

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

На правах рукописи

Н 73

НОВИКОВ АРКАДИЙ ГЕОРГИЕВИЧ

УДК 532.2

**Рассеяние медленных нейтронов
и молекулярная динамика воды
в широком диапазоне температур
и давлений**

Специальность 01.04.01 — экспериментальная физика

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

Дубна — 1989

Работа выполнена в ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени Физико-энергетическом институте ГК ИАЭ.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор ГОРБАТЫЙ Ю. Е.
доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник ЛУЩИКОВ В. И.
доктор физико-математических наук, профессор ЧАЛЫЙ А. В.

Ведущая организация: Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР, г. Москва.

Защита состоится 14 декабря 1989 г. на заседании специализированного совета Д.047.01.05 при Лаборатории нейтронной физики и Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна, Московской обл.).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИЯИ.

Автореферат разослан 1 ноября 1989 г.

Ученый секретарь
специализированного совета

Ю. В. ТАРАН.

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

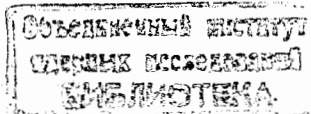
Актуальность темы исследования. Особая роль, которую вода играет в природе и жизни человека в силу специфики ее термодинамических и физико-химических свойств, в сочетании с ее сложностью как физического объекта, является причиной, по которой на изучение воды тратились и продолжают тратиться огромные усилия с использованием практически всего арсенала современной науки. Тем не менее, понимание природы воды, особенно на молекулярном уровне, еще далеко от окончательного и не отвечает современным потребностям научно-практической деятельности человека. Потому познание физической природы воды следует рассматривать как "актуальнейшую и труднейшую проблему современной физики классических жидкостей".

Своеобразие структурно-динамических особенностей воды, приводящее, в конечном итоге, к ее термодинамическим аномалиям, состоит в особенности межмолекулярных взаимодействий ее молекул — специальным образом организованных в пространстве водородных связей.

Экспериментальным методом, адекватным молекулярной динамике воды, обусловленной водородными связями, является метод неупругого рассеяния медленных нейтронов. Это связано с тем, что, во-первых, для молекулярно-динамических явлений в воде характерны такие пространственно-временные масштабы, которые как раз хорошо "отслеживаются" медленными нейтронами, и, во-вторых, вода представляет собой объект, весьма удобный для исследований медленными нейтронами вследствие большого сечения их рассеяния на атоме водорода.

Основные цели работы.

1. Используя метод неупругого рассеяния медленных нейтронов (НРМН) систематически исследовать молекулярную динамику воды во всем температурном интервале существования ее жидкой фазы, а также в околокритической и надкритической области.
2. Используя накопленную к настоящему времени информацию по микрофизическим свойствам воды, полученную различными методами, интерпретировать эти экспериментальные результаты на основе единого структурно-динамического подхода.
3. Опираясь на полученную таким образом общую картину молекулярной динамики воды, сформулировать ее динамическую модель, позволяющую рассчитывать закон рассеяния с точностью, удовлетворяющей реакторную физику, во всей области термодинамических сос-



тояний воды и динамических переменных α и β , интересующих современное реакторостроение.

Для достижения этих целей необходимо было решить следующие задачи:

1. Провести измерения спектров нейтронов, неупруго рассеянных водой, в широком интервале термодинамических состояний и в широкой области изменения начальной энергии нейтронов и углов рассеяния.

2. Получить из них абсолютные дважды дифференциальные сечения (ддс) рассеяния медленных нейтронов водой в широкой области изменения динамических переменных α и β , представляющей интерес для реакторной физики.

3. Извлечь из этих ддс рассеяния физическую информацию и проанализировать ее на основе современных представлений о структурно-динамических особенностях воды с привлечением данных, полученных другими методами (нейтронная и рентгеновская дифракция, светорассеяние, МД-расчеты, ЯМР - релаксация, диэлектрическая релаксация), а также нейтронно-динамических результатов других авторов.

4. Связать воедино полученный материал с тем, чтобы сконструировать единую самосогласованную, зависящую от температуры картину молекулярно-динамических процессов, протекающих в воде в температурном интервале, охватывающем всю область существования ее жидкой фазы и область перехода жидкость - пар в надкритическом состоянии.

Научная новизна и практическая значимость. Значительная часть результатов, представленных в диссертации получена впервые. В частности:

- систематические измерения спектров НРМН водой и получение из них абсолютных ддс рассеяния в столь широком температурном интервале выполнены впервые;
- получение естественной линии закона квазиупругого рассеяния (ЗКУР) и ее анализ по форме и полуширине, извлечение параметров, описывающих процесс самодиффузии, в температурном интервале 300-600К, сравнительный анализ характеристик процесса самодиффузии и релаксационных характеристик, относительного вклада непрерывного и скачкового процессов трансляционной и вращательной диффузии в воде, а также извлечение информации о вязко-упругих свойствах воды из экспериментальных данных по квазиупругому рассеянию вы-

полнены впервые;

- систематическое получение температурной зависимости межмолекулярной области обобщенного спектра частот протона молекулы воды (ОСЧ) из экспериментов по НРМН в интервале температур 300 - 600К, сравнительный анализ температурных зависимостей динамических (ОСЧ) и структурных (функции радиального распределения) свойств воды, использование ОСЧ для получения микродинамических характеристик протона молекулы воды, включая характеристики межмолекулярного силового поля, а также разделение теплоемкости воды на колебательную и конфигурационную составляющие с использованием данных нейтронного эксперимента в интервале температур 300-600К выполнены впервые;
- систематические измерения спектров НРМН водой при надкритической температуре в широком интервале плотностей (от близкой к критической до плотностей идеального газа) с целью извлечения информации о процессе перехода жидкость - пар, применение модели "двухфазного" состояния надкритической воды для описания экспериментальных ддс и получение на основе ее относительного содержания "газоподобной" и "жидкоподобной" фаз выполнены впервые.

Полученные результаты представляют интерес для целого ряда направлений науки и техники, современный этап развития которых требует подробного знания физических свойств воды на молекулярном уровне. Остановимся на некоторых из этих направлений, где потребность в микрофизической информации по воде проявляется, на наш взгляд, наиболее ярко:

- химия; современное развитие химии и смежных с ней отраслей науки не оставляет сомнения в том, что характер и кинетика химических реакций, протекающих в растворах, самым существенным образом определяется структурно-динамическими особенностями воды;
- биология; вода является основной и важнейшей составной частью всех биологических объектов и, в частности, клетки, играя в ней как структурную, так и функциональную роль; кроме того вода - простейшее (относительно биологических систем) вещество с водородными связями, широко распространенными в биологических структурах, и ее можно рассматривать как модельный объект при изучении особенностей этого весьма сложного типа межмолекулярных взаимодействий;
- реакторная физика и ядерная энергетика; вода интересует реакторную физику с самого начала ее возникновения как научной и техни-

ческой дисциплины, являясь составной частью огромного разнообразия различных реакторных систем. Этот интерес продолжает сохраняться и в настоящее время, отражая современный этап реакторостроения; основные типы современных энергетических реакторов (и прежде всего, типа ВВР) используют воду при высоких температурах и давлениях. Получение ядерно-физических характеристик воды и водяного пара при высоких давлениях и температурах, включая околокритические и закритические состояния, соответствующие условиям работы современных ядерных энергетических реакторов на тепловых нейтронах, является необходимой составной частью работ по их дальнейшему совершенствованию;

- теплоэнергетика; особенности молекулярной динамики воды и водяного пара и межмолекулярных взаимодействий в них в околокритическом и надкритическом состояниях в конечном итоге определяют природу таких процессов как передача тепла и гидродинамическое поведение воды в этих состояниях и, следовательно, весьма важны для понимания физических основ расчета и конструирования современных теплоэнергетических установок, работающих на сверхвысоких параметрах;

- физика жидкости; связь структуры и динамики жидкости, наиболее ярко проявляющаяся в случае воды, характер теплового движения и его корреляция с особенностями межчастичных взаимодействий, явления переноса (самодиффузия, вязкость, теплопроводность) и их связь через тепловое движение с особенностями межчастичного взаимодействия - весь комплекс этих взаимосвязанных явлений, или хотя бы частичное его понимание, что мы и попытались сделать в процессе анализа наших экспериментов применительно к воде, чрезвычайно важны для физики жидкости вообще, которая до последнего времени в значительной степени продолжает оставаться наукой модельно-экспериментальной.

Объем и структура диссертации. Диссертация содержит 322 страниц, в том числе 120 рисунков и 12 таблиц. Список цитированной литературы включает в себя 225 ссылок, из них 33 авторские.

Апробация работы. Результаты, изложенные в диссертации докладывались на III Всесоюзной конференции по нейтронной физике (Киев, 1975), Всесоюзных совещаниях по использованию рассеяния нейтронов в физике конденсированного состояния (Курман, 1985; Заречный, 1987), Всесоюзных координационных совещаниях по НИР, выполняемых с использованием исследовательских реакторов (Обнинск, 1976;

Томск, 1984; Дмитровград, 1986; Обнинск, 1988), Рабочих совещаниях по исследованиям конденсированных сред на реакторе ИБР-2 (Дубна, 1986, 1987), а также на семинарах ЛНФ ОИЯИ (1980, 1984, 1987, 1989), МГУ им М.В.Ломоносова (1986, 1989), ИОНХ им. Н.С. Курнакова (1986, 1989), КГУ им. Т.Г.Шевченко (1986), ИВТ АН СССР (1987).

II. КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Диссертация состоит из введения, 5-ти глав и заключения. Первые две главы могут быть названы методическими, т.к. посвящены описанию экспериментальной техники, методики эксперимента и системы предварительной обработки результатов. В трех последующих главах проводится анализ экспериментальных результатов, их сопоставление с теорией или модельными расчетами, а также обсуждается их отношение к структурной и динамической информации, полученной ненейтронными методами.

В главе I кратко описывается спектрометр ДИН-1М и его характеристики, дается его сравнение со спектрометрами аналогичного назначения, действовавшими в мире в 60-70-е годы, описывается конструкция образцов, обосновывается выбор их геометрии. Приводятся также сведения о системах, позволяющих поджигать воду, находящуюся в образце, в необходимом термодинамическом состоянии. В последнем параграфе главы I кратко излагается методика проведения эксперимента и предварительной обработки результатов, позволяющей получать абсолютные экспериментальные данные рассеяния воды. Такие данные получены в температурном интервале (300-633)К (в линии насыщения), а также в надкритической области (673К). Начальные энергии нейтронов, использованные в экспериментах $E_0 = (5 - 256)$ мэВ.

В главе 2 кратко описывается метод расчета данных рассеяния медленных нейтронов водой с учетом методических эффектов, реализованный в программном комплексе *SLOWN*. Комплекс включает в себя две основные программы: *SCATL* и *FISC*. Первая из них предназначена для расчета закона рассеяния на основе заданной динамической модели рассеивателя. Вторая, *FISC*, используется в качестве входных данных расчетный закон рассеяния, усредняет его по разрешению, получает на выходе адекватные данные рассеяния, которые и сравниваются с экспериментом. Для нахождения разрешенного спектрометра служит специальная программа *RESTN*.

В этой же главе дается описание феноменологической динамической модели молекулы воды, сформулированной на основе анализа экспериментальных данных рассеяния в температурном интервале 300-600К. Более детально этот анализ описывается в последующих главах. Модель позволяет учесть температурную зависимость как колебательно-вращательных степеней свободы молекулы, так и ее диффузионных движений, включая и трансляционные и вращательные. При расчете квазиупругого рассеяния модель учитывает возможный негауссовский характер диффузионных движений.

С использованием комплекса *SHOWIT* на основе предложенной модели выполнен расчет адекватных данных рассеяния модельных нейтронов водой в широком диапазоне ее термодинамических состояний и широком интервале динамических переменных α и β . Констатируется хорошее согласие расчета с экспериментом.

Глава 3 посвящена анализу квазиупругой составляющей данных рассеяния и извлечению из этого анализа информации о процессе самодиффузии в воде. Описывается методика получения из экспериментального данных естественной линии закона квазиупругого рассеяния (ЗКУР), и проводится анализ ее формы, которая во всем исследуемом интервале температур оказывается близка к лоренциану. Это означает, что в эксперименте никак не проявляются эффекты вращательной диффузии. На основе анализа различных механизмов переориентации молекул воды предлагается модель вращательной диффузии, адекватная полученным экспериментальным результатам.

Температурная зависимость полуширины естественной линии ЗКУР анализируется на основе модели Оскотского-Иванова, предполагающей, что процесс самодиффузии в воде носит сложный характер и представляет собой наложение двух механизмов: скачкового и непрерывного. Из сопоставления экспериментальной полуширины с модельной кривой на каждой из температур находятся температурные зависимости параметров модели: τ_c - времени оседлой жизни молекулы и D_0 - коэффициента непрерывной диффузии.

Температурная зависимость $D_0(T)$ анализируется на основе теории И.Э.Финера, что позволяет связать результаты нейтронного эксперимента с вязко-упругими свойствами воды: η_∞ - высокочастотным модулем сдвига и τ_M - максвелловским временем релаксации сдвиговых напряжений. В температурном интервале 300-600К τ_M оказывается в 3-7 раз меньше τ_c , что объясняется наличием непрерывного механизма самодиффузии.

Температурная зависимость $\tau_0(T)$ используется для того, чтобы получить энергию активации скачкового процесса Еск, которая в области 300-400К уменьшается с ростом температуры, а затем вплоть до 600К остается постоянной.

Сравнение кривой $\tau_0(T)$ с $\tau_2(T)$ - временем ЯМР-релаксации приводит к заключению, что, повидимому, в воде существует корреляция между трансляционными перемещениями молекул и их переориентацией.

Сравнение среднеквадратичных смещений молекул за счет скачкового и непрерывного механизмов свидетельствует о примерном равенстве вкладов этих механизмов в общую диффузионную подвижность молекул, что ставит под сомнение широко распространенное представление о наличии в воде (по крайней мере, при низких температурах) льдоподобного квазикристалла.

В главе 4 проводится получение и анализ межмолекулярной области ОСЧ протона молекулы воды и его температурной зависимости. Эти исследования имеют целью детальное изучение колебательно-вращательного движения молекул воды в силовом поле соседей.

Кратко излагается метод извлечения ОСЧ из экспериментальных данных рассеяния; для количественного анализа температурной зависимости ОСЧ, полученного в интервале 300-600К, и используется его описание суперпозицией 5-ти гауссианов (модель 5-ти не взаимодействующих мод). Результаты анализа свидетельствуют о сильной температурной зависимости трансляционной полосы ОСЧ и относительной температурной стабильности его вращательной полосы.

Сравнительный совместный анализ температурных зависимостей динамических (ОСЧ) и структурных (функция радиального распределения) характеристик воды в широком диапазоне температур позволяет сделать выводы о корреляциях, существующих между этими характеристиками: температурная нестабильность трансляционной полосы, колебания которой носят характер "коллективных мод", связана с распадом элементов дальней упорядоченности, (или единой сетки водородных связей), имеющих место в воде при низких температурах, тогда как относительная температурная стабильность вращательной полосы ОСЧ, колебания которой носят характер "локализованных мод", связана с температурной стабильностью элементов ближайшей упорядоченности в воде.

Зависящий от температуры ОСЧ используется затем для того, чтобы по соотношениям, известным из теории, получить ряд других

микродинамических характеристик протона, в частности: автокорреляционную скоростную функцию для трансляционного и вращательного движений, среднее квадратичное смещение протона и среднее квадратичную амплитуду его колебаний, а также силовые характеристики межмолекулярных взаимодействий (среднее квадратичные силы и силовые постоянные).

С использованием ОСЧ рассчитывается колебательная составляющая теплоемкости воды при постоянном объеме, а затем получается и ее конфигурационная часть $C_V^{конф}$. Показывается, что и величина и температурная зависимость $C_V^{конф}(T)$ могут быть объяснены через разрыв водородных связей, происходящий в воде с ростом температуры.

В рамках моделей Попла и Райса проанализирована температурная зависимость среднее квадратичного угла изгиба водородных связей. Найдено, что в эксперименте наблюдается меньшая деформированность угла водородной связи, чем это предсказывается обеими моделями.

В главу 5 включено описание и анализ эксперимента по взаимодействию медленных нейтронов с водой, находящейся в надкритическом состоянии ($T = 673K$). Этот эксперимент представлял собой логическое продолжение исследований, описанных в предыдущих главах (область температур 300–623K) и имел целью дать ответ на вопрос, когда в воде происходит окончательный разрыв водородных связей и каков механизм перехода жидкость–пар. Для этого измерения абсолютных ддс рассеяния были выполнены при надкритической температуре (673K) в широком интервале плотностей водяного пара: от плотности $\rho = 0,312 \text{ г/см}^3$, близкой к критической, до плотности $\rho = 0,005 \text{ г/см}^3$, когда водяной пар находится в состоянии, близком к идеальному газу.

Анализ экспериментальных данных, проведенный как на уровне полного ддс рассеяния, так и на уровне его трансляционной части (ТЧЗР), показал, что процесс ассоциации молекул, происходящий в водяном паре при увеличении его плотности, не может быть описан на основе гипотезы о возникновении идеального газа ассоциатов небольшого числа молекул (димеров, тримеров и т.д. или их смесей). Экспериментальные сечения удалось описать, предположив, что в надкритическом состоянии вода представляет собой смесь двух составляющих ("фаз"), одна из которых по своим рассеивающим свойствам близка к идеальному газу, тогда как другая ничем принципиально не отличается от докритической жидкости. Были найдены относительные концентрации этих "фаз" и установлено, что при критической плотности они при-

мерно равны; при $\rho \approx 0,02 \text{ г/см}^3$ наш эксперимент уже не чувствует присутствия в паре жидкоподобной составляющей. Следует отметить, что близкие соображения использовались уже ранее и для интерпретации целого ряда экспериментальных результатов оптической спектроскопии.

Применимость "двухфазной" модели дает основания заключить, что процесс перехода жидкость–пар в воде с самого начала идет через возникновение в водяном паре гетерофазных флуктуаций, обладающих свойством жидкоподобного состояния, мутной газовой фазы, содержащую ассоциаты небольшого числа молекул.

Трансляционная часть закона рассеяния, выделенная в процессе предыдущего анализа, используется также для сравнения с теориями, развитыми применительно к простым жидкостям. В частности, полуширина трансляционной части закона рассеяния, как функция плотности, сравнивается с предсказаниями кинетической теории; из экспериментальных данных при различных плотностях находится изотермическая производная от закона рассеяния по давлению, которая в свою очередь связана с тройными корреляционными функциями. Это дает возможность качественно оценить влияние тройных корреляций на автокорреляции в надкритической воде.

В заключении содержатся выводы, сформулированные на основе изложенного в диссертации материала:

1. С участием автора создан и запущен двойной спектрометр медленных нейтронов ДИН-1М; проведено исследование его характеристик. Созданы образцы и системы их обеспечения, позволяющие поддерживать воду в широком диапазоне термодинамических состояний, включая и надкритические.

2. Созданы методики измерения спектров медленных нейтронов, рассеянных исследуемыми образцами, и система их обработки, позволяющие получать абсолютные экспериментальные ддс рассеяния. Проведены измерения и получены абсолютные экспериментальные ддс рассеяния медленных нейтронов водой в широком диапазоне динамических переменных q и ω и широком интервале ее термодинамических состояний, охватывающем практически всю область существования жидкой фазы воды и область надкритических состояний.

3. Разработана методика расчета ддс рассеяния медленных нейтронов водой, которая включает в себя комплекс программ *slow11*, позволяющий рассчитывать ддс рассеяния с учетом методических эффектов (конечных размеров образца, конечной разрешающей способ-

ности спектрометра), и феноменологическую динамическую модель молекулы воды, учитывающую температурную зависимость микродинамических процессов в воде, а также негауссовский характер диффузионного движения ее молекул. "Адекватные" для рассеяния медленных нейтронов водой, рассчитанные на основе этой модели, демонстрируют хорошее согласие с экспериментом во всем диапазоне термодинамических состояний воды и динамических переменных α и β , охваченных в наших измерениях, что свидетельствует об адекватности использованных нами алгоритма расчета и динамической модели и применимости разработанной методики для практических расчетов для рассеяния медленных нейтронов водой с точностью, отвечающей требованиям реакторной физики.

4. Разработана методика выделения и анализа по форме естественной линии ЗКВР; установлено, что в температурном интервале 300К-600К эта линия имеет простую форму, близкую к лоренциану. Полуширина естественной линии ЗКВР проанализирована на основе модели, предполагающей сложный характер процесса самодиффузии в воде; получены температурные зависимости параметров, характеризующих этот процесс: времени оседлой жизни молекулы τ_0 и коэффициента непрерывной диффузии D_0 .

5. Проведен анализ температурной зависимости $D_0(T)$, который позволил связать результаты нейтронного эксперимента с вязкоупругими свойствами воды; найдено максвелловское время релаксации сдвиговых напряжений τ_M , которое оказалось существенно меньшим τ_0 (в 3-7 раз) и близким к времени жизни водородных связей τ_B , определенному из результатов оптических экспериментов.

6. Из анализа температурной зависимости $\tau_0(T)$ получена энергия активации скачкового процесса $E_{СК}(T)$, которая оказалась слабо зависящей от температуры. Это обстоятельство вместе со слабой температурной зависимостью среднеквадратичной амплитуды колебаний молекул, найденной из анализа угловой зависимости интегральной интенсивности ЗКВР, дает основание заключить, что интенсивность межмолекулярных взаимодействий в температурном интервале 300К-600К меняется незначительно.

7. Проведен сравнительный анализ полученных характеристик самодиффузии и характеристик других релаксационных процессов в воде, найденных нейтронными методами. Установлена связь трансляционной и вращательной составляющих диффузионного движения, предложена модель вращательной диффузии молекул воды, позволяющая

объяснить полученные нами результаты.

8. Проанализирована и сопоставлена относительная роль скачкового и непрерывного механизмов самодиффузии. Установлено, что оба эти механизма вносят в диффузионное перемещение молекулы примерно равные вклады. Найдено, что область "коллективной" диффузии, в рамках которой диффузионные движения молекул можно считать скоррелированными, уменьшается от ~300 молекул при 300К до (5-10) молекул при 500К - 600К.

9. Разработан итерационный метод получения межмолекулярной области ОСЧ протона молекулы воды из экспериментальных для рассеяния с учетом упоминавшихся выше методических эффектов, а также многофононного и квазиупругого рассеяния; получена температурная зависимость ОСЧ в интервале 300К-600К; проведен анализ этой зависимости на основе описания ОСЧ суперпозицией 5-ти взаимодействующих мод, что позволило разделить ОСЧ на трансляционную и вращательную составляющие и количественно проанализировать их температурные зависимости с привлечением результатов оптических экспериментов и МД-расчетов, а также нейтрон-дифракционных и рентген-дифракционных структурных данных.

10. Сопоставление зависящих от температуры динамической и структурной информации позволило сделать вывод о том, что быстрое уменьшение с ростом температуры при 300К-400К плотности колебаний низкочастотной полосы трансляционной области ОСЧ связано с распадом элементов дальнего порядка, присутствующих в структуре воды при низких температурах, а относительная температурная стабильность вращательной полосы связана с относительной температурной стабильностью характеристик ближней упорядоченности в воде.

11. На основе известных теоретических соотношений, связывающих ОСЧ с микродинамическими характеристиками частиц, получены температурные зависимости: среднеквадратичных амплитуд колебаний протона в поле межмолекулярных сил, автокорреляционных скоростных функций для трансляционного и вращательного движений протона, среднеквадратичных сил и силовых постоянных межмолекулярных силовых связей, соответствующих трансляционным и вращательным движениям молекулы. Установлено быстрое ослабление в области температур 300К-400К силовых характеристик, ответственных за трансляционные движения, и слабая температурная зависимость этих характеристик для вращательного движения.

12. С использованием зависящего от температуры ОСЧ в интервале 300К-600К проведено разложение теплоемкости воды на колеба-

тельную и конфигурационную составляющие: показано, что последняя может быть интерпретирована через разрыв водородных связей, происходящий в воде с ростом температуры.

13. Разработана соответствующая методика и проведены исследования взаимодействия медленных нейтронов с водой, находящейся в надкритическом состоянии ($T = 673\text{K}$) в широком диапазоне плотностей (от плотности, близкой к критической, $\rho = 0,312\text{г/см}^3$, до плотности, соответствующей состоянию идеального газа, $\rho = 0,005\text{г/см}^3$). Подтвержден вывод о том, что переход через критическую точку не приводит к принципиальной перестройке межмолекулярных взаимодействий в воде.

14. На уровне полных ддс рассеяния и на уровне ТЧЗР проведено сравнение полученных результатов с расчетами по специально разработанным для этого моделям: идеального газа свободных ротаторов (мономеров и димеров), идеального газа "полимерных" молекул и жидкости. Показано, что ни одна из названных моделей не описывает экспериментальные данные во всей исследованной нами области плотностей. Удовлетворительного согласия расчета с экспериментом можно добиться, предположив, что надкритическая вода представляет собой смесь двух "фаз": идеального газа мономерных молекул и жидкости, ничем принципиально не отличающейся от докритической. "Фазы" сохраняют свои физические свойства неизменными в пределах всей переходной области.

15. Установлено, что "двухфазное" надкритическое состояние приходится на фазовой диаграмме воды примерно на ту область термодинамических переменных, которая соответствует пониженной термодинамической устойчивости вещества и называется мезофазой. Микрорегетерогенность вещества, имеющая место в мезофазе, носит флуктуационный характер, и процесс перехода жидкость - пар идет через иставание одной из "фаз". Согласно полученным нами данным, при критической плотности "газоподобная" и "жидкоподобная" составляющие содержат примерно равное число молекул, при $\rho \approx 0,02\text{г/см}^3$ наш метод уже не позволяет почувствовать присутствие "жидкоподобной" компоненты.

16. Из полного ддс рассеяния выделена его трансляционная составляющая, что позволило применить к воде ряд теоретических подходов, разработанных применительно к простым жидкостям. В частности, экспериментальные данные по полуширине ТЧЗР были сравнены с предсказаниями кинетической теории. Данные при раз-

личных плотностях пара использовались для того, чтобы получить изотермическую производную по давлению от закона рассеяния и через нее оценить качественно влияние тройных корреляций на автокорреляционную пространственно-временную функцию.

17. Анализ температурных зависимостей всей совокупности исследованных нами микродинамических характеристик молекулы воды в широком температурном интервале, включая относящиеся как к диффузионным, так и колебательно-вращательным движениям, свидетельствует о том, что в воде в области 300К-400К происходит заметное ослабление интенсивности межмолекулярных взаимодействий, связанное с распадом элементов дальней упорядоченности (или единой сетки водородных связей, если взглянуть на точку зрения перколяционной модели), имеющих место в воде при низких температурах, после чего исследованные нами микродинамические характеристики, так же как и характеристики ближней упорядоченности в воде, демонстрируют относительную температурную стабильность, которая сохраняется и после перехода через критическую точку.

Основные материалы диссертации опубликованные в следующих работах:

1. Лифоров В.Г., Новиков А.Г., Нозик В.З. и др. Двойной спектрометр медленных нейтронов. - Обнинск, 1968. - 15 с. (Препр./Физико-энерг. ин-т: ФЭИ - 129).
2. Новиков А.Г., Лисичкин Ю.В., Лифоров В.Г., Парфенов В.А. Дважды-дифференциальные сечения рассеяния медленных нейтронов водой при высоких температурах. - В сб.: Нейтронная физика. - М.: ЦНИИ атоминформ, 1976. - 4.2. - С. 74-78.
3. Новиков А.Г., Искендеров С.М. Температурная зависимость квазиупругого рассеяния медленных нейтронов водой. //Ат. энергия. - 1977. - 42, № 6. - С. 498-500.
4. Искендеров С.М., Ваньков А.А., Новиков А.Г. Восстановление формы естественной линии в спектрах квазиупругого рассеяния медленных нейтронов водой. //Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Ядерные константы. - 1979. - Вып. 34. - С. 44-47.
5. Искендеров С.М., Новиков А.Г. Исследование процесса самодиффузии в воде методом квазиупругого рассеяния медленных нейтронов. - Обнинск, 1979. - 28 с., - 29 с. (Препринты/Физико-энерг. ин-т: ФЭИ-965, ФЭИ-995).

6. Лисичкин Ю.В., Довбенко А.Г., Ефименко Б.А. др. Учет конечных размеров образца при обработке измерений дважды-дифференциальных сечений рассеяния медленных нейтронов. // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Ядерные константы. - 1979. - Вып. 33 - С. 12-24.
7. Лифоров В.Г., Миронова Г.М., Новиков А.Г., Парфенов В.А. Абсолютная эффективность кассеты цилиндрических нейтронных счетчиков с He^3 . - Обнинск, 1980. - 39 с. (Препринт/Физико-энерг. ин-т: ФЭИ - III2).
8. Искендеров С.М., Новиков А.Г. Исследование вращательной диффузии молекул воды. // Журн. физ. химии. - 1982. - 56, № 10 - С. 2396-2399.
9. Лисичкин Ю.В., Новиков А.Г., Семенов В.А., Тихонова С.И. Получение обобщенного спектра частот колебаний атомов замедлителя из экспериментальных дважды-дифференциальных сечений рассеяния медленных нейтронов. // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Ядерные константы. - 1981. - Вып. 3(42). - С. 53-60.
10. Лисичкин Ю.В., Новиков А.Г., Фомичев Н.К. Взаимодействие медленных нейтронов с водой в околокритической и надкритической области и механизм перехода жидкость-пар. // Журн. физ. химии. - 1985. - 59, № 7. - С. 1671-1676.
11. Лисичкин Ю.В., Новиков А.Г., Педуреану И. и др. Рассеяние медленных нейтронов тяжелой водой в интервале температур (23 - 200°C. - Дубна, 1986. - 12 с. (Сообщение/ОИЯИ:РЗ-86-779).
12. Новиков А.Г., Лисичкин Ю.В., Фомичев Н.К. Обобщенный спектр частот воды в области (300-600)К. // Журн. физ. химии. - 1986. - 60, № 9. - С. 2233-2240.
13. Клемышев П.С., Морозов С.И., Новиков А.Г. и др. Пуск спектрометра ДИИ-1М после реконструкции. // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Техника физического эксперимента. - 1987. - Вып. 3(34). - С. 79-84.
14. Новиков А.Г. Квазиупругое рассеяние нейтронов и вязко-упругие свойства воды. // Журн. физ. химии. - 1987, - 61, № 12. - С. 3338-3340.
15. Лисичкин Ю.В., Новиков А.Г., Фомичев Н.К. Анализ трансляционной части закона рассеяния медленных нейтронов надкритической

- водой. // Журн. физ. химии. - 1987, - 61, № 1, - С. 250-252.
16. Фомичев Н.К., Лисичкин Ю.В., Новиков А.Г. Рассеяние медленных нейтронов надкритической водой и эффекты тройных корреляций. - В сб.: Физика жидкого состояния. - Киев: Вища школа, 1987. - Вып. 15. - С. 91-99.
 17. Лисичкин Ю.В., Новиков А.Г., Фомичев Н.К. Взаимодействие медленных нейтронов с надкритической водой. Сравнение с предсказаниями кинетической теории. // Журн. физ. химии. - 1987. - 61, № 2. - С. 510-512.
 18. Аленичева Т.В., Лисичкин Ю.В., Новиков А.Г. и др. Расчет функции разрешения двойного спектрометра медленных нейтронов по времени пролета. - Обнинск, 1987. - 10 с (Препр./Физико-энерг. ин-т: ФЭИ - 1846).
 19. Лисичкин Ю.В., Новиков А.Г., Фомичев Н.К. Колебательная и конфигурационная составляющие теплоемкости воды из экспериментов по неупругому рассеянию медленных нейтронов. // Журн. физ. химии. - 1989. - 63, № 3. - С. 833-835.