия длиной 32 см, являющийся фильтром холодных нейтронов. Бериллий и замедлитель охлаждаются до температуры жидкого азота. Фильтрованный пучок холодных нейтронов со средней энергией $\approx 0,0035$ эв и резкой границей при 0,0052 эв падает на исследуемый образец, расположенный на расстоянии ≈ 25 см от бериллия. Между бериллием и образцом находится кадмиевая заслонка, служащая для перекрытия пучка холодных нейтронов перед образцом с целью измерения фона, регистрируемого детектором.

Энергия нейтронов, рассеянных на образце на угол 75° , измеряется по времени пролета расстояния "образец-детектор" в большинстве экспериментов при помощи 1024-канального временного анализатора с шириной канала 32 мксек. В данной работе в основном использовалась прелетная база ≈ 17 м; в отдельных опытах ≈ 45 м. В качестве детектора использовался спинтиляционный детектор площадью 2000 см^2 /13/.

Схема контейнера, в который заключалась изучаемая жидкость, приведена на рис. 2. Корпус контейнера изготовлен из толстого листа кадмия, в котором имеется углубление, глубина которого определяет толщину образца. Для уменьшения многократного рассеяния толщины образцов варьировались в пределах 0,2 - 0,7 мм; в большинстве опытов пропускание образца составляло не менее 85%. Со стороны пучка нейтронов жидкость закрывалась алюминиевой фольгой толщиной ≈ 100 микрон. Рабочая площадь образца составляла $\approx 10 \times 15 \text{ см}^2$. К задней стенке кадмиевого корпуса контейнера прикреплялась система охлаждения и нагрева образца. Для нагрева образца использовалась электрическая спираль, не показанная на рис. 2.

Охлаждение образца осуществлялось пропусканием потока холодного азота, поступающего из криостата с замедлителем и бериллием. Боковые и задняя поверхности контейнера покрыты тепловой изоляцией. Во избежание конденсации влаги на образце при его охлаждении ниже 0°C контейнер закрыт герметичным алюминиевым кожухом толщиной ≈ 100 микрон. Регулировка поступающего для охлаждения образца потока холодного азота и регулировка нагрева образца производились автоматически, так что температура образца поддерживалась во время измерений постоянной в пределах $\pm 0,5^\circ \text{C}$. Пределы измерения температуры образцов составляли $-20^\circ \text{C} + 200^\circ \text{C}$.

На платформе, на которой находился исследуемый образец, мог устанавливаться и второй образец (обычно ванадий). Дистанционно можно было попеременно вводить в пучок холодных нейтронов один из образцов. Периодические измерения рассеяния на ванадии использовались для контроля стабильности электронной аппаратуры и для определения спектра нейтронов, падающих на образец.

III. Экспериментальные результаты

Результаты измерений после вычитания фона с учетом теплового загрязнения пучка холодных нейтронов приводились к постоянной эффективности детектора и исправлялись на пропускание 6-миллиметрового слоя алюминия, находившегося на пути рассеянного пучка, и на ослабление пучка в воздухе (на пролетной базе участок длиной 5 метров не вакуумирован). Суммарная поправка на указанные эффекты представлена на рис. 3. Пик на кривой при энергии $\approx 5,1$ мэв обусловлен дифракционным максимумом сечения рассеяния алюминия при этой энергии. Поправка построена на основании измерений пропускания тех самых алюминиевых листов, которые использовались в эксперименте. Это существенно, так как из-за наличия текстуры величина провала в кривой пропускания различна для разных образцов алюминия.

Некоторые из полученных таким образом нейтронных спектров приведены на рис. 4-8. В измерениях использовались образцы из дважды дистиллированной воды, а для других жидкостей - марки "химический чистый" с дополнительным обезжелезиванием; однако количественного анализа состава образцов не проводилось.

IV. Квазиупругое рассеяние

В модели непрерывной диффузии молекул жидкости пик квазиупругого рассеяния моноэнергетических нейтронов имеет лоренцеву форму с полушириной^{/14/}

$$\Gamma = 2\hbar k^2 D, \quad (1)$$

где $\hbar k^2$ - изменение импульса при рассеянии, D - коэффициент самодиффузии. В модели прыжковой диффузии^{/15/} квазиупругий пик также обладает лоренцевой формой при условии, что время прыжка τ_1 много меньше времени колебательного движения τ_0 . В этом случае, если средний квадрат смещения за время τ_1 много больше среднего квадрата отклонения молекулы от положения равновесия,

$$\Gamma = \frac{2\hbar}{\tau_0} \left(1 - \frac{e^{-2w}}{1 + \kappa^2 D\tau_0} \right), \quad (2)$$

где e^{-2w} - Дебай-Валеровский фактор.

При ступенчатой форме падающего нейтронного спектра $\{ F(E) = 0 \text{ для } E > E_0, F(E)dE \approx E dE \text{ для } E \leq E_0 \}$ квазиупругое рассеяние приводит к размытию границы спектра. При лоренцевой форме линии уширение границы свя-

зано с полушириной Γ соотношением /11/

$$\Gamma = \frac{8E_0}{\pi} \frac{1}{t_0/\Delta t + 5}, \quad (3)$$

где t_0 - время пролета, соответствующее энергии E_0 бериллиевой границы, Δt - полуширина границы в шкале времени пролета (см. рис. 10). С учетом аппаратного разрешения Δt вычислялось по формуле

$$\Delta t = \sqrt{(\Delta t_{\text{жидк}})^2 + (\Delta t_{\text{ванад}})^2}. \quad (4)$$

Здесь $\Delta t_{\text{жидк}}$, $\Delta t_{\text{ванад}}$ - полуширина для жидкости и ванадия соответственно.

При определении величины уширения $\Delta t_{\text{жидк}}$ встает трудная проблема отделения квазиупругого пика от подложки, обусловленной неупругим рассеянием. Поскольку подложка слабо меняется с энергией, мы принимали ее в области бериллиевой границы постоянной, как показано на рис. 10 (кривая 1). Другие способы плавной экстраполяции подложки от руки, указанные на рис. 10 (кривые 2-3), приводили к изменению $\Delta t_{\text{жидк}}$ не более чем на 15 и 25% соответственно. Полученные таким образом значения $\Gamma \approx \Delta E$ для изученных жидкостей при нескольких температурах приведены на рис. 11-14 и в таблицах 1-2.

На рис. 11-14 пунктиром нанесены значения Γ , рассчитанные по формуле непрерывной диффузии (1) на основе значений D , измеренных нейтронными методами или, если таких измерений нет, рассчитанных по формуле Стокса-Эйнштейна из значений вязкости η . Как известно /16,17/, формула Стокса-Эйнштейна

$$D = \frac{kT}{4\pi r \eta}, \quad 2r = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \quad (5)$$

(V - молярный объем, N - число Авогадро) оправдывается с точностью 10-20% для целого ряда жидкостей.

Рассмотрение рис. 11-13 и таблиц 1-2 показывает, что измеренные значения Γ меньше рассчитанных, причем разница особенно велика для жидкостей, в которых существуют межмолекулярные водородные связи (H_2O , уксусная кислота, этиленгликоль при высоких температурах, рис. 14). Уменьшение Γ по сравнению со значением, даваемым (1), можно объяснить прыжковым механизмом диффузии. Направившись вывод, что прыжковая диффузия более сильно проявляется в жидкостях с водородной связью.

Подставляя в (2) измеренное значение Γ и измеренное или вычисленное из (5) значение D , можно определить далее параметр τ_0 — среднее время между прыжками; при этом результат не слишком сильно зависит от фактора Дебая-Валера. В таблице 3 приведены значения τ_0 , рассчитанные в крайних предположениях $W = 0$ и $W = \infty$. Для жидкостей с водородной связью τ_0 составл. от несколько единиц 10^{-12} сек. Для жидкостей, не образующих водородных связей, такой же расчет дает и несколько раз меньшие значения τ_0 , однако использование формулы (2) в этом случае не очень правомерно, так как нет уверенности в справедливости условия $\tau_1 \ll \tau_0$.

V. Квазиупругое рассеяние в вязких жидкостях

Особого обсуждения заслуживают результаты, полученные для этиленгликоля (рис. 14), вязкость которого в изученном интервале температур быстро возрастает с понижением температуры ($\eta = 1; 2,4; 6,7; 35; 70$ спз соответственно при $T = 150; 90; 50; 10; 0^\circ\text{C}/18/$).

На рис. 14 пунктирная кривая дает полуширины квазиупругого пика, рассчитанные по модели непрерывной диффузии /формула (1)/ для значений коэффициента самодиффузии этиленгликоля, полученных по формуле Стокса-Эйнштейна (5) из экспериментальных значений вязкости. Как видно, при низких температурах (больших вязкостях) экспериментальные полуширины $\Gamma_{\text{нейтр}}$ оказываются больше рассчитанных на основании значений вязкости $\Gamma_{\text{вязк}}$. (При $T = 275^\circ\text{K}$ значение $\Gamma_{\text{нейтр}}$ превышает значение $\Gamma_{\text{вязк}}$ в 10 раз). Использование для расчета $\Gamma_{\text{вязк}}$ формулы прыжковой модели диффузии еще более увеличивает эту разницу.

Аналогичное расхождение было отмечено ранее Ларсоном и Дальборгом^{/18/} при изучении рассеяния холодных нейтронов в глицерине и олеиновой кислоте и Саундерсом и Рэйни^{/20/} в опытах со спиртами, причем в последнем случае отличие $\Gamma_{\text{нейтр}}$ от $\Gamma_{\text{вязк}}$ было не очень значительным.

Изложенные факты побуждают прежде всего рассмотреть вопрос о применимости формулы Стокса-Эйнштейна $D\eta = \frac{\text{const}}{\tau}$ в области больших вязкостей. Для некоторых металлов, для которых значения D и η известны как для жидкого, так и для твердого состояний^{/18,21/}, произведение $D\eta$ при переходе от жидкости к твердому телу возрастает на 6-8 порядков. Поскольку увеличение τ привело бы к обратному эффекту, это означает, что механизм одного из процессов, вероятно, вязкости, в твердых телах иной, чем в жидкостях. Можно было подозревать, что отклонения от формулы Стокса-Эйнштейна в очень вязких средах начинают проявляться еще задолго до полного затвердения. Эти опасения, по-видимому, отвергаются результатами А.И. Сибилева, которым были выполнены измерения коэффициента самодиффузии для

этиленгликоля при температурах 10, 17 и 25°C методом спинового эхо. В пределах точности опыта (10-15%) полученные предварительные данные очень хорошо согласуются с рассчитанными из вязкости по формуле (5). Это согласие можно рассматривать также как указание на то, что размер диффундирующих частиц (переносящих протоны) не сильно отличается от размера молекулы этиленгликоля; естественно думать, что отдельные молекулы этиленгликоля и являются диффундирующими частицами.

Таким образом, приходится признать, что существует реальное различие между величинами коэффициентов диффузии в вязких средах, которые проявляются при рассеянии нейтронов и при других методах наблюдения, таких, как протонный магнитный резонанс.

При рассеянии нейтронов с передачей импульса $\hbar\vec{\kappa}$, характер рассеяния определяется движением рассеивающего центра в области с линейным размером порядка $1/\kappa \approx 10^{-8}$ см. Большая величина коэффициента диффузии, наблюдаемого нейтроном, указывает, что миграция рассеивающего центра на расстояния $\approx 10^{-8}$ см (т.е. за малое время порядка $t = \frac{1}{\kappa^2 D} \approx 10^{-11}$ сек) идет с большей скоростью, чем на расстояния $\gg 10^{-8}$ см ($t \gg 10^{-11}$ сек). Эти соображения можно иллюстрировать следующей моделью (не претендующей на точность). Рассмотрим функцию автокорреляции в виде гауссиана

$$G_s(\vec{r}, t) = [2\pi\gamma(t)]^{-3/2} \exp\left\{-\frac{r^2}{2\gamma(t)}\right\} \quad (6)$$

и положим

$$\begin{aligned} \gamma(t) &= 2D_1 |t| && \text{при } |t| \leq t_0, \\ \gamma(t) &= 2D_1 t_0 + 2D |t| && \text{при } |t| \geq t_0, \end{aligned} \quad (7)$$

где $D_1 \gg D$.

Подставляя (6) и (7) в выражение для закона рассеяния

$$S(\vec{\kappa}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int e^{-i(\vec{\kappa}\vec{r} + \omega t)} \times G_s(\vec{r}, t) d\vec{r} dt, \quad (8)$$

получаем для двух предельных случаев форму линии рассеяния:

$$\kappa^2 D_1 t_0 \gg 1, \quad S = \frac{1}{\omega^2 + (\kappa^2 D_1)^2}; \quad (9)$$

$$\kappa^2 D t_0 \ll 1, \quad S \approx \frac{1}{\omega^2 + (\kappa^2 D)^2}. \quad (10)$$

Отсюда видно, что при большом переданном импульсе $\kappa^2 \gg \frac{1}{Dt_0}$ ширина линии соответствует большому начальному коэффициенту диффузии D_1 . Напротив, при $\kappa^2 \ll \frac{1}{Dt_0}$ ширина линии определяется малым асимптотическим коэффициентом диффузии D . Относительно высокую подвижность рассеивающего центра при малых временах наблюдения можно объяснить существованием движений с ограниченной амплитудой смещения протона, на которых не сказывается макроскопическая вязкость среды.

Таковыми движениями могут являться переходы молекулы между несколькими возможными положениями внутри одной квазикристаллической ячейки, диффузионные вращения и колебания молекулы или цепочки молекул и т.п.

Наряду с этими движениями существуют другие, такие, как, например, перескоки из одной квазикристаллической ячейки на вакантное место в соседней ячейке, обуславливающие асимптотическую диффузию на большие расстояния. Переходам первого типа (малые смещения) должен соответствовать меньший барьер, а значит, более медленная температурная зависимость коэффициента диффузии, чем для асимптотической диффузии, что как раз и соответствует экспериментальным данным. Ларсон^{/3/} рассматривает эти переходы как вращения молекулы или ее частей, которые становятся возможными в результате ломки водородной связи. Указание на определяющую роль водородной связи усматривается в том, что температурная зависимость видимого нейтронами коэффициента диффузии глицерина соответствует энергии активации 3 ккал/моль, равной энергии разрыва одной водородной связи.

Для дальнейшего прояснения ситуации желательно провести измерения квазиупругого рассеяния в вязких жидкостях в области переданных импульсов, заметно меньших достигнутого до настоящего времени предела $\kappa^2 = 0,7 \text{ \AA}^{-2/3, 10/}$.

В заключение отметим, что в отличие от результата работы^{/3/} для твердого глицерина мы не наблюдали уширения линии в этиленгликоле при температуре -17°C , т.е. ниже точки замерзания -15°C ; точнее, из наших данных следует $\Gamma < 2,10^{-5}$ эв. Аналогичная оценка была получена для льда при -3°C из измерений с пролетным расстоянием 45 м: $\Gamma < 1,10^{-5}$ эв.

VI. Неупругое рассеяние

A) Вода

В самых общих чертах полученные картины спектров неупругорассеянных нейтро-

нов согласуются с другими данными^{/4,6/}. Кривая для льда четко показывает наличие в спектре неупругого рассеяния трех максимумов при энергиях нейтронов ≈ 70 мэв, 24 мэв и 12 мэв. При переходе через точку плавления спектр несколько видоизменяется; происходит общее уширение максимумов, картина сглаживается; высокоэнергетический максимум резко смещается в сторону меньших энергий (≈ 60 мэв), низкоэнергетический — в сторону больших энергий. Одновременно понижается интенсивность квазиупругого пика (что указывает на уменьшение дебаевского фактора в воде) и увеличивается интенсивность неупругого рассеяния. Это согласуется с измерениями полного сечения при переходе от льда к воде^{/33/}, так как скачкообразное уменьшение сечения квазиупругого рассеяния компенсируется скачкообразным увеличением сечения неупругого рассеяния.

Высоочастотный максимум, обнаруженный ранее оптическими методами, наиболее часто интерпретируется как заторможенное вращение молекул воды в поле, созданном ее соседями. Максимум при $E \approx 24$ мэв относят обычно к трансляционным колебаниям молекул, соединенных водородной связью $O-H \dots O$ ^{/22/}. Однозначного истолкования низкоэнергетического максимума в настоящее время не существует^{/23,24/}. Из-за сходства спектров рассеяния от льда и воды вблизи точки плавления Ларсон^{/25/} для описания рассеяния нейтронов в жидкости ввел некоторый спектр частот (подобно существующему для твердого тела). В целях единообразия представления данных и возможности сравнения полученных результатов мы также рассчитали спектр частот $f(\omega)$ в однофононном приближении:

$$f(\omega) \approx I(E) \frac{k}{k_0} \cdot \frac{\omega}{k} \left(e^{-\frac{h\omega}{kT}} - 1 \right),$$

где $I(E)$ — измеренный энергетический спектр рассеянных нейтронов; k_0 , k — начальный и конечный волновые векторы нейтрона; $\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}_0$; $h\omega = E - E_0$; T — температура образца.

На рис. 15 представлены вычисленные по указанной формуле спектры частот для льда и воды при температуре $+1^\circ\text{C}$. В области больших передач энергии спектр частот для воды по сравнению со спектром частот для льда смещен в сторону меньших энергий, что согласуется со скачкообразным увеличением теплоемкости при переходе от льда к воде. На этом же рисунке представлен также спектр частот, взятый из^{/25/}, рассчитанный из измерений рассеяния холодных нейтронов на угол 30° . Наши данные отличаются от результатов Ларсона^{/25/}, показывающих полное совпадение спектров частот для льда и воды вблизи точки плавления.

Расхождение результатов в области малых передач энергии, возможно, связано с многофононными процессами, роль которых в данной энергетической области в наших измерениях (угол рассеяния 75°) больше, чем в работе^{/25/}.

Б) Этиленгликоль и уксусная кислота

Картины неупругого рассеяния холодных нейтронов в этиленгликоле и уксусной кислоте очень близки друг к другу. В твердых этиленгликоле и уксусной кислоте наблюдается в области неупругорассеянных нейтронов один очень широкий максимум при энергии

20 мэв. В общих чертах при переходе через точку плавления спектр рассеянных нейтронов изменяется очень слабо. С дальнейшим ростом температуры интенсивность этого пика увеличивается, а его максимум смещается в сторону больших энергий. (В случае этиленгликоля смещение максимума с повышением температуры в сторону больших энергий более заметно, чем в случае уксусной кислоты).

Подобные широкие максимумы в данной энергетической области ранее наблюдались у различных веществ с водородной связью как методами инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния ^{/22/}, так и нейтронными методами ^{/20/}. Эти широкие полосы обычно относят к трансляционным колебаниям молекул, соединенных межмолекулярной водородной связью O—H...O.

Интересно заметить, что в случае этиленгликоля положение максимума этой широкой полосы в зависимости от температуры примерно совпадает с максимумом спектра нейтронов, рассеянных на одноатомном газе с массой атома, равной массе протона.

В) Бензол

При переходе через точку плавления пик, соответствующий квазиупругому рассеянию падающей нейтронной линии, проявляется в спектре жидкого бензола очень слабо. При увеличении температуры происходит дальнейшее сглаживание спектра в районе квазиупругого рассеяния. Это указывает на малое значение эффективной "дебаевской температуры" жидкого бензола. Одновременно при переходе от твердого бензола к жидкому резко возрастает интенсивность рассеянных нейтронов в низкоэнергетической части спектра, что также подтверждает идею о сильном уменьшении "дебаевской температуры" при плавлении. Высказанное в ^{/26/} предположение, что одной из причин размытия пика упругого рассеяния в жидком бензоле является наличие сильного диффузионного движения, опровергается данными ^{/27/}, где экспериментально был определен коэффициент самодиффузии. При температуре 20°C $D = 2,14 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$, т.е. примерно совпадает с величиной коэффициента самодиффузии для воды, характеризующейся значительным квазиупругим пиком.

Картины спектров рассеянных нейтронов в данной работе и работе ^{/26/}, где проводились измерения рассеяния на жидком бензоле при комнатной температуре, близки друг к другу. Слабое изменение неупругой части рассеяния с температурой (особенно при больших передачах энергии) указывает на то, что в основном эта часть спектра обусловлена внутримолекулярными движениями протонов, что находится в согласии с

с измерениями инфракрасного поглощения ^{/28/}. Однако в отличие от ^{/26/} мы не наблюдали с достаточной надежностью в высокоэнергетической части спектра уровней, проявляющихся в оптическом спектре бензола. Вероятно, это связано с несколько худшей, чем в работе ^{/26/}, разрешающей способностью нашей установки в данной области энергий.

Г) Нафталин

Как в нафталине, так и в диоксане, с достаточной статистической точностью была измерена только низкочастотная часть спектра, которая и приводится на рис. 8-9. В твердом нафталине при 30°С в низкочастотной части спектра наблюдаются максимумы при энергиях нейтронов 9,5 мэв, 15,6 мэв, 29,6 мэв и 52,7 мэв, хорошо совпадающие с данными, полученными методами инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния ^{/22,29,30/}. При переходе через точку плавления низкоэнергетические максимумы размываются и исчезают, что вполне согласуется с интерпретацией их происхождения как межмолекулярных колебаний кристаллической решетки ^{/22/}. Картина неупругого рассеяния на жидком нафталине очень близка к картине рассеяния нейтронов на другом представителе ароматических углеводородов - на жидком бензоле. При плавлении пик, соответствующий квазиупругому рассеянию, начинает проявляться в спектре слабо; резко возрастает интенсивность рассеянных нейтронов в низкоэнергетической части спектра. При увеличении температуры происходит дальнейшее сглаживание спектра. Все эти факты дают указание на малое значение эффективной "дебаевской температуры" жидкого нафталина.

Д) Диоксан

В спектре неупругорассеянных нейтронов как в твердом, так и жидком, диоксане наблюдаются два максимума при энергии нейтронов 45 мэв и 12,5 мэв. Положение первого максимума довольно хорошо согласуется с результатами оптических измерений, ^{/31/} второй максимум ранее не был обнаружен. С другой стороны, мы не наблюдали части линий, которые проявились в оптических спектрах ^{/32/}.

Авторы благодарят Г.А. Вареника, В.Б. Дучица, Б.И. Киселёва, и Ф.А. Рябову за большую помощь при проведении измерений и их обработке во время выполнения данной работы.

Л и т е р а т у р а

1. Сб. "Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids." Vienna (1961).
2. Сб. "Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids." Vienna (1963).
3. K.-E. Larsson, U. Dahlborg. Physica, 30, N8, 1561 (1964).
4. D.J. Hughes, H. Paley, W. Kley, E. Tunkelo. Phys. Rev., 119, 872 (1960).

5. H.H. Stiller, H.K.Danner. Сб. "Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids." Vienna, 363 (1961).
6. K.-E. Larsson, S.Holmryd, K.Otnes. Там же, стр 329.
7. B.N.Brockhouse. Там же, стр. 113.
8. D.Cribier, B.Jacrot. Там же, стр. 347.
9. Г.Е. Блохин и др. Атомная энергия, 10, 437 (1961).
10. Б.Н. Бунин и др. Доклад № 324 на III Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1964.
11. А. Байорек, В.В. Голиков, И. Жуковская, Ф.Л. Шапиро, А. Шкатула, Е. Яник. Сб. "Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids." Vienna (1963) стр 383
12. В.В. Голиков, Ф.Л. Шапиро, А. Шкатула, Е. Яник. Там же, стр. 119.
13. В.В. Голиков, Г.Ф. Шимчак, А.Шкатула. ПТЭ, № 2,59 (1963).
14. G.H.Vineyard. Phys. Rev., 110, 999 (1958).
15. K.S.Singwi, A.Sjolander. Phys. Rev., 119, 863 (1960).
16. J.C.M.Li, Pin Chang J.Chem. Phys., 23, 518 (1955).
17. E.Mc. Langhlin, Trans. Faraday Soc., v,55, 29 (1959).
18. Справочник химика. ГХИ, М-Л, 1962.
19. K.-E. Larsson. Сб. "Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids." Vienna (1963).
20. D.H.Saunderson, V.S.Rainey. Там же, стр. 413.
21. М.Н. Гайсинский. Ядерная химия и ее приложения. ИЛ, М. 1961.
22. М.В. Волькенштейн. Строение и физические свойства молекул. Изд.АН СССР, 1955.
23. G.Pimentel, A.McClellan. The Hydrogen Bond. N. Y., 1960.
24. Ю.В. Гуриков. Ж. Структурной химии, 4, № 6, 824 (1963).
25. K.-E. Larsson, U.Dahlborg, J.Nucl. Energy, 16, 81 (1962).
26. М.Г. Землянов, Н.А.Черноплеков.Сб."Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids." Vienna, 297 (1963).
27. K.Graupner, E.Winter. J.Chem. Soc.,1145 (1954).
28. В.Л. Броуде. УФН, XXIУ, 577 (1961).
29. Е.Ф. Гросс, А.В. Коршунов, В.А. Селькид. ЖЭТФ, 20, 292 (1950).
30. N.Mitchell, D.C.Nelson. J.Chem. Phys., 39, 1364 (1963).
31. C.Fauconnier, M.Harrand, Ann de Phys., 1, 59 (1956).
32. F.E.Malherbe, H.J.Bernstein, J.Am. Chem. Soc., 74, 4408 (1952).
33. K.Heinloth, T.Springer. Сб. "Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and and Liquids." Vienna, 323 (1961).
34. J.H.Simpson, H.Y.Carr. Phys. Rev.,111, 1201 (1958).

Рукопись поступила в издательский отдел
30 ноября 1964 г.

Т а б л и ц а 1

Температурная зависимость полуширины квазиупругого пика
для бензола

$t^{\circ}K$	$\Delta E_{\text{расч}} \cdot 10^4$ эв	$\Delta E_{\text{эксп}} \cdot 10^4$ эв
280	8,5	$6,6 \pm 2,5$
290	10,5	$8,0 \pm 2,5$

$\Delta E_{\text{эксп}}$ - экспериментальные данные

$\Delta E_{\text{расч}}$ - рассчитанные значения по формуле непрерывной диффузии на основе величины D из формулы Стокса-Эйнштейна.

Из-за слабой выраженности квазиупругого пика не делалось попытки определить уширение при более высоких температурах.

Т а б л и ц а 2

Температурная зависимость полуширины квазиупругого пика
для нафталина

$t^{\circ}K$	$\Delta E_{\text{расч}} \cdot 10^4$ эв	$\Delta E_{\text{эксп}} \cdot 10^4$ эв
358	9,0	$7,0 \pm 2,0$
373	12,0	$9,0 \pm 2,5$

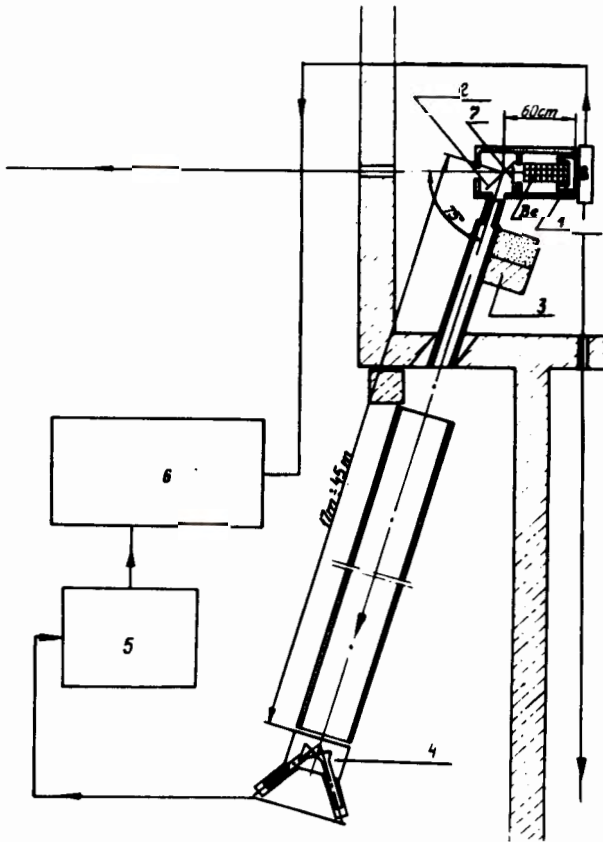
$\Delta E_{\text{эксп}}$ - экспериментальные данные .

$\Delta E_{\text{расч}}$ - рассчитанные значения по формуле непрерывной диффузии на основе величины D из формулы Стокса-Эйнштейна.

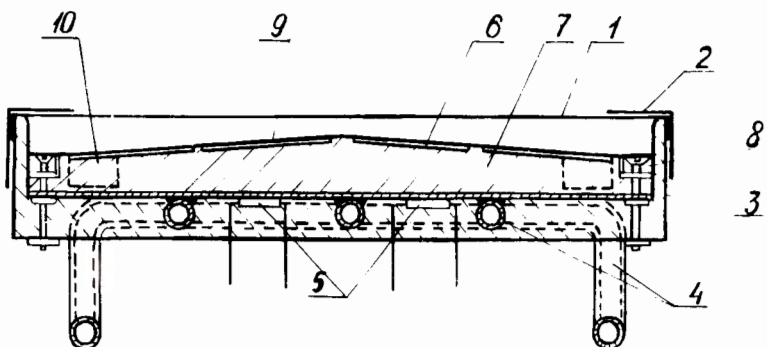
Т а б л и ц а 3

ЖИДКОСТЬ	T°K	$r_0 \times 10^{12}$ СЕК (W=0)	$r_0 \times 10^{12}$ СЕК (W=∞)	$r_0 \times 10^{12}$ СЕК (2W=0,142κ ²)
В о д а	274	1,5	4,2	3
	277	1,25	3,5	2,5
	290	1,1	2,6	1,9
	333	0,54	1,1	0,8
Уксусная кислота	290	1,3	3,5	
	323	1,2	2,5	
	373	1,0	1,6	
Диоксан	287		2,3	
	303	0,2	1,8	
	343		1,2	
Нафталин	358		1,7	
	373	0,2	1,3	
Бензол	280		1,8	
	290	0,2	1,5	

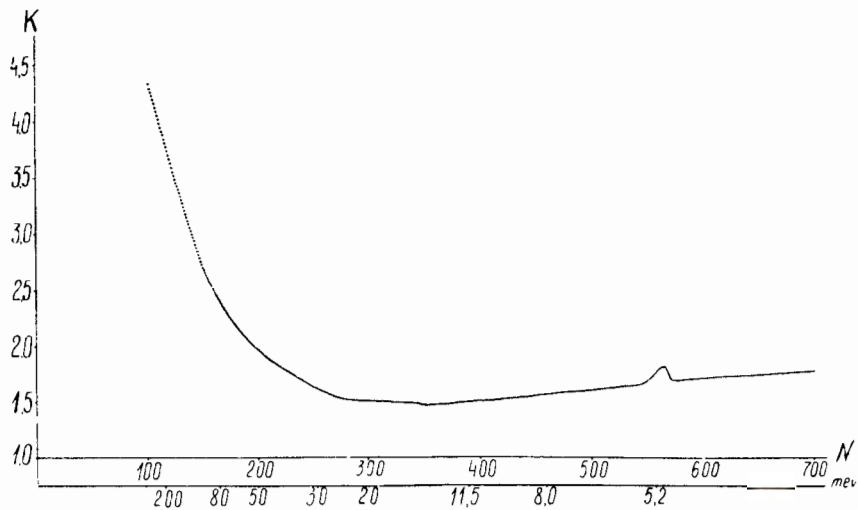
Значения r_0 для различных жидкостей в зависимости от температуры, определенные при предположениях $w = 0$ и $w = \infty$ (в случае воды приводятся также данные при использовании значения $2w$ из работы/6/). $2w = 0,142\kappa^2$.



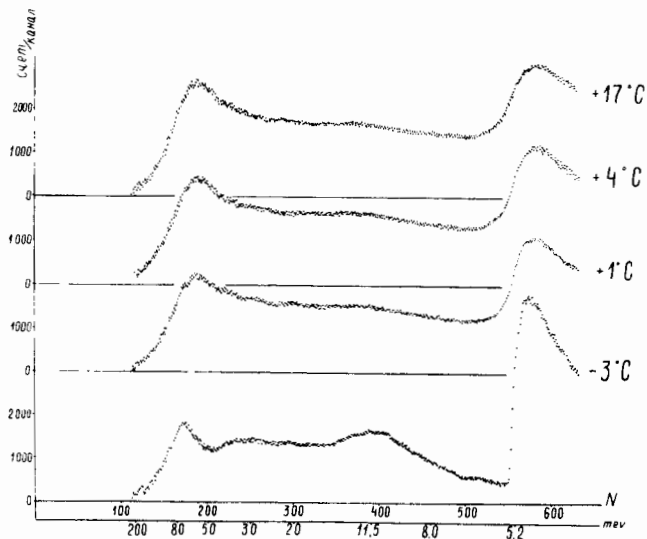
Р и с. 1. Схема установки при импульсном реакторе для измерений с холодными нейтронами.



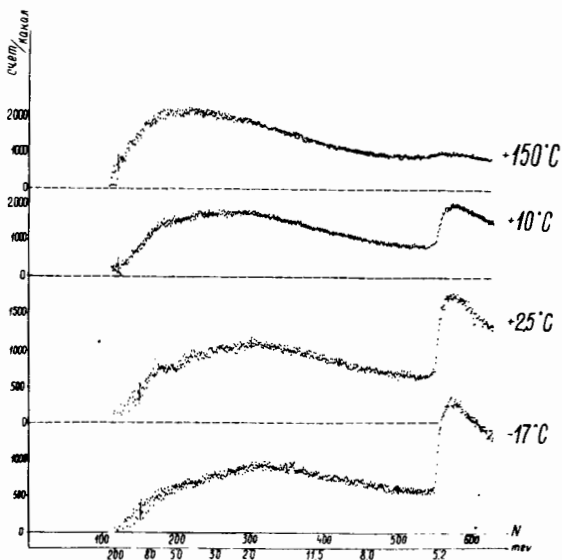
Р и с. 2. Схема контейнера для образца, 1 - алюминиевый кожух; 2 - кадмиевый экран; 3 - тепловая изоляция; 4 - система охлаждения образца; 5 - термосопротивления; 6 - исследуемый образец; 7 - кадмиевый корпус контейнера; 8 - вакуумное уплотнение образца; 9 - алюминиевая фольга; 10 - запасной резервуар.



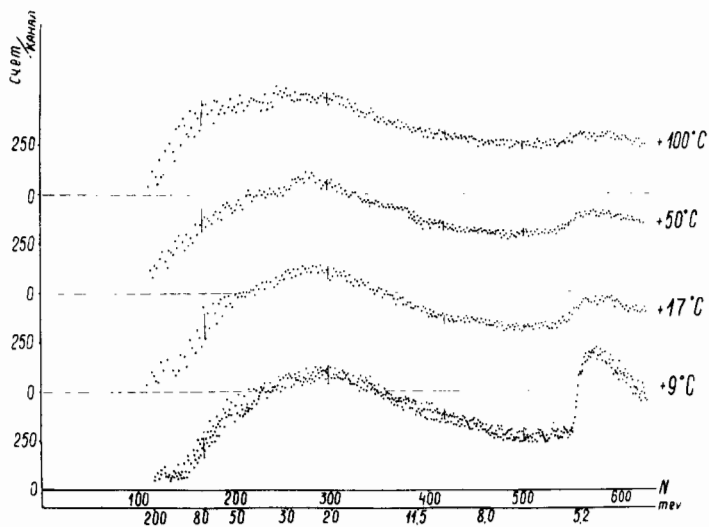
Р и с. 3. Кривая исправления экспериментальных данных, учитывающая эффективность детектора, производство алюминия и воздуха в зависимости от энергии рассеянных нейтронов и времени пролета, выложенного в номерах канала временного анализатора.



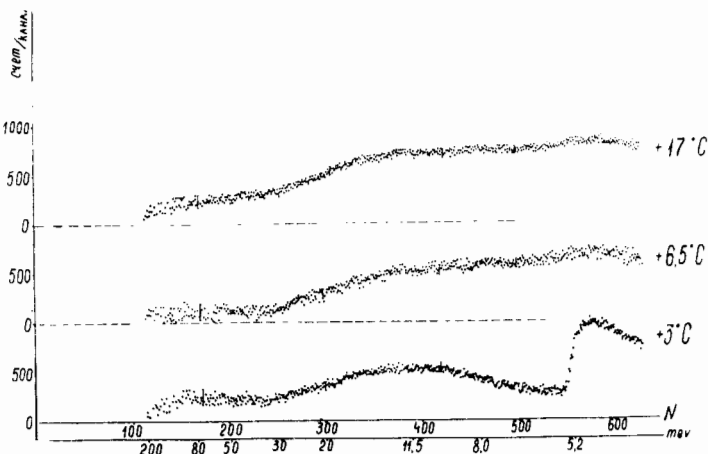
Р и с. 4. Спектры нейтронов, рассеянных слоем воды толщиной 0,2 мм. Расстояние от образца до детектора - 17 м. Ширина канала временного анализатора - 32 мксек.



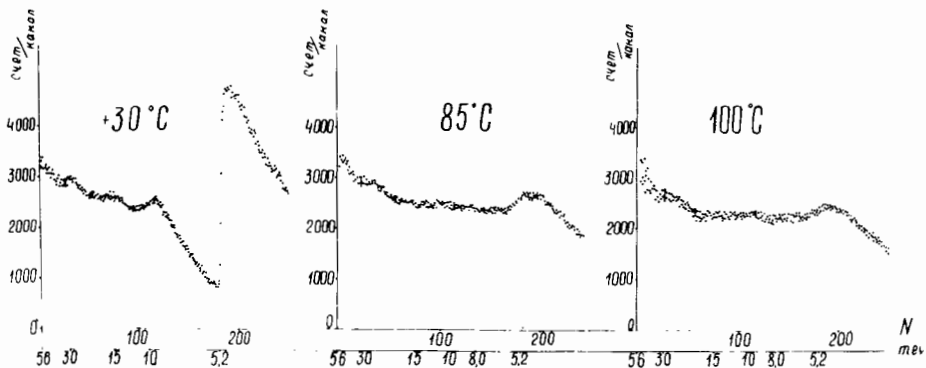
Р и с. 5. Спектры нейтронов, рассеянных слоем этиленгликоля толщиной 0,4 мм (температура образца - 17°C и $+2,5^{\circ}\text{C}$) и толщиной 0,7 мм (температура образца $+10^{\circ}\text{C}$ и $+150^{\circ}\text{C}$). Расстояние от образца до детектора - 17 м. Ширина канала временного анализатора - 32 мксек).



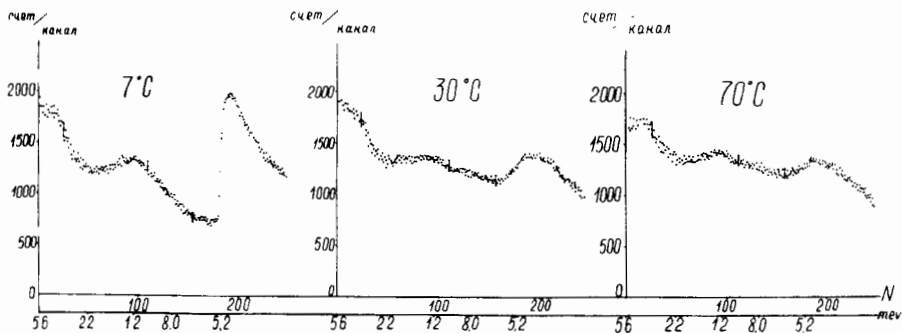
Р и с. 6. Спектры нейтронов, рассеянных слоем уксусной кислоты толщиной 0,25 мм. Расстояние от образца до детектора - 17 м. Ширина канала временного анализатора - 32 мксек.



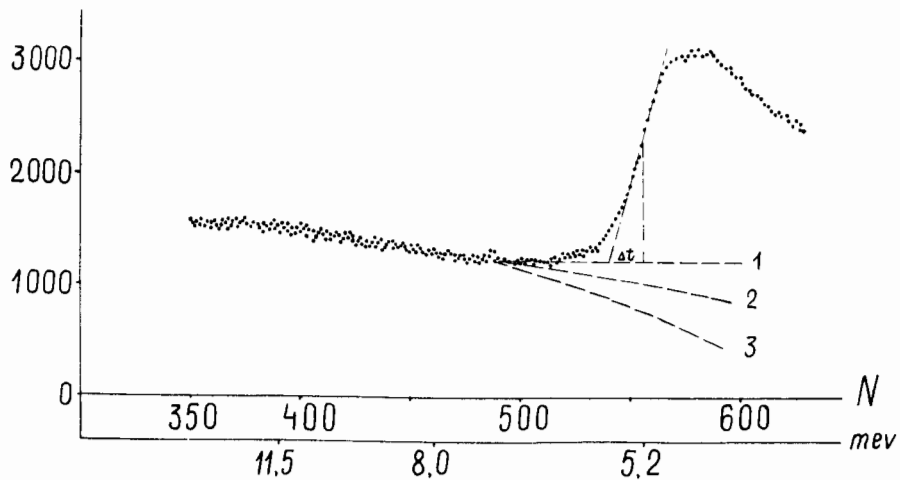
Р и с. 7. Спектры нейтронов, рассеянных слоем бензола толщиной 0,4 мм. Расстояние от образца до детектора - 17 м. Ширина канала временного анализатора - 32 мксек.



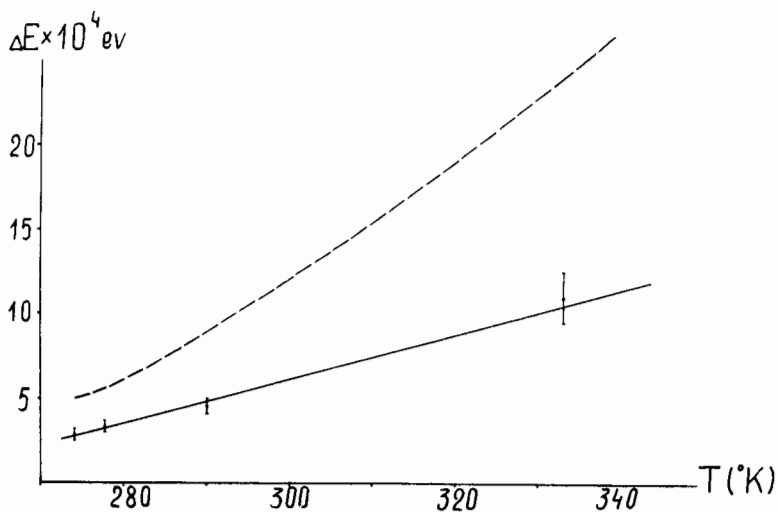
Р и с. 8. Низкоэнергетические части спектров нейтронов, рассеянных слоем нафталина толщиной 0,70 мм. Расстояние от образца до детектора - 17 м. Ширина канала временного анализатора - 64 мксек.



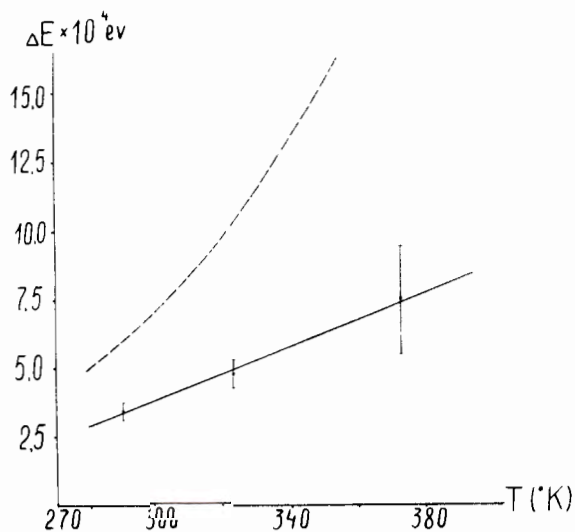
Р и с. 9. Низкоэнергетические части спектров нейтронов, рассеянных слоем диоксида толщиной 0,25 мм. Расстояние от образца до детектора - 17 м. Ширина канала временного анализатора - 64 мксек.



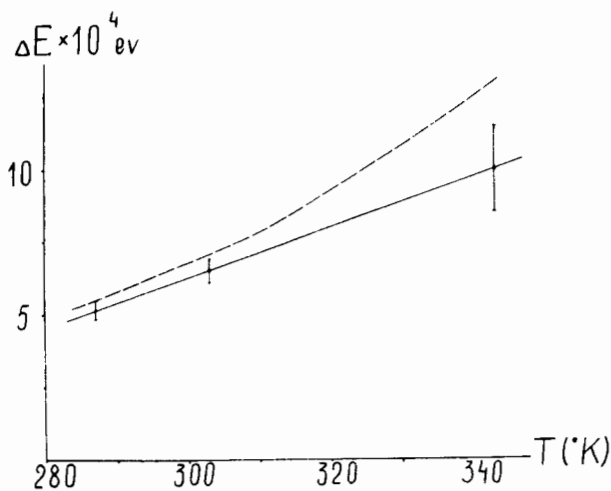
Р и с. 10. Определение величины уширения квазиупругого пика и различные методы вычитания подложки неупругого рассеяния.



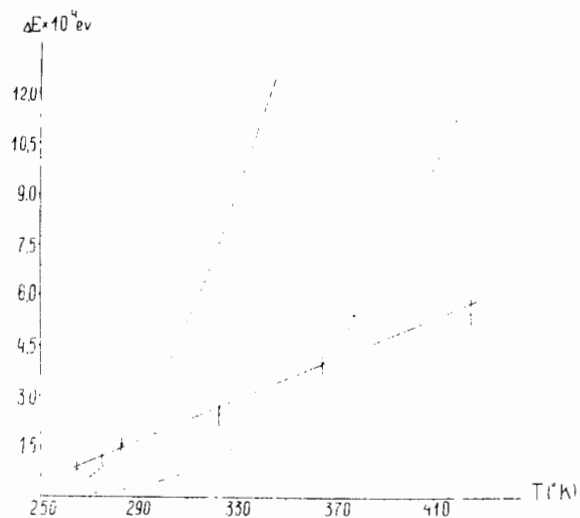
Р и с. 11. Температурная зависимость полуширины квазиупругого пика для воды. Сплошная кривая - экспериментальные данные; пунктирная - рассчитана по формуле непрерывной диффузии на основе значений D из работы /34/.



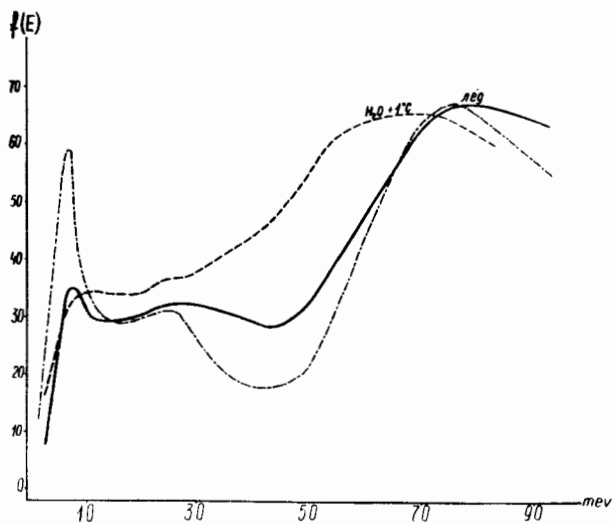
Р и с. 12. Температурная зависимость полуширины квазициркуля пика для уксусной кислоты. Сплошная кривая - экспериментальные данные; пунктирная - рассчитана по формуле непрерывной диффузии на основе значений D из формулы Стокса-Эйнштейна.



Р и с. 13. Температурная зависимость полуширины квазициркуля пика для диацетилла. Сплошная кривая - экспериментальные данные; пунктирная - рассчитана по формуле непрерывной диффузии на основе значений D из формулы Стокса-Эйнштейна.



Р и с. 14. Температурная зависимость полуширины квазиупругого пика для этиленгликоля. Сплошная кривая — экспериментальные данные; пунктирная — данные, рассчитанные по формуле непрерывной диффузии на основе значений D по формуле Стокса-Эйнштейна (нижняя кривая) и формуле Эйнштейна (верхняя кривая).



Р и с. 15. Спектры частот для случая льда и воды при температуре $+1^{\circ}\text{C}$. Пунктирная кривая — спектр частот, взятый из работы [25].