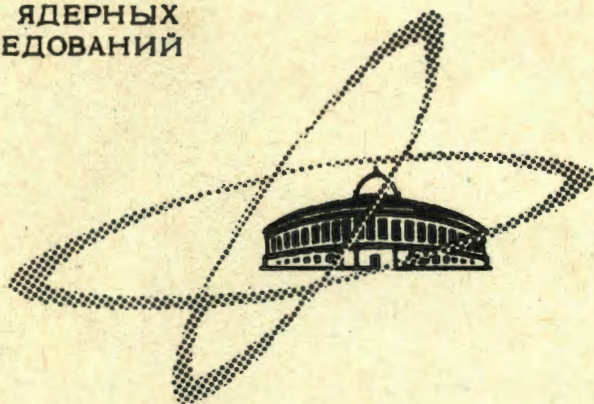


Б-907

30/V.68

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна



P14 - 3824

Л.А.Булавин, А.В.Воронель, Ю.М.Останевич.
А.П.Симкина, А.В.Стрелков

КОЭФФИЦИЕНТ
САМОДИФФУЗИИ ЭТАНА ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ
ТОЧКИ ЖИДКОСТЬ-ПАР

ЛАБОРАТОРИЯ НЕЙТРОННОЙ ФИЗИКИ

1968

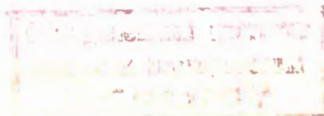
Доклад, представленный на симпозиум по неупругому
рассеянию нейтронов, Копенгаген, 20-25 мая 1968 г.

P14 - 3824

Л.А.Булавин, А.В.Воронель, Ю.М.Останевич,
А.П.Симкина, А.В.Стрелков

КОЭФФИЦИЕНТ
САМОДИФФУЗИИ ЭТАНА ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ
ТОЧКИ ЖИДКОСТЬ-ПАР

Доклад, представленный на симпозиум по неупругому
рассеянию нейтронов, Копенгаген, 20-25 мая 1968 г.



7299/2 нр

В последнее время различными методами получены интересные данные о поведении коэффициента диффузии вблизи критической точки жидкость-пар. И.Р.Кричевским с сотрудниками в серии работ/1/ было показано, что в двухкомпонентной системе с малым содержанием второго компонента коэффициент диффузии малого компонента стремится к нулю при приближении системы к критической точке жидкость-пар. Экспериментально наблюдалось уменьшение коэффициента диффузии до 10^{-7} см²/сек в системе CO₂ - J и до $2 \cdot 10^{-12}$ см²/сек в системе Cl₂ - Cl. Качественно похожий результат для диффузии электронов в ⁴He недавно был получен Риччи/2/. Результаты этих опытов находятся в согласии с теоретическими предсказаниями/3/, которые, однако, не позволяют дать наглядную микроскопическую интерпретацию явления.

Число экспериментальных работ, посвященных исследованию коэффициента самодиффузии D_0 в чистом веществе вблизи критической точки значительно меньше, а результаты их порой носят противоречивый характер.

Так, Бата и др./4/, исследуя квазиупругое рассеяние нейтронов в эфире, обнаружили уменьшение уширения квазиупругого пика, что, возможно, соответствует уменьшению коэффициента самодиффузии вблизи критической температуры.

Набл и Блуме/5/ с помощью метода спинового эха заметили немонотонность на температурной зависимости ρD_0 для этана, однако окончательных заключений о поведении коэффициента самодиффузии вблизи критической точки жидкость-пар не было сделано.

Траппеньер и др./6/, исследуя тем же методом метан, не обнаружили каких-либо аномалий D_0 вблизи критической точки. И, наконец,

недавно, исследуя капиллярным методом диффузию изотопа ^{86}Ar в естественной смеси, де Паз/7/ также пришел к выводу об отсутствии изменений коэффициента самодиффузии вблизи критической точки.

В данной работе изложены результаты исследований коэффициента самодиффузии этана вблизи критической точки жидкость-пар методом квази-упругого рассеяния медленных нейтронов.

Эксперимент

1. Образец. Мы считаем необходимым подробно сообщить параметры исследуемых образцов, поскольку от них в значительной степени зависит проявление всех особенностей, связанных с критическим состоянием.

Образец (рис. 1) размерами $25 \times 25 \times 1 \text{ см}^3$ состоял из 60 трубок из нержавеющей стали диаметром 5 мм и толщиной стенки 0,22 мм, расположенных так, что непостоянство толщины слоя этана было минимальным. Для уменьшения влияния гравитационного эффекта трубки располагаются горизонтально. Они наполнены этаном до критической плотности ($\rho_0 = 0,2048 \pm 0,0007 \text{ г/см}^3$). Хроматографический анализ используемого этана выявил присутствие следующих примесей: (% объемные) азот 0,02 %, кислород 0,004% и пропилен 0,017%. Объем образцов определялся при комнатной температуре и атмосферном давлении с точностью 0,01%. При наполнении образцов вводилась поправка на увеличение объема, связанное с нагреванием трубок до критической температуры и расширением их под действием давления. Показанная на рис. 2 гистограмма распределения числа трубок по плотности позволяет утверждать, что заполнение их было критическим с точностью не хуже 0,8%. Пропускание пустых трубок для нейтронов с энергией $5,2 \cdot 10^{-3}$ эв составляет 0,88.

2. Термостатирование. Для термостатирования образцы с этаном помещались в специальный контейнер, состоящий из двух вставленных друг в друга разборных алюминиевых коробок, каждая из которых омывалась термостатированной водой. На боковых стенках контейнера имелись окна для пропускания нейтронного пучка, которые были основным источником температурных градиентов на образце. Для устранения этих гра-

дентов на окна были нанесены вспомогательные нагреватели. Откачка полости между коробками до 10^{-2} мм рт.ст. не привела к заметному улучшению температурной стабилизации и снижению температурных градиентов на образце. Пропускание пустого контейнера для нейтронов с энергией $5,2 \cdot 10^{-3}$ эв составляет 0,94. Измерение температуры образца производилось платиновым термометром сопротивления с точностью абсолютной градуировки $\pm 0,01^\circ\text{C}$. Температурные градиенты на образце измерялись дифференциальными медь-константановыми термопарами. Нестабильности и неоднородность температуры образца во время измерений не превышали $\pm 0,005^\circ\text{C}$. В качестве критической температуры этана нами было принято значение $T_0 = (32,33 \pm 0,01)^\circ\text{C}$ х/.

3. Рассеяние. Рассеяние нейтронов исследовалось методом бериллиевого фильтра перед детектором (рис. 3) на импульсном реакторе ИБР Объединенного института ядерных исследований ^{18/}.

Образец располагался на пролетной базе 37,5 метров, что обеспечивало аппаратное разрешение $2 \cdot 10^{-5}$ эв для энергии $5,2 \cdot 10^{-3}$ эв. Рассеяние от контейнера с пустыми трубками составляет 30% от рассеяния на контейнере с трубками, наполненными этаном. Показанный на рис. 3 фильтр с разнесённым бериллием имеет в 15 раз меньшее пропускание для тепловых нейтронов, чем обычно используемый фильтр с плотной упаковкой. При толщине бериллия 16 см пропускание фильтра равнялось $1,5 \cdot 10^{-4}$ для $E_n > 5,2 \cdot 10^{-3}$ эв и 0,4 для $E_n < 5,2 \cdot 10^{-3}$ эв. Детектором нейтронов служила батарея из 17 пропорциональных счётчиков, наполненных BF_3 (80% ^{10}B) с площадью $\approx 700 \text{ см}^2$ и эффективностью 60% для нейтронов с энергией $5,2 \cdot 10^{-3}$ эв.

На описанной установке нами были выполнены две независимые серии измерений ρ с углом рассеяния $\theta = (8,5 \pm 2,5)^\circ$ и плотностью этана $\rho = (1,03 \pm 0,008) \rho_0$, а также с углом рассеяния $\theta = (6 \pm 2,5)^\circ$ и плотностью этана $\rho = (1,00 \pm 0,008) \rho_0$. Измерения в основном велись при

х/ Авторы выражают благодарность В.А.Смирнову и Ю.Р.Чашкину, определившим по нашей просьбе значения ρ_0 и T_0 .

$T > T_0$, так как при $T < T_0$ этан становится двухфазным и, при использованной нами геометрии, интерпретация результатов невозможна. За 100 часов измерений при фиксированной температуре для коэффициента самодиффузии достигалась точность 25%. На рис. 4 представлен типичный аппаратурный спектр после вычитания фона от рассеяния на контейнере с пустыми трубками.

Результаты измерений и обсуждение

Для определения уширения квазиупругого пика аппаратурный спектр после коррекции на посторонний фон и рассеяние от контейнера без этана аппроксимировался методом наименьших квадратов с помощью выражения:

$$F(x) = Ax^2 + Bx + C + \frac{1}{2}(\alpha x^2 + \beta x + \gamma) \left[1 + \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{x - x_0}{\Gamma/2} \right], \quad (1)$$

где x - номер канала временного анализатора,

x_0 - номер канала, в котором находятся центр бериллиевой границы для упругого рассеяния.

Параметр $\Gamma/2$ соответствует полуширине лоренцовского члена в дважды дифференциальном сечении квазиупругого рассеяния при энергии бериллиевого края. Аппроксимирующее выражение (1) может быть получено из точного, если сделать следующие допущения:

1). Интенсивность в спектре падающих нейтронов мало изменяется в пределах ширины квазиупругого пика.

2). Относительное изменение κ^2 в тех же пределах также достаточно мало.

3) Эффективность детектора в тех же пределах может быть представлена в виде единичной ступеньки, равной 0 при $E'_n > E_{B_0}$ и 1 при $E'_n < E_{B_0}$ (E'_n - энергия рассеянного нейтрона, E_{B_0} - энергия бериллиевой границы).

4). Медленно изменяющиеся компоненты наблюдаемого спектра (неупругое, квазиупругое при $E_{\text{в}} - E_{\text{в}}' \ll \Gamma$ и многократное рассеяние) в окрестностях $E_{\text{в}}$ могут быть аппроксимированы квадратичными многочленами. Из-за незначительности наблюдаемого уширения погрешности в определении Γ за счёт перечисленных допущений оказываются малыми по сравнению с ошибкой, обусловленной недостаточной статистической точностью. Качество аппроксимации видно из рис. 4, на котором сплошная линия соответствует выражению (1).

Полученное из (1) значение Γ исправлялось на аппаратное разрешение Γ_0 , на влияние второй пролетной базы и на конечное угловое разрешение детектора следующим образом

$$\Gamma = \Gamma \frac{\bar{\nu}^2}{\nu_1 \nu_2} \frac{1}{1 + \frac{L_2}{L_1}} - \Gamma_0 \quad (2)$$

где $\bar{\nu}$ - средний угол рассеяния,

ν_1, ν_2 - предельные значения углов рассеяния,

L_1, L_2 - длины первой и второй пролетной базы соответственно.

Эта поправка (полученная в предположении лоренцевской формы аппаратного разрешения и рассеянного спектра, а также незначительности самих поправок), в конечном счёте не превышает 10% от Γ . Несмотря на сравнительно большую толщину образца ($\mu\sigma = 0,7$), многократное рассеяние не влияет на ширину квазиупругого пика. Это связано с быстрым уменьшением квазиупругой части дважды дифференциального сечения при увеличении угла рассеяния. Весьма малое уширение квазиупругого пика, равное $\approx 3 \cdot 10^{-4}$ эв, позволяет ограничиться рассмотрением только двукратного квазиупругого рассеяния. Оценки показывают, что интенсивность двукратного квазиупругого рассеяния составляет не более 2% от интенсивности однократного квазиупругого рассеяния.

Если допустить, что уширение квазиупругого пика после перечисленных исправлений целиком обусловлено классической диффузией молекул этана, то коэффициент самодиффузии может быть легко получен

$$D_0 = \frac{\Gamma_{\text{испр}} E_{\text{в.}}}{x_0 \hbar \kappa^2} \quad (3)$$

где $E_{\text{в.}}$ - энергия бериллиевой границы.

Применимость приближения классической диффузии требует более детального обсуждения. Как было показано Подгорецким и Степановым /9/, рассеяние нейтронов на плотном газе может отражать как максвелловское распределение скоростей, так и диффузионное движение молекул, в зависимости от условий эксперимента. Критерием применимости диффузионного приближения является выполнение неравенства

$$z = \frac{2k_{\text{в}} T}{M \kappa^2 D} \gg 1,$$

где M - масса диффундирующей молекулы. В нашем эксперименте $z = 12,5$ и $6,2$ для углов рассеяния 6° и $8,5^\circ$ соответственно, что и позволяет пользоваться диффузионным приближением. Другим доводом в пользу применимости диффузионного приближения является наблюдаемая пропорциональность между Γ и κ^2 , что при двух углах рассеяния дает совпадающие значения D_0 .

На рис. 5 представлены наши результаты для разных температур и двух углов рассеяния. Из этого рисунка видно, что приближение к критической температуре вплоть до $\frac{T - T_0}{T_0} = 10^{-3}$ не влияет на коэффициент самодиффузии с точностью 30%. Наше среднее значение

$$D_0 = (6,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-4} \frac{\text{см}^2}{\text{сек}}$$

находится в хорошем согласии со значением

$$D_0 = (6,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \frac{\text{см}^2}{\text{сек}},$$

найденным в /5/, и со значением $6 \cdot 10^{-4}$, полученным в приближении $D_0 \sim \frac{1}{\rho}$ из значений D_0 при нормальных условиях /10/.

Отсутствие существенных особенностей в поведении D_0 вблизи критической точки при временах наблюдения $\approx 5 \cdot 10^{-12}$ сек, характерных для нашего эксперимента, а также результаты Траппеньера и др.^{/6/} для времен 10^{-4} сек, и де Паза^{/7/} для времен диффузии 10^4 сек, по-видимому, подтверждают отсутствие аномалий D_0 для всего доступного наблюдению интервала времен диффузии. Подобный результат получил Кавасаки^{/11/}, исследуя коэффициент самодиффузии в двухатомной решетке в приближении зависящей от времени модели Изинга.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность профессору Ф.Л.Шапиро, предложившему данный эксперимент, профессору И.Р.Кричевскому, любезно предоставившему весьма чистый этан, профессору Я.И.Яшину за выполнение хроматографического анализа этана в его лаборатории и В.И.Лазину за большую помощь при выполнении эксперимента.

Л и т е р а т у р а

1. И.Р.Кричевский, Н.Е.Хазанова, Л.Р.Лившиц, ДАН СССР 141, 397 (1961).
Н.Е.Хазанова, Л.С.Лесневская. ЖФХ 40, 464 (1966). Н.Е.Хазанова,
Л.С.Лесневская. ЖФХ 40, 76 (1966). И.Р.Кричевский, Ю.В.Цеханская,
З.А.Полякова. УФЖ 12, 137 (1967). Н.Е.Хазанова УФЖ 12, 244 (1967).
2. I.Modena, F.P.Ricci. Phys.Rev.Lett. 19, 347 (1967).
3. И.Р.Кричевский, Л.А.Ротт. ДАН СССР 136, 1938 (1961).
4. L.Bata, E. Koszo, N.Kroó and L.Pal. Phys. Lett. 24A, 57 (1967).
L.Bata, E.Kiszi-Koszo, N.Kroo, L.Muzsnay, L.Pal, F.Szlavik and
C.Zsigmond. Preprint KFKI 2457, Budapest, 1966.
5. J.D.Noble and M.Bloom. Phys.Rev. Lett. 14, 250 (1965).
6. N.J.Trappeniers, P.H.Oosting. Phys.Lett. 23, 445 (1966).
7. M.De Paz. Phys.Rev.Lett. 20, 183 (1968).
8. А.Байорек, К.Парляньски, Ф.Л.Шапиро. Препринт ОИЯИ Р-1899, Дубна,
1964.

9. М.И.Подгорецкий, А.В.Степанов. ЖЭТФ 40, 561 (1961). М.И.Подгорецкий, А.В.Степанов. Препринт ОИЯИ Р-588, Дубна, 1960.
10. С.Бретшнайдер "Свойства газов и жидкостей". Химия, М. 1966, стр. 455.
11. К.Kawasaki, Phys.Rev. 150, 285 (1966).

Рукопись поступила в издательский отдел
18 апреля 1968 года.

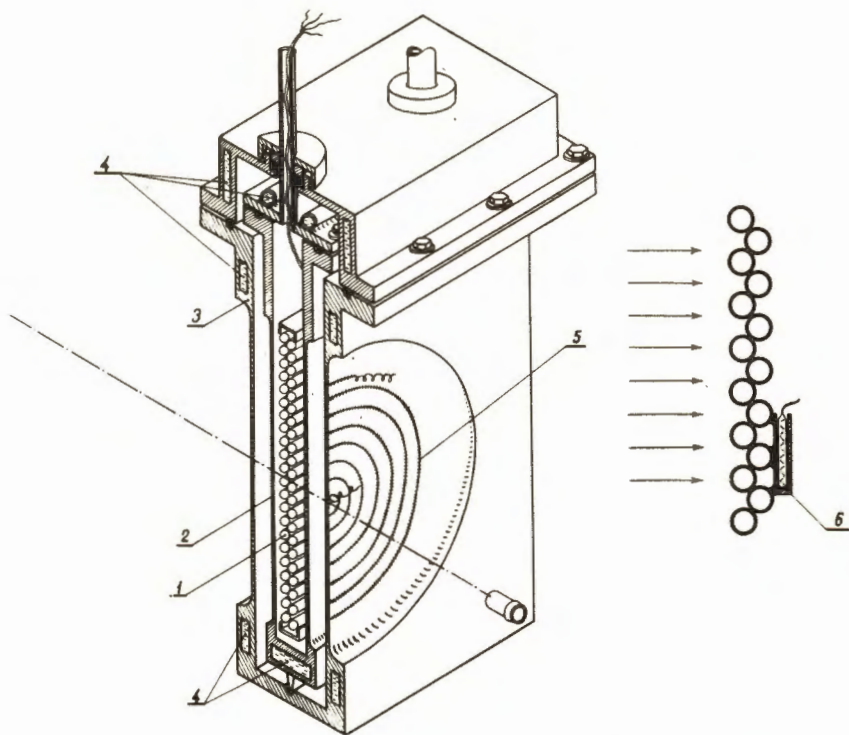


Рис. 1. Общий вид контейнера с образцами. 1 - трубки с этаном; 2,3 - внутренняя и наружная алюминиевые коробки; 4 - проточная термостатированная вода; 5 - дополнительный нагреватель на окнах; 6 - платиновый термометр сопротивления.

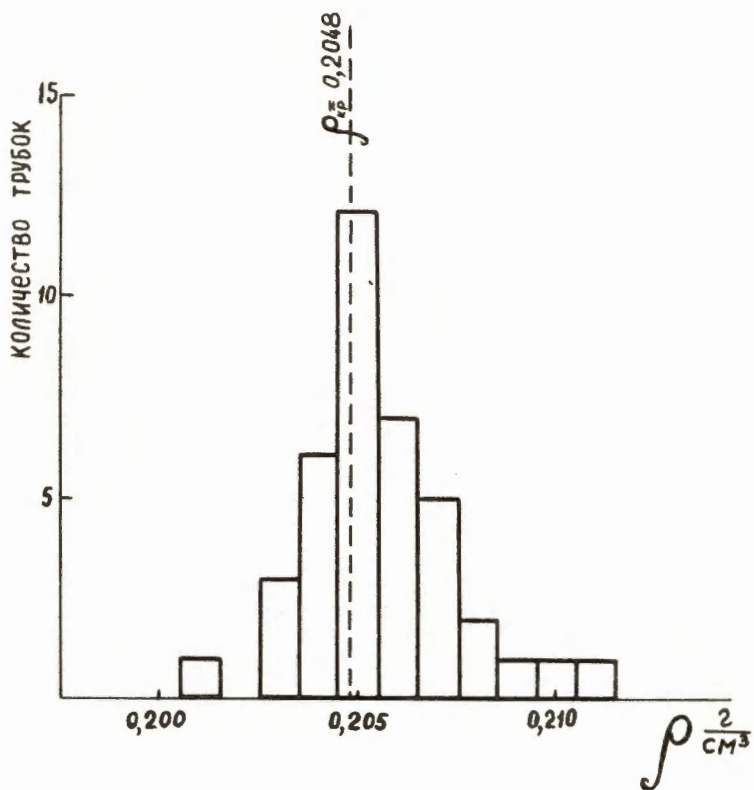


Рис. 2. Распределение трубок по плотности, полученное при контрольном определении плотности после измерений рассеяния нейтронов.

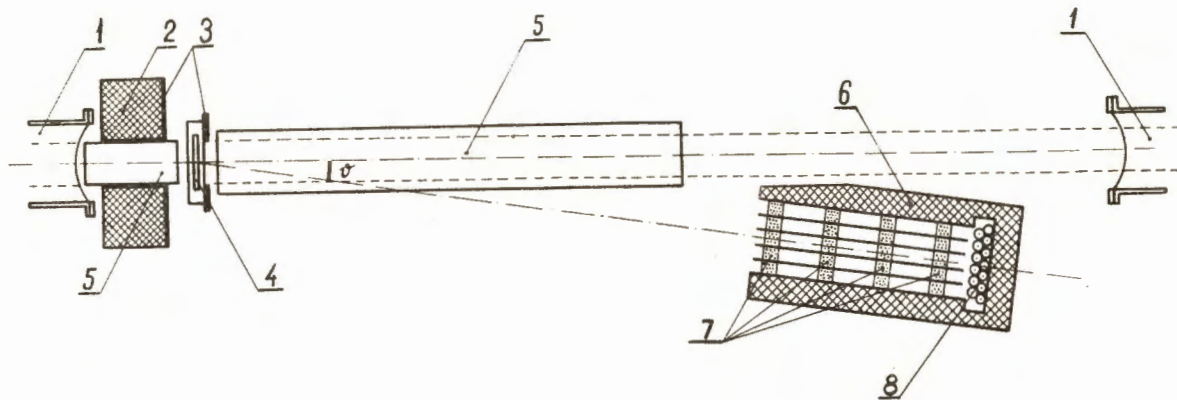


Рис. 3. Геометрия опыта. 1 - вакуумный нейтронвод; 2 - коллиматор; 3 - коллиматоры из кадмия; 4 - образцы с этаном; 5 - тонкостенные алюминиевые трубы, наполненные гелием; 6 - защита детектора; 7 - бериллий; 8 - пропорциональные счётчики.

оба рис. на одной шкале 2.7 / 30

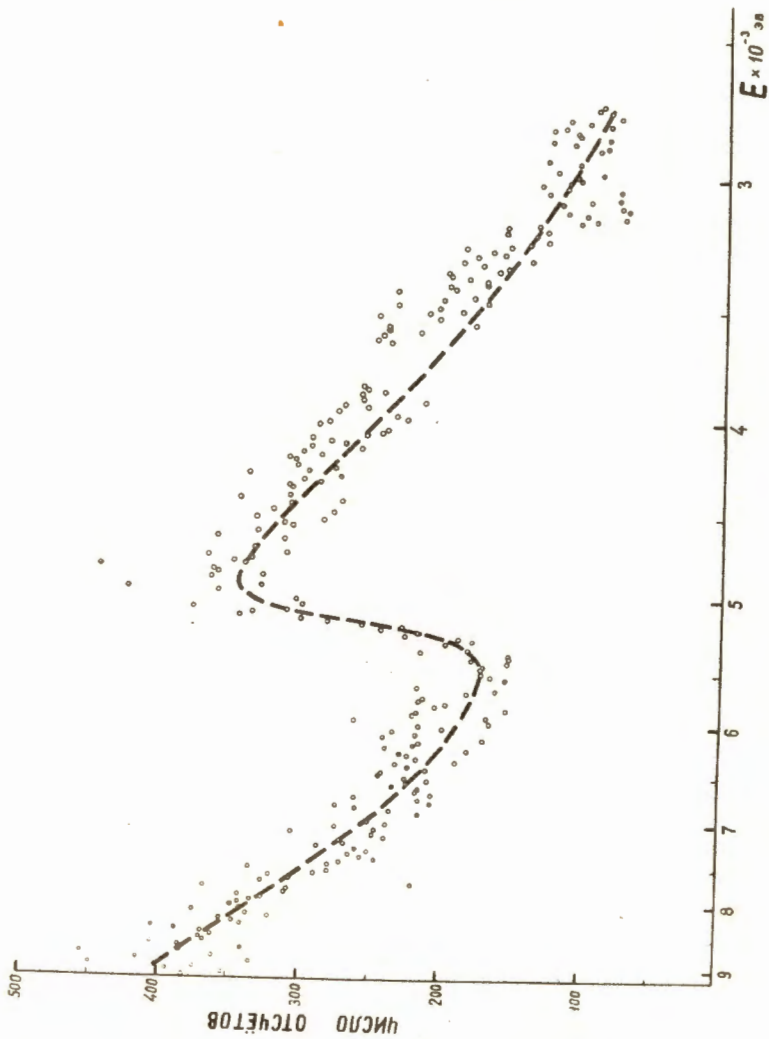


Рис. 6. Аппаратурный спектр для рассеяния на угол 6° .

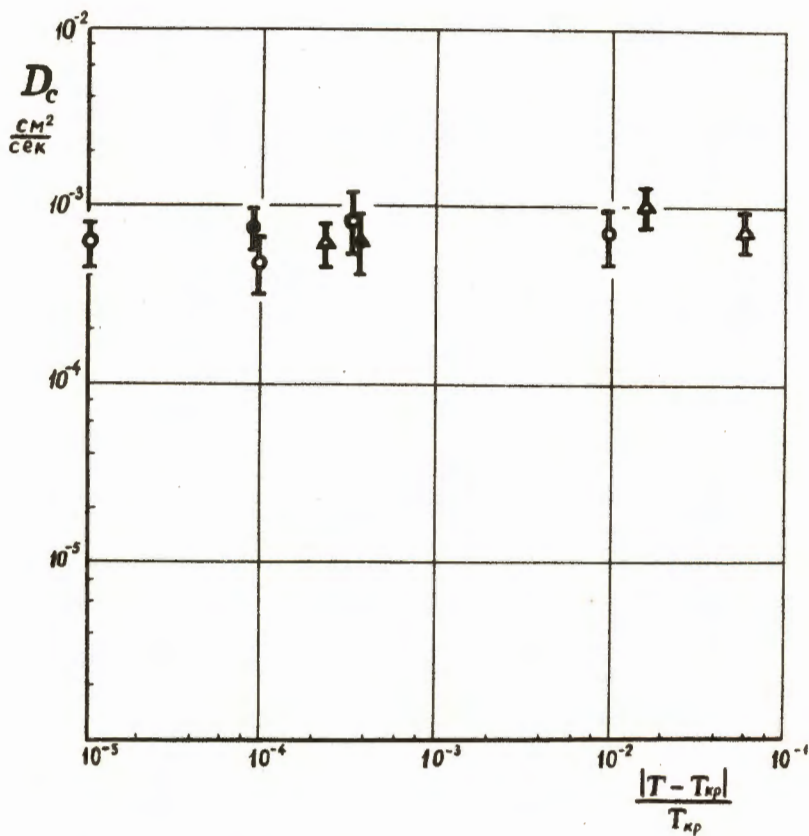


Рис. 5. Зависимость коэффициента самодиффузии этана от температуры. Δ - угол рассеяния 6° , \circ - угол рассеяния $8,5^\circ$. Зачерненные точки относятся к двухфазной области ($T < T_0$).