

ПРИРОДА САМОДИФУЗІЇ МОЛЕКУЛ В АРГОНІ ТА ВОДІ

М.П. МАЛОМУЖ,¹ А.В. ОЛЕЙНИК,¹ К.М. ПАНКРАТОВ²

¹Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова
(Вул. Дворянська, 2, Одеса 65026; e-mail: mpr@normarplus.com)

²Одеський національний політехнічний університет
(Просп. Шевченка, 1, Одеса 65044; e-mail: betelgeuse@bk.ru)

УДК 532
©2010

65-річчю професора Леоніда Анатолійовича Булавина присвячується

Досліджено природу самодифузії молекул аргону і води, які є характерними для класів простих рідин і рідин з розвинутими водневими зв'язками. Прийнято, що коефіцієнт самодифузії рідин є сумою колективних і одночастинкових внесків. Показано, що оцінка колективного внеску, зроблена на основі лагранжевої теорії теплових гідродинамічних флуктуацій, повністю узгоджується з даними нейтронних експериментів. Запропоновано оцінку одночастинкового внеску в коефіцієнт самодифузії, яка також коректно відтворює експериментальні дані.

У цій роботі наведено результати дослідження колективної складової коефіцієнта самодифузії молекул у воді та аргоні для усього інтервалу існування їх рідкого стану, а також обговорено величину та температурну залежність одночастинкових внесків у їх коефіцієнти самодифузії.

2. Колективна складовая коефіцієнта самодифузії

Колективна складовая D_c коефіцієнта самодифузії ідентифікується з коефіцієнтом самодифузії D_r лагранжевої частинки підходящого радіуса r_* [7]:

$$D_c = D_L|_{r_L=r_*}. \quad (1)$$

Там же показано, що коефіцієнт самодифузії лагранжевої частинки визначається виразом

$$D_L = \frac{k_B T}{5\pi\eta r_L}, \quad (2)$$

а підходящий радіус лагранжевої частинки дорівнює

$$r_* = 2\sqrt{\nu\tau_M}, \quad (3)$$

де τ_M – максвелівський час релаксації пружних натягів у рідині. Таким чином, температурна залежність колективної складової коефіцієнта самодифузії молекул рідини описана формулою

$$D_c = \frac{k_B T}{10\pi\eta\sqrt{\nu\tau_M}}. \quad (4)$$

Як бачимо, для розрахунку колективної складової коефіцієнта самодифузії необхідно знати величину і характер температурної залежності максвелівського часу релаксації.

1. Вступ

Видатний внесок у вирішення сформульованої у заголовку статті проблеми зробив Л.А. Булавін [1, 2] (див. також [3, 4]). Саме йому належать перші в світі експериментальні роботи по визначенню колективної складової коефіцієнта самодифузії молекул у воді і водних розчинах електролітів [3, 4]. Через два десятиріччя разом зі своїми співавторами він знову повертається до цього питання, використовуючи для цього вже більш адекватні і сучасні методи [5, 6]. Певний підсумок отриманих результатів підведено в огляді [7].

Згідно з уявленнями, сформульованими в [8], а також у вказаних роботах, коефіцієнт самодифузії молекул рідини представлено сумою колективної та одночастинкової складових. Величина і температурна залежність колективної складової коефіцієнта самодифузії успішно описується на основі лагранжевої теорії теплових гідродинамічних флуктуацій [7–9]. На відміну від цього розвинута теорія одночастинкових внесків на сьогоднішній день відсутня. Тут можна відзначити тільки роботу [10].

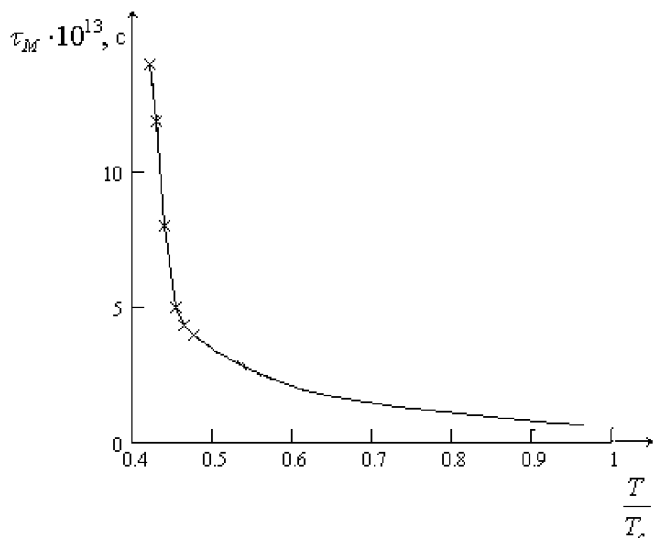


Рис. 1. Температурна залежність максвелівського часу релаксації води згідно з (5), де $T_H = 315$ К [12]

Приймаємо, що значення максвелівського часу релаксації зсувних напружень визначається формулою

$$\tau_M(T) = \begin{cases} \tau_0(T), & T < T_H, \\ \tau_0(T_H) \left(\frac{\nu(T)}{\nu(T_H)} \right)^{2/3}, & T > T_H, \end{cases} \quad (5)$$

де τ_0 – час осілого життя молекул води, визначений у роботах [5, 6, 11], а T_H – характерна температура для води, яка відповідає переходу від квазікристалічного характеру руху молекул води до аргоноподібного [12, 13]. Характер температурної залежності τ_M при $T > T_H$ визначено в [14]. Поведінку τ_M в усьому інтервалі існування рідкої води наведено на рис. 1.

Що стосується аргону, то в ньому найбільш доцільним є стає значення $\tau_M(T) = \tau_M(T_m)$. Обчислені у такий спосіб значення D_c для аргону і води наведено на рис. 2, 3. Для води вони добре узгоджуються з тими їх значеннями, які були визначені в роботах [5, 6] на основі експериментальних даних з некогерентного розсіювання повільних нейтронів (див. рис. 3). На жаль, незалежні експериментальні чи комп'ютерні результати стосовно значень D_c в аргоні та інших атомарних рідинах на сьогодні відсутні.

3. Одночастинковий внесок у коефіцієнт самодифузії молекул рідини

Для знаходження одночастинкової складової коефіцієнта самодифузії обговоримо спочатку елементи його спільності та відмінності від D_c . Внески в колективну

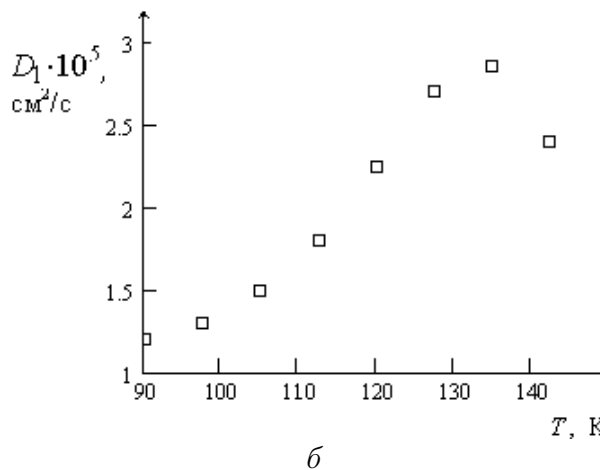
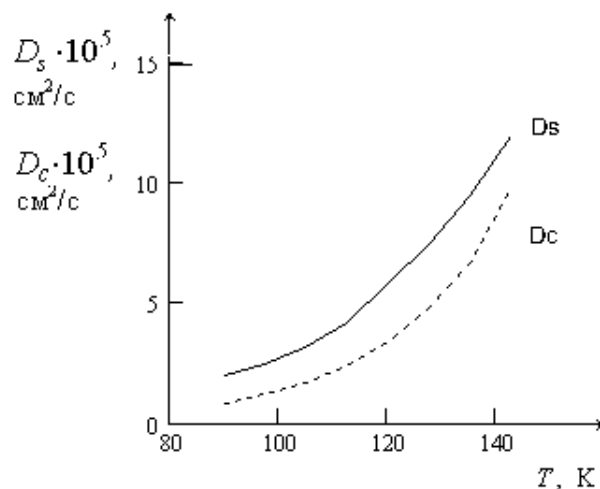


Рис. 2. Температурні залежності повного коефіцієнта самодифузії атомів аргону (суцільна лінія), його колективної складової (пунктирна лінія) (а) та одночастинкової складової коефіцієнта складової D_1 ($D_1 = D_s - D_c$) атомів аргону (б)

складову коефіцієнта D_c (4) визначаються, головним чином, вихровими модами поля швидкостей.

У зв'язку з цим D_c повинно суттєво залежати від кінематичної в'язкості та максвелівського часу релаксації в'язких натягів. Крім них, важливими характеристиками стану рідин є температура T та густина ρ . Як результат, D_c повинно зростати з підвищенням температури та зменшуватися зі зростанням зсувної в'язкості та густини рідини.

На відміну від D_c одночастинкова складова D_1 коефіцієнта самодифузії молекул не повинна залежати від макроскопічних характеристик рідини, таких як зсувна в'язкість ν та максвелівський час релаксації в'язких натягів. Останні визначають просторово-

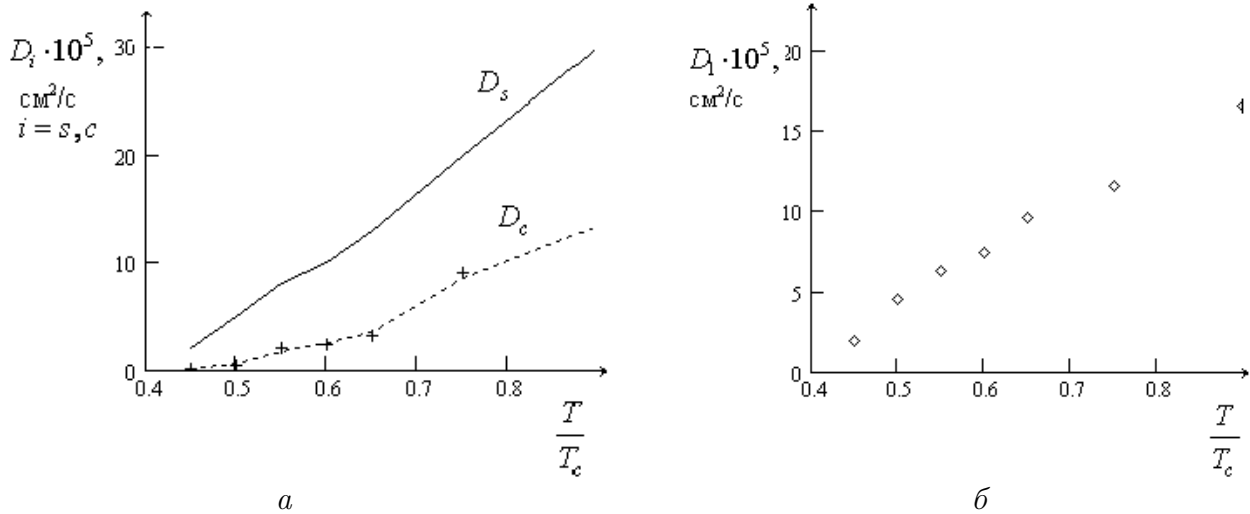


Рис. 3. Температурні залежності повного коефіцієнта самодифузії молекул води, його колективної складової (а) та одночастинкового внеску D_1 (б)

часову еволюцію колективних мод. Внаслідок цього залежність D_1 від параметрів рідини повинна мати таку структуру:

$$D_1 = D_1(T, n, r_{\text{eff}}), \quad (6)$$

де n – густина молекул рідини, r_{eff} – ефективний радіус молекули, який повинен будуватись з параметрів міжмолекулярної взаємодії.

Спираючись на розмірні міркування, з молекулярних параметрів можна побудувати комбінацію

$$D_1 \sim \left(\frac{k_B T}{m}\right)^{1/2} \frac{1}{n r_{\text{eff}}^2}, \quad (7)$$

яка має розмірність коефіцієнта самодифузії і коректну залежність від температури і густини. Для визначення коефіцієнта пропорційності в (7) звернемося до аналізу поведінки автокореляційної функції швидкості молекули (АКФШМ): $\phi(t) = \langle \mathbf{v}(t)\mathbf{v}(0) \rangle$. Її часова залежність є суттєво різною в інтервалах $0 \leq t < \tau_h$ і $\tau_s < t \leq \infty$, де τ_h та τ_s – характерні часи жорсткого і м'якого парних контактів молекул в рідині [15].

Характерний час м'якого парного контакту у простих рідинах (типу аргону) визначається так само, як і в граничному випадку розрідженого газу:

$$\tau_s = \frac{1}{\pi n r_{\text{eff}}^2 v_T}. \quad (8)$$

У рідинах із розвинутими водневими зв'язками величину τ_s потрібно ідентифікувати з часом життя τ_H водневих зв'язків.

Як показано у [6], в часовому інтервалі $\tau_s \leq t \leq \infty$ поведінка АКФШМ $\phi(t)$ формується гідродинамічними колективними модами. Навпаки, в області $0 \leq t < \tau_h$ для простих рідин і $0 \leq t < \tau_H$ для води деталі поведінки $\phi(t)$ безпосередньо пов'язані з відносним рухом молекул. Тому

$$D_1 \approx \frac{2}{9} \int_0^{\tau_s} \phi(t) dt, \quad \tau_* = \tau_h, \tau_H, \quad (9)$$

де поява додаткового множника $2/9$ зумовлена тим, що процес самодифузії молекул пов'язаний, головним чином, тільки з вихровими модами поля швидкостей [7, 8], за порядком величин

$$D_1 \approx \frac{2}{9} v_T^2 \tau_*. \quad (10)$$

Згідно з [15] і (8) для простих рідин $\tau_h \sim \frac{1}{q} \tau_s \sim \frac{1}{q} \frac{1}{\pi n r_{\text{eff}}^2 v_T}$, де q – показник відштовхувальної частини потенціалу міжмолекулярної взаємодії ($U_r \sim (\frac{\sigma}{r})^4$).

Таким чином, із формули (10) випливає, що

$$D_1 \approx \frac{2}{9} \frac{r_{\text{eff}}}{q \tilde{n}} \left(\frac{k_B T}{m}\right)^{1/2}, \quad (11)$$

де $\tilde{n} = n r_{\text{eff}}^3$ – безрозмірна густина. Згідно з (11) шуканий нами коефіцієнт пропорційності у формулі (7) дорівнює $2/(3q)$.

Значення r_{eff} з задовільною точністю можна ідентифікувати з положенням мінімуму міжмолекулярного потенціалу $U(r)$. Вибираючи останній у формі

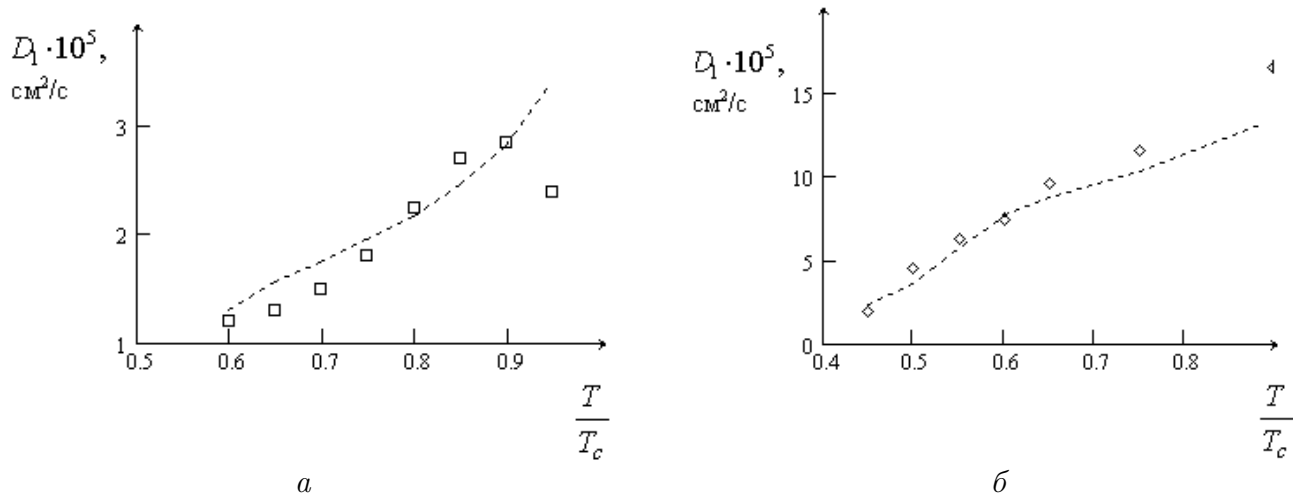


Рис. 4. Залежність одночастинкової складової D_1 коефіцієнта самодифузії в аргоні (а) та в чистій воді (б) від температури (пунктирні лінії – значення, розраховані за формулою (12), квадратики та ромбики – значення, наведені на рис. 2 і 3)

Леннарда–Джонса $U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$, знаходимо, що $r_{\text{eff}} = \frac{\sigma}{2^{1/6}}$. Приймаємо, що для аргону $r_{\text{eff}} \approx 2,4 \text{ \AA}$. Формулі (11) можна надати також альтернативного вигляду

$$D_1 \approx \frac{2}{9q^*} \frac{10^{16}}{n} \left(\frac{k_B T}{m} \right)^{1/2}, \quad (12)$$

де $q^* = q \cdot r_{\text{eff}}^2$, а під r_{eff}^2 слід розуміти значення ефективного радіуса молекули без врахування порядку: $r_{\text{eff}} = r' \cdot 10^{-8}$. Порівняння обчислених за формулою (12) значень D_1 з тими, що наведені на рис. 2, б, наведено на рис. 4, а.

Порівняння розрахованих за формулою (12) значень одночастинкового внеску в коефіцієнт самодифузії молекул аргону зі значеннями D_1 , наведеними на рис. 2, б, демонструє їх узгодженість усюди, за винятком околу критичної точки, де надійні значення D_1 відсутні. Чисельній узгодженості вказаних значень відповідає значення показника відштовхування $q_*(\text{Ar}) = 135$. Оскільки $r_{\text{eff}}^2(\text{Ar}) = 5,76$, то $q = 23,4$. Це значення добре узгоджується з відповідним значенням показника відштовхування, знайденим у [15] з аналізу асимптотичного закону спаду спектрів деполаризованого розсіювання світла у простих рідинах на великих зсувах частот.

У випадку води ситуація є більш складною. Тут треба враховувати, що термодинамічні і кінетичні властивості води формуються усередненим міжмолекулярним потенціалом [16], якому відповідає суттєва температурна залежність r_{eff} . Вона виникає внаслідок зростання орієнтаційних кореляцій, зумовле-

них водневими зв'язками, при зниженні температури. Формула (12) успішно узгоджується з результатами нейтронних експериментів при виконанні таких припущень: 1) при температурах, близьких до температури кристалізації води, $r_{\text{eff}}(\text{H}_2\text{O}) = 3$. Це значення практично збігається з довжиною водневого зв'язку, що є цілком природним; 2) при температурах, близьких до критичної точки води, водневі зв'язки руйнуються, і ефективний радіус молекул води зменшується до значення $r_{\text{eff}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,6$, яке відповідає приблизно половині довжини водневого зв'язку, тобто геометричному радіусу молекули води; 3) при проміжних температурах ефективний радіус молекул води лінійно зростає від одного вказаного значення до іншого. Безрозмірному показнику відштовхування $q_*(\text{H}_2\text{O}) = 105$ поблизу температури кристалізації відповідає $q \approx 12$, що узгоджується з показником відштовхування ефективного потенціалу Леннарда–Джонса.

І нарешті, нам дуже приємно висловити сердечну подяку професору Леоніду Анатолійовичу Булавіну за всебічне корисне обговорення отриманих результатів.

1. Л.А. Булавин, А.А. Василькевич, А.К. Дорош, *Укр. Фіз. Журн.* **31**, 1703 (1986).
2. Л.А. Булавин, П.Г. Іваницький, В.Т. Кротенко, В.Н. Ляскова, *Журн. Фіз. Хим.* **61**, 3270 (1987).
3. Л.А. Булавин, Т.В. Кармазіна, В.В. Клепко, В.І. Слісенко, *Нейтронна спектроскопія конденсованих середовищ* (Академперіодика, Київ, 2005).

4. П.К. Хабибулаев, Л.А. Булавин, В.Е. Погорелов, *Динамика молекул в жидкостях* (ФАН, Ташкент, 2009).
5. Л.А. Булавин, Н.П. Маломуж, К.Н. Панкратов, Журн. Структ. Хим. **47**, 52 (2006).
6. Л.А. Булавин, Н.П. Маломуж, К.Н. Панкратов, Журн. Структ. Хим. (Приложение), S72 (2006).
7. L.A. Bulavin, T.V. Lokotosh, and N.P. Malomuzh, J. Mol. Liq. **137**, 1 (2008).
8. И.З. Фишер, ЖЭТФ **61**, 1648 (1971).
9. T.V. Lokotosh and N.P. Malomuzh, Physica A **286**, 474 (2000).
10. Н.П. Маломуж, И.З. Фишер, УФЖ **19**, 851 (1974).
11. T.V. Lokotosh, N.P. Malomuzh, and K.N. Pankratov, J. Chem. Eng. Data **55**, 2021 (2010).
12. L.A. Bulavin and N.P. Malomuzh, J. Mol. Liq. **124**, 136 (2006).
13. A.I. Fisenko and N.P. Malomuzh, Chem. Phys. **345**, 164 (2008).
14. К.Н. Панкратов, *Тепловое движение молекул воды...* Диссерт. на соиск. уч. степ. канд. физ.-мат. наук (Одесса, 2007).
15. V.Yu. Bardik, N.P. Malomuzh, and V.M. Sysoev, J. Mol. Liq. **120**, 27 (2005).
16. S.V. Lishchuk, N.P. Malomuzh, and P.V. Makhlaichuk, Phys. Lett. A **374**, 2084 (2010).

Одержано 07.09.10

ПРИРОДА САМОДИФУЗИИ МОЛЕКУЛ
В АРГОНЕ И ВОДЕ*Н.П. Маломуж, А.В. Олейник, К.Н. Панкратов*

Р е з ю м е

Исследована природа самодиффузии молекул аргона и воды, характерных для классов простых жидкостей и жидкостей с развитыми водородными связями. Принимается, что коэффициент самодиффузии жидкостей является суммой коллективного и одночастичного вкладов. Показано, что оценка коллективного вклада, сделанная на основе лагранжевой теории тепловых гидродинамических флуктуаций, полностью согласуется с данными нейтронных экспериментов. Предложена оценка одночастичного вклада в коэффициент самодиффузии, которая также корректно отображает экспериментальные данные.

THE NATURE OF MOLECULAR SELF-DIFFUSION
IN ARGON AND WATER*N.P. Malomuzh¹, A.V. Oleynik¹, K.N. Pankratov²*

¹I.I. Mechnikov Odesa National University
(2, Dvoryanska Str., Odesa 65026, Ukraine;
e-mail: mnp@normaplus.com),

²Odesa National Polytechnical University
(1, Shevchenko Ave., Odesa 65044, Ukraine;
e-mail: betelgeyse@bk.ru)

S u m m a r y

The nature of the self-diffusion of argon and water molecules, which are typical representatives of simple liquids and liquids with developed hydrogen bonds, respectively, has been examined. The self-diffusion coefficient of liquids is assumed to be a sum of collective and one-particle contributions. The estimation of the collective contribution is made on the basis of the Lagrange theory of thermal hydrodynamic fluctuations and has been demonstrated to completely agree with the data of neutron experiments. The proposed estimate of the one-particle contribution to the self-diffusion coefficient has correctly reproduced experimental data.