

И - 861

На правах рукописи

ИСКЕНДЕРОВ СУБАХАТ МАМЕДАЛИ ОГЛЫ

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

Специальность 01.04.01 — экспериментальная физика

*Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук*

Дубна — 1980

Работа выполнена в ордена Трудового Красного Знамени Физико-энергетическом институте Государственного комитета по использованию атомной энергии.

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник

Новиков
Аркадий Георгиевич

Официальные оппоненты:
доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник

Садиков
Игорь Петрович

кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник

Голиков
Василий Васильевич

Ведущая организация:
Филиал Физико-химического института им. Л. Я. Карпова.

Защита состоится 20 мая . . . 1980 года в 11 часов,
на заседании специализированного совета Д.047.01.05 при Лаборатории нейтронной физики и Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна, Московской области).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИЯИ.

Автореферат разослан 11 апреля , 1980 г.

Ученый секретарь
специализированного совета

ТАРАН Ю. В.

-I-

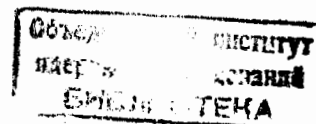
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность проблемы. По числу работ, посвященных воде и усилиям, затраченным на ее изучение, вода, несомненно, далеко опережает все другие жидкости. Причина такого повышенного внимания к воде очевидна. С одной стороны, уже сравнительно давно вода начала интересовать нейтронную физику с точки зрения ее ядерно-физических свойств, как одно из важнейших веществ, широко применяемых в ядерных реакторах. Этот интерес продолжает существовать и в настоящее время, отражая новые требования и новые задачи реакторостроения сегодняшнего дня. В современных энергетических ядерных реакторах на тепловых нейтронах вода используется, как правило, при высоких температурах и состояниях, близких к критическому и, следовательно, для проектирования и расчета таких реакторов необходимы знания ядерно-физических свойств воды во всем температурном интервале существования ее жидкой фазы.

С другой стороны, хорошо известно, что для биологии, химии и смежных с ними наук, а также метеорологии, теплоэнергетики и т.д. знание физических свойств воды на молекулярном уровне имеет принципиальное значение.

Цель работы. состояла в проведении систематических исследованиях квазиупругого рассеяния медленных нейтронов в воде в широком диапазоне температур от комнатной до критической, извлечении из этих экспериментов информации о температурной зависимости самодиффузии в воде на основе моделей, развитых для описания этого процесса, и интерпретации полученной физической информации с учетом существующих представлений о структурно-динамических особенностях воды.

Научная новизна и значение работы. В работе впервые систематически исследованы спектры квазиупругого рассеяния медленных нейтронов водой во всей температурной области ((300-623)⁰К) существование ее жидкой фазы. Установлено, что форма естественной линии закона квазиупругого рассея-



ния (ЗКУР) медленных нейтронов водой в температурном интервале (300-600)⁰К, близка к лоренцману, откуда следует вывод о незначительном вкладе вращательной составляющей в диффузионное движение молекул воды. Анализ полуширины естественной линии ЗКУР показал, что процесс самодиффузии в воде носит сложный характер, включая в себя как скачкообразный, так и непрерывный механизмы перемещения молекул. Впервые получены температурная зависимость параметров, описывающих эти составляющие:

$T_0(T)$ - времени оседлой жизни молекулы и

$D_0(T)$ - коэффициента непрерывной диффузии.

Анализ температурных зависимостей энергии активации скачкового процесса и среднеквадратичной амплитуды колебаний молекул приводит к выводу о слабой температурной зависимости сил межмолекулярного взаимодействия в воде. Анализ зависимости $D_0(T)$ на основе теории Фимера позволил обсудить вязко-упругие свойства воды в связи с нейтронным экспериментом. При этом было найдено, что время маквелловской релаксации одвиговых напряжений T_M в воде существенно меньше времени T_0 .

Публикации. По результатам диссертации опубликовано четыре работы.

Объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав и заключения, написана на 122 страницах, включающих в себя 81 страниц машинописного текста, 2 таблицы, 42 рисунка на 41 страницах и список цитируемой литературы из 79 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулирована постановка задачи и ее актуальность, перечислены основные положения, внесенные автором на защиту. Дано краткое содержание диссертации по главам.

Первая глава посвящена описанию экспериментальной установки, образцов исследуемого вещества и процедуры проведения измерений. Экспериментальная часть работы была выполнена на двойном импульсном нейтронном спектрометре ДИИ-1М, созданном Физико-энергетическим институтом на базе импульсного быстрого реактора ИБР-30 Лаборатории нейтронной физики Объединенного института ядерных Исследований в г.Дубне. (Ляфоров В.Г. и др.1968)

В качестве образца использовался набор капилляров (в области температур (300-500)⁰К кварцевых, в области температур (500-623)⁰К - стальных), наполненных водой и запаянных с обеих концов. Уровень наполнения капилляров выбирался таким образом, чтобы при всех температурах вода в трубках находилась в состоянии на линии насыщения. Капилляры помещались в специальный держатель и образовывали цилиндр общими размерами: диаметр 120 мм, высота 160 мм. Для получения необходимых температур образец помещался в специальный термостат, расположенный в камере образца (см.рис. 1). Эксперименты были проведены при температурах: 300, 400, 500, 550, 600, 623⁰К. Для получения спектров нейтронов, неупругого рассеяния образцами воды, использовался реакторный режим работы реактора ИБР-30 (частота следования импульсов мощности ~5 гц, средняя мощность ~15 кВт). Измерения были проведены при двух начальных энергиях нейтронов: 8 мэв, 25 мэв. Разрешение спектрометра в области квазиупругого пика (полуширина спектра нейтронов, упруго рассеянных ванадиевым образцом) составило при этом соответственно: $\Delta E_0 = 0,56$ мэв и $\Delta E_0 = 2,45$ мэв [1].

При каждой температуре образца эксперимент включал в себя проведение четырех измерений: "эффент + фон" (пучок неперекрит кадмиевой пластиной) и "фон" (пучок перекрит кадмиевой пластиной) для двух случаев: "Образец + контейнер" и "контейнер", а также аналогичные измерения на ванадиевом образце. Экспериментальная информация накапливалась вращением анализатором АИ-4096, снабженным

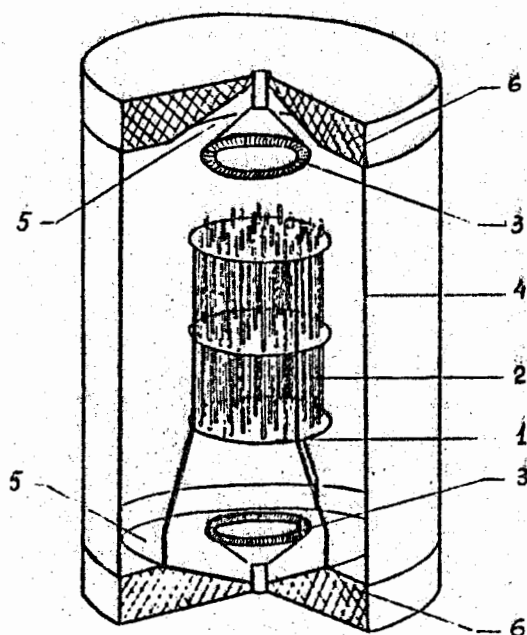


Рис.1. Образец с термостатом:

- 1 - ванадиевый держатель,
- 2 - трубка с водой,
- 3 - кольцеобразные нагреватели,
- 4 - алюминиевый экран;
- 5 - рефлекторы,
- 6 - корпус.

специальным входным устройством, и по окончании эксперимента записывалась в память ЭВМ БЭСИ-4 измерительного центра ЛНФ.

Во второй главе изложены вопросы, связанные с предварительной обработкой экспериментальных результатов, включающих в себя:

а) получение абсолютных экспериментальных дважды дифференциальных сечений (ддс) рассеяния воды;

б) извлечение из них квазиупругой составляющей;

в) получение и анализ ее естественной формы, а также анализ угловой зависимости интегральной интенсивности закона квазиупругого рассеяния. После проведения этапа предварительной обработки был получен закон квазиупругого рассеяния (рис. 2). Как известно, форма естественной линии ЗКУР несет в себе информацию о характере процесса самодиффузии жидкостей. В связи с этим было проведено восстановление естественной формы квазиупругих пиков из экспериментальных кривых и анализ их формы. Для решения этой задачи мы воспользовались байесовским подходом, требующим введения априорных ограничений на решение (Ваньков А.А., 1974). Для этой цели имеющаяся программа обработки (Ваньков А.А., Воропаев А.И., Тараско М.В., 1976) была модернизирована и дополнена рядом блоков, позволяющих учесть специфику наших экспериментальных условий.^[2] Проведенный анализ формы естественной ЗКУР позволил сделать заключение, что в области температур (300-600)⁰К эта линия имеет простую форму, близкую к лоренциану.

Возможность описания естественной линии ЗКУР с помощью одной лоренцевской кривой говорит о том, что во всей области температур, охваченной в нашем эксперименте, эллиптические вращательной составляющей самодиффузии не существенно (Иванов Г.К., 1966). В пользу такого вывода свидетельствует также и совпадение коэффициента самодиффузии полученного из экспериментальной кривой $\Delta E = f(\alpha^2)$ при $\alpha \rightarrow 0$,

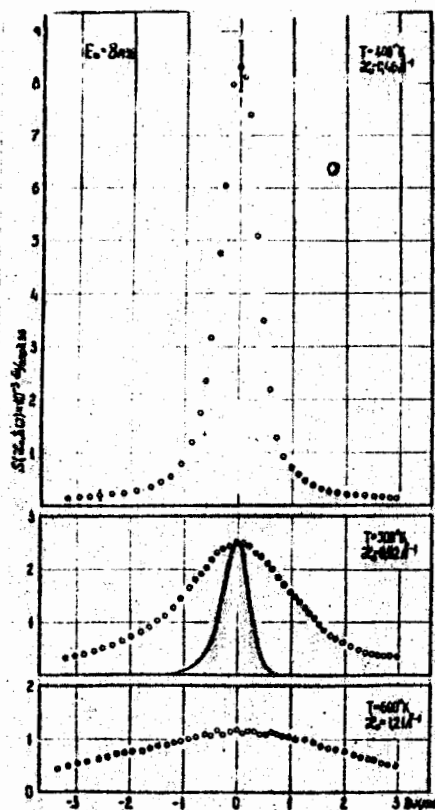


Рис.2. Примеры экспериментальных законов квазиупругого рассеяния при $E_0 = 8$ мэв для разных углов рассеяния и температур.

— — — — — функция разрешения.

со значением этого коэффициента, полученным методом спин-эха и изотопной метки, нечувствительным к вращательным движениям молекул.

Сравнение экспериментальных данных по квазиупругому рассеянию с модельными расчетами проводится, как правило, на уровне полуширины естественной линии ЗКУР. В нашем случае полуширины естественной линии ЗКУР были получены в процессе описанного выше анализа формы экспериментальных кривых. Полный набор полученных естественных полуширин, как функция α^2 и температуры показан на рис.3,4. Отдельно на рис.3 представлены данные для 300°K , приведены также результаты и других авторов.

Из анализа экспериментальных данных по угловой зависимости интегральной интенсивности ЗКУР оказывается возможным извлечь информации о параметре \bar{u}^2 - средноквадратичном отклонении молекулы от положения равновесия:

$$\ln\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) \sim \alpha^2 \bar{u}^2 \quad (1)$$

Полученная при этом слабая температурная зависимость приводит к выводу о том, что силы межмолекулярного взаимодействия в температурном интервале $(300-600)^\circ\text{K}$ не являются значительными.^[3]

Третья глава посвящена анализу полученной из эксперимента естественной полуширины $\Delta E = f(\alpha^2, T)$ на основе моделей, развитых для описания самодиффузии. При этом мы воспользовались результатами работ Иванова Г.К. (1966), которой при расчете сечения квазиупругого рассеяния учел динамику диффундирующей частицы наиболее полным образом. Выражение для полуширин получены для двух крайних механизмов молекулярного перескока: а) непрерывный; б) "твердотельный" или δ -образный:

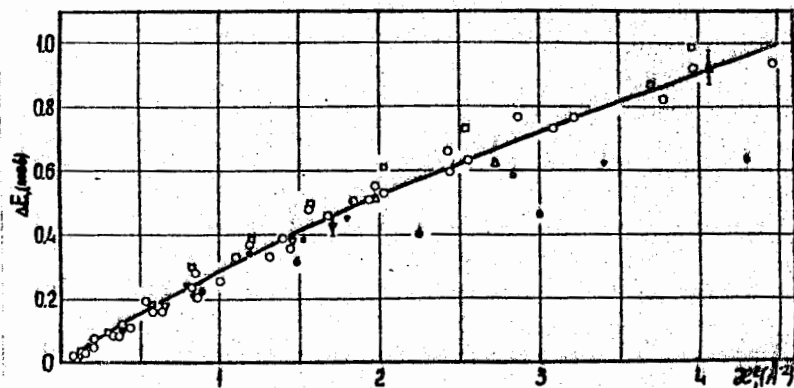


Рис.3. Полуширина закона квазиупругого рассеяния для воды как функция квадрата порога импульса при комнатной температуре:

- - результаты Уайта (White, 1972);
- - результаты Бланкенхагена (Blankenhagen, 1972);
- - результаты Франкса (Franks, 1970);
- - результаты Саффорда (Safford, 1969);
- ▼ - результаты Ларсона (Larsson, 1964);
- ▽ - результаты настоящей работы при $E_0=8$ мэв;
- △ - результаты настоящей работы при $E_0=14,5$ мэв.
- - описание экспериментального набора точек с помощью модели (2).

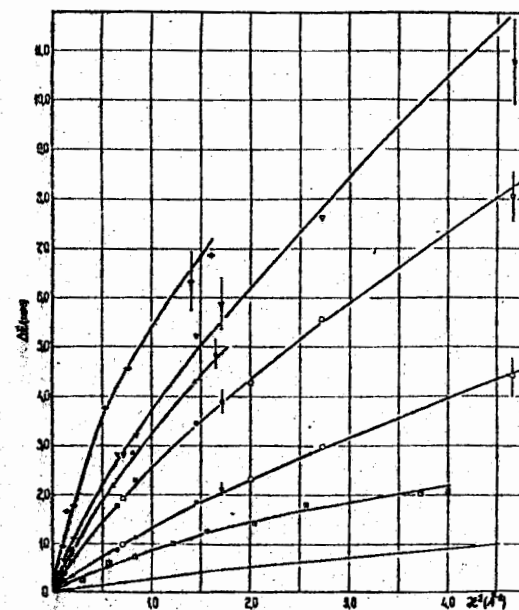


Рис.4. Полуширина закона квазиупругого рассеяния для воды как функция квадрата порога импульса в температурном диапазоне (400-623)⁰К:

- T = 350⁰К, ■ - $E_0=5$ мэв (Blankenhagen, 1972);
- T = 400⁰К, ● - $E_0=8$ мэв, ○ - $E_0=25$ мэв;
- T = 500⁰К, ■ - $E_0=8$ мэв, □ - $E_0=25$ мэв;
- T = 550⁰К, ▲ - $E_0=8$ мэв,
- T = 600⁰К, ▼ - $E_0=8$ мэв, ▽ - $E_0=25$ мэв;
- T = 623⁰К, ◆ - $E_0=8$ мэв.
- - описание экспериментального набора точек с помощью модели (2).

$$a) \Delta E(x, T) = \frac{2\hbar}{\tau_0} \left\{ 1 + x^2 \mathcal{D}_0 \tau_0 - \frac{\exp[-u^2 x^2]}{1 + x^2 (\mathcal{D} - \mathcal{D}_0) \tau_0} \right\} \quad (2)$$

$$b) \Delta E(x, T) = \frac{2\hbar}{\tau_0} \left\{ 1 + x^2 \mathcal{D}_0 \tau_0 - \frac{\sin[x\sqrt{6(\mathcal{D} - \mathcal{D}_0)\tau_0}]}{x\sqrt{6(\mathcal{D} - \mathcal{D}_0)\tau_0}} \cdot \exp[-u^2 x^2] \right\} \quad (3)$$

Поиск значений параметров $\tau_0(T)$ и $\mathcal{D}_0(T)$, соответствующих оптимальному описанию экспериментальных кривых рис. 3.4 выражениями (2) и (3) проводился с помощью специальной программы [2]. Температурные зависимости $\tau_0 = \tau_0(T)$ и $\mathcal{D}_0 = \mathcal{D}_0(T)$, полученные по моделям (2) и (3) показаны на рис. 5, 6. Для того, чтобы отдать предпочтение одной из двух рассмотренных нами моделей, согласие расчетных и экспериментальных данных по $\Delta E(x^2)$ было проанализировано на основе критерия χ^2 . Оказалось, что в целом по всей температурной области (300-600)°K модель (2) относительно несколько лучше, чем модель (3). В связи с этим весь дальнейший анализ проводился с использованием параметров τ_0 и \mathcal{D}_0 , полученных по модели (2).

Поскольку скачковая составляющая самодиффузии представляет собой активационный процесс, τ_0 можно записать в виде, даваемой кинетической теорией Френкеля Я.И. (1959):

$$\tau_0 = \tau_0' \exp[E_{ск}(T)/kT] \quad (4)$$

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

$E_{ск}(T)$ - энергия активации скачкового процесса.

Приняв $\tau_0' = const$ и представив кривую τ_0 в полупрологарифмическом масштабе ($\ln \tau_0 = f(1/kT)$), удастся получить температурную зависимость $E_{ск}(T)$ при $\tau_0 = 0,174 \cdot 10^{-12}$ сек.

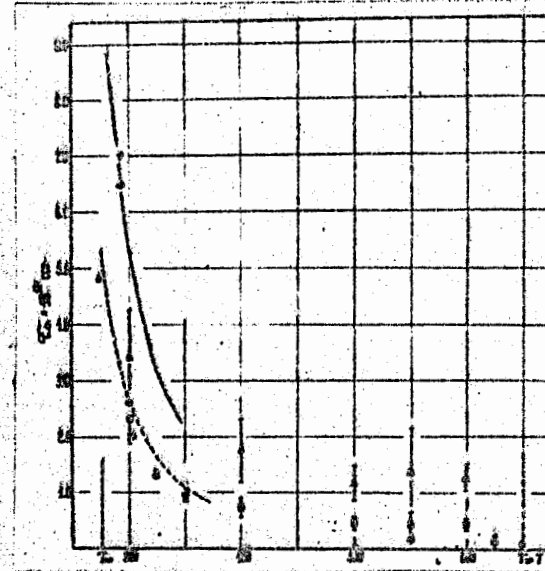


Рис. 5. Температурная зависимость времени "оседлой жизни" молекул воды τ_0 , времени корреляционной функции (ВКФ), полученного по методу диэлектрической релаксации $\tau_{дз}$ и ВКФ, полученном по методу ядерного магнитного резонанса $\tau_{я}$:

- $\tau_{я}$ - результаты Герца (Hertz, 1967):
- $\tau_{дз}$ - результаты Смита (Smith, 1966):
- $\tau_{дз}$ - результаты Кришчского (Kryshchko, 1966):
- $\tau_{дз}$ - результаты Колли (Collie, 1948):
- ◆ $\tau_{дз}$ - результаты Гранта (Grant, 1957):
- ▼ $\tau_{дз}$ - результаты Рамполла (Rampolla, 1959):
- τ_0 - результаты настоящей работы, модель (2);
- △ τ_0 - результаты настоящей работы, модель (3);
- τ_0 - результат, полученной по экспериментальными данными Бланкенхагена (Blankenhagen, 1972), модель (2).

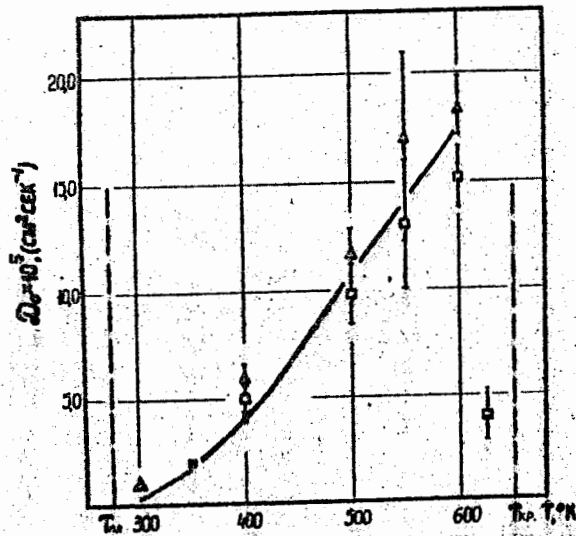


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициента непрерывной диффузии D_0 ;

- - результаты настоящей работы, модель (2);
- △ - результаты настоящей работы, модель (3);
- - расчет по модели (5).

Оказывается, что во всем температурном диапазоне $E_{СК}(T)$ слабо зависит от температуры.

На рис. 5, где представлена кривая $\tau_0(T)$, нанесены также экспериментальные данные по температурной зависимости времени переориентации молекул воды, полученными разными авторами методом ядерно-магнитного резонанса ($\tau_{ЯМР}$) и при измерении диэлектрической релаксации ($\tau_{ДР}$). Видно, что по крайней мере, в области температур (300-400)⁰К все три времени релаксации имеют сходные температурные зависимости, а τ_0 и $\tau_{ЯМР}$ весьма близки по величине. Это обстоятельство наводит на мысль о существовании связи между явлениями перескока молекул и их переориентацией. Полученную нами температурную зависимость коэффициента непрерывной диффузии $D_0(T)$ (рис. 6) мы проанализировали с использованием теории, развитой Бишером И.Б. (1971), который для коэффициента непрерывной диффузии получил выражения:

$$D_0(T) = \frac{kT}{16\pi\eta^2(T)} \sqrt{G_{\infty}(T)\rho(T)} \quad (5)$$

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

Поскольку экспериментальные данные и теоретические расчеты по G_{∞} для воды отсутствуют, для конструирования температурной зависимости модуля сдвига в области (300-600)⁰К был использован ряд координатных физических соотношений. Расчет коэффициента непрерывной диффузии D_0 по (5) с полученным таким образом G_{∞} , показан на рис. 6. Имея в распоряжении кривую $G_{\infty}(T)$ можно оценить максвелловское время релаксации сдвиговых напряжений (Френкель Я.И., 1959):

$$\tau_M(T) = \eta(T)/G_{\infty}(T) \quad (6)$$

Вычисленное таким образом $\tau_m(T)$ имеет температурную зависимость, сходную с кривой τ_0 , но оказывается примерно на порядок меньше, чем τ_0 . Используя теорию Фишера И.В. (1971) можно вычислить характерный размер области жидкости, диффундирующей совместно:

$$a_{зр} = 8\eta(T) / \sqrt{6D_0(T)\rho(T)} \quad (7)$$

Оказалось, что при комнатной температуре эта область достаточно велика ($a_{зр} = 12 \text{ \AA}$, общее количество молекул, диффундирующих совместно, ~ 300). С ростом температуры $a_{зр}$ быстро уменьшается и при $T \approx 500^\circ\text{K}$ и выше, эта область содержит в своем составе $\sim 5-8$ молекул ($a_{зр} \approx 3 \text{ \AA}$). Данные по $\tau_0(T)$ и $D_0(T)$ позволяют получить температурные зависимости средних диффузионных скачков обоих типов: для скачковой составляющей:

$$\bar{e}_{ск}(T) = \sqrt{6(D - D_0)\tau_0} \quad (8)$$

для непрерывной составляющей:

$$\bar{e}_{непр}(T) = \sqrt{6D_0\tau_0} \quad (9)$$

Температурную зависимость $\bar{e}_{ск}(T)$ удается интерпретировать на основе структурной модели Самойлова [4]

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Впервые систематически 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 ряд характеристик микродинамического поведения молекул воды в области температур от комнатной до критической.

3. Было найдено, что в температурном диапазоне $(300-600)^\circ\text{K}$ 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 $\Delta E(\kappa^2)$ при $\kappa \rightarrow 0$ приводят к выводу, что вклад вращательной составляющей в диффузионное движение молекул воды 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 температурная зависимость средних диффузионных скачков обоих типов.

5. Анализ зависимости $\tau_0(T)$ на основе теории Френкеля позволил получить энергию активации скачкового механизма $E_{ск}(T)$. Слабая температурная зависимость этой величины вместе со слабой температурной зависимостью среднеквадратичной амплитуды колебаний молекул \bar{u}^2 найденной из анализа угловой зависимости интегральной интенсивности ЗКУР, дает основания заключить, что межмолекулярные силы в температурном диапазоне $(300-600)^\circ\text{K}$ меняются незначительно.

6. Анализ зависимости $D_0(T)$ на основе теории Фишера позволил обсудить вязко-упругие 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 которой диффузионное движение частиц можно рассматривать скоррелированным, при 300°K включает в себя

300 молекул, однако, с ростом температуры эта область быстро уменьшается и при $T = (500-600)^{\circ}\text{K}$ охватывает всего лишь (5-10) молекул.

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

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Новиков А.Г., Искендеров С.М.
Температурная зависимость квазиупругого рассеяния медленных нейтронов водой. "Атомная энергия", 42, 498(1977).
2. Искендеров С.М., Баньков А.А., Новиков А.Г.
Восстановление формы естественной линии в спектрах квазиупругого рассеяния медленных нейтронов водой. Вопросы атомной науки и техники. ЦНИИатоминформ, М., 1979, серия "Ядерные константы", в.33, с.44.
3. Искендеров С.М., Новиков А.Г.,
Исследование процесса самодиффузии в воде методом квазиупругого рассеяния медленных нейтронов. Часть I. Постановка эксперимента и предварительная обработка результатов. Препринт ФЭИ-965, 1979.
4. Искендеров С.М., Новиков А.Г.
Исследование процесса самодиффузии в воде методом квазиупругого рассеяния медленных нейтронов. Часть 2. Анализ экспериментальных результатов на основе модельных представлений. Препринт ФЭИ-995, 1979.