

**К. Н. Панкратов**

*Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова*

## **Квазиупругое некогерентное рассеяние медленных нейтронов в электролитах**

В работе изложены закономерности квазиупругого некогерентного рассеяния медленных нейтронов в водных растворах электролитов. Показано, что при больших импульсах передачи превалирует вращательное движение частицы, а при малых — трансляционное. В первом случае наблюдается асимптотическое приближение теоретических зависимостей к экспериментальным.

### **1. Введение**

Рассеяние тепловых нейтронов является одним из мощных средств исследования структуры веществ и характера теплового движения молекул в них. Весьма характерными объектами приложения этого метода являются электролиты. Существует обширная литература, посвященная анализу процессов рассеяния медленных нейтронов [1,2], но, тем не менее, ряд результатов, полученных в последние годы, не находят сколько-нибудь убедительного объяснения. Типичным примером здесь может служить зависимость полуширины пика  $\gamma(\kappa)$  квазиупругого некогерентного рассеяния от квадрата волнового вектора. В работах Ж. Тейксейра [2] и Л.А.Булавина [3,4] было показано, что в достаточно широком интервале изменения волнового вектора кривая  $\gamma = \gamma(\kappa^2)$  является существенно нелинейной. Это указывает на то, что интерпретация тангенса угла наклона кривой  $\gamma(\kappa^2)$  к оси абсцисс как коэффициента самодиффузии молекул воды некорректна.

Качественное объяснение характера зависимости полуширины от волнового вектора впервые было дано Л.А.Булавиным [5]. Он показал, что наблюдаемый эффект объясняется влиянием коллективных составляющих теплового движения молекул. Количественная же теория оставалась неразвитой. Ее пытались построить ряд ученых, они рассматривали модельные методы. Случай простой модели жидкости был впервые рассмотрен Виньярдом [6]. Такая модель содержит только один упрощенный параметр — коэффициент самодиффузии. В этой модели зависимость полуширины  $\gamma$  от квадрата волнового вектора  $\kappa$  линейна:  $\gamma = D\kappa^2$ . Ясно, что она не может описать вышеописанные экспериментальные зависимости. Так как модель Виньярда содержала один параметр, она не отражала специфику конкретной жидкости. Для воды была предложена модель Сингви-Сьеландера [7], где

была предпринята попытка учесть ее квазикристалличность. В ней предполагается, что молекула в течение некоторого времени  $\tau_0$  колеблется в окружении своих соседей, после чего диффундирует в соответствии с классическим законом диффузии. Затем этот процесс повторяется: колебания и диффузия взаимно чередуются. Предполагается, что оба типа движения взаимно независимы, для чего необходимо, чтобы период колебаний молекулы был значительно меньше времени ее оседлой жизни. В этой модели получено дважды дифференциальное сечение некогерентного неупругого рассеяния нейтронов. Пусть в результате диффузии смещение молекулы равно  $s$ . Тогда коэффициент самодиффузии, учитывающий как смещение молекулы,

так время оседлой жизни, определяется выражением  $D = \frac{s^2}{6(\tau_1 + \tau_0)}$ . Можно выделить два характерных случая при некогерентном квазиупругом рассеянии: квазикристаллический предел ( $\tau_1 \ll \tau_0$ ) и обычную диффузию ( $\tau_1 \gg \tau_0$ ). В первом случае дифференциальное сечение рассеяния имеет структуру:

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} \right)_{нк} = \frac{b_{нк}^2 k}{2\pi\hbar k_0} \exp(-2W) \frac{[1 - \exp(-2W)(1 + \kappa^2 D \tau_0)^{-1}] / \tau_0}{\left(\frac{\varepsilon}{\hbar}\right)^2 + [1 - \exp(-2W)(1 + \kappa^2 D \tau_0)^{-1}]^2 / \tau_0^2} \quad (1)$$

В (1)  $b_{нк}$  — амплитуда некогерентного рассеяния,  $\sigma$  — сечение рассеяния;  $d\Omega$  — элемент телесного угла, в котором осуществляется рассеяние;  $d\varepsilon$  — передача энергии;  $\vec{k}$  — разность волновых векторов  $\vec{k}$  и  $\vec{k}_0$  нейтрона после и до столкновения, второй множитель (1) формулой

$$\exp(-2W) = \exp\left(-\frac{4\langle u^2 \rangle \sin^2 \frac{\vartheta}{2}}{\lambda^2}\right) \quad (2)$$

определяет фактор Дебая-Валлера. Здесь  $\langle u^2 \rangle$  — средний квадрат смещения ядра решетки в результате тепловых колебаний;  $\vartheta$  — угол рассеяния;  $\lambda = \frac{\lambda}{2\pi}$ , где  $\lambda$  — длина волны нейтрона. Во втором случае

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} \right)_{нк} = \frac{b_{нк}^2 k}{\pi\hbar k_0} \cdot \frac{\kappa^2 D}{\left(\frac{\varepsilon}{\hbar}\right)^2 + (\kappa^2 D)^2} \quad (3)$$

Сечение рассеяния в обоих случаях описывается лоренцевской кривой, но с различным уширением (полушириной):

– в квазикристаллическом случае (а)

$$\Delta\varepsilon = \frac{2\hbar}{\tau_0} \left[ 1 - \exp(-2W) (1 + \kappa^2 D \tau_0)^{-1} \right], \quad (4)$$

– в случае обычной диффузии (б)

$$\Delta\varepsilon = 2\hbar D \kappa^2 \quad (5)$$

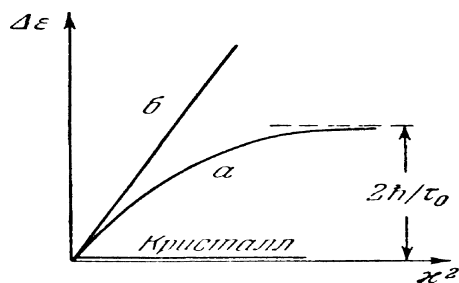


Рис. 1. Зависимость уширения квазиупругого максимума от  $\kappa^2$  для двух предельных случаев модели Сингви-Сьеландера.

Характер зависимости  $\Delta\varepsilon$  от волнового вектора изображен на рис.1. Для случая обычной диффузии из (5) видно, что график  $\Delta\varepsilon(\kappa^2)$  будет линейной функцией с угловым коэффициентом  $2\hbar D$ . В квазикристаллическом пределе

при  $\kappa^2 \gg 1$  он выходит на постоянное значение  $\Delta\varepsilon = \frac{2\hbar}{\tau_0}$ , но экспериментальные данные указывают на то, что полуширина неограниченно возрастает. Значит, модель Сингви-Сьеландера не согласуется с экспериментальными данными. Иванов и Оскотский [8,9] предприняли учет непрерывной диффузии центров колебаний молекул:

$$\Delta\varepsilon = 2\hbar D_c \kappa^2 + \frac{2\hbar}{\tau_0} \left[ 1 - \frac{\exp(-2W)}{1 + (D - D_c) \tau_0 \kappa^2} \right] \quad (6)$$

где  $D_c$  — коллективная часть коэффициента самодиффузии. Окончательный вид формулы для полуширины в этой модели придал Булавин [3].

Целью данной работы является построение количественной теории уширения пика квазиупругого некогерентного рассеяния медленных нейтронов в электролитах CsCl, NaNO<sub>3</sub> и NaCl.

## 2. Общий вид дифференциального сечения рассеяния в электролитах

Изучение водного раствора хлорида натрия представляет интерес по двум причинам[3]. Во-первых, молекулы диссоциируют в воде на положительные и отрицательные ионы с подобными электронными конфигурациями. В связи с этим появляется возможность исследовать и сравнивать влияние на подвижность молекул воды положительных и отрицательных ионов. Во-вторых, ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  имеют существенно различные размеры (их радиусы равны 0.97 и 1.65  $\text{Å}$  соответственно). Поэтому можно ожидать, что они будут по-разному влиять на структуру и динамику воды. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что ион натрия окружен в растворе четырьмя молекулами воды, в то время как ион хлора — шестью. В связи с этим можно предположить, что положительные ионы натрия расположены в каркасе, а отрицательные ионы хлора — в пустотах тетраэдрической структуры воды. При диссоциации в воде молекул  $\text{CsCl}$  распадается на ионы  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Cl}^-$  с одинаковыми электронными конфигурациями и примерно одинаковыми размерами. Увеличение коэффициента самодиффузии воды в растворе  $\text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  по сравнению с таковым в растворе  $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  можно объяснить “геометрией” отрицательного иона.

При рассеянии медленных нейтронов в жидкостях может быть выделена, в частности, квазиупругая некогерентная составляющая. В процессе рассеяния нейтрон испытывает изменение импульса  $\Delta p = \hbar |\vec{k}|$ , где  $|\vec{k}| = |\vec{k} - \vec{k}_0|$  (разность волновых векторов рассеянного и падающего нейтронов). Из соотношения неопределенности следует, что область, зондируемая нейтроном,

характеризуется размером  $\Delta x \approx \frac{\hbar}{\Delta p} = \frac{1}{|\vec{k}|}$ . Подбирая определенным образом условия нейтронного эксперимента в соответствии с последним выражением, можно увидеть диффузионные движения выделенной молекулы как на большие, так и на малые расстояния. Полагая, что смещение молекулы  $\delta x$  за временной интервал наблюдения  $t_n$  задается выражением  $\langle \delta x^2 \rangle = 6Dt_n$  и, отождествляя  $\delta x$  с  $\Delta x$ , получим, что  $t_n = (6Dk^2)^{-1}$ . Переменная  $(Dk^2)^{-1}$  соответствует времени, которое необходимо нейтрону, чтобы “почувствовать” диффузию частицы на расстоянии  $\delta x$ . Следовательно, для больших значений  $\delta$  (более  $1\text{Å}$ ) время наблюдения за диффундирующей молекулой в методе квазиупругого рассеяния медленных нейтронов мало ( $t_n \approx 10^{-12}$  с), и наблюдаются в основном колебательные движения молекул жидкости, подобные колебанию молекул в твердом теле. При уменьшении значения волнового вектора время наблюдения за молекулой увеличивается, и нейтрон “чувствует” как движения молекул, подобные движению в кристаллах, так и асимптотическое диффузионное поведение.

Дважды дифференциальное сечение рассеяния равно

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} \right)_{\text{нк}} \cong F_S(\vec{k}, \omega), \quad (7)$$

здесь

$$F_S(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} dt \cos(\omega t) F_S(\vec{k}, t), \quad (8)$$

$$F_S(\vec{k}, t) = \langle \exp(i\vec{k}\Delta\vec{r}(t)) \rangle \quad (9)$$

— промежуточная функция рассеяния. Здесь  $\omega = \frac{\Delta\varepsilon}{\hbar}$ ,  $\vec{k} = \frac{\Delta\vec{p}}{\hbar}$ , где  $\Delta\varepsilon$  и  $\Delta p$  — изменение энергии и импульса нейтрона вследствие рассеяния,  $\Delta\vec{r}(t)$  — смещение одной из частиц за время  $t$ . Приближенно выражение для функции  $F_S$  принимает такой вид:

$$F_S(\vec{k}, t) \cong \exp(-\kappa^2 \Gamma(t)) \quad (10)$$

где среднеквадратичное смещение протона (частицы)

$$\Gamma(t) = \langle \Delta\vec{r}^2(t) \rangle \quad (11)$$

Протон совершает несколько типов движения: трансляционное — перемещается вместе с молекулой; вращательное — при повороте молекулы как целой терпит смещение; колебательное. Поэтому смещение каждой частицы за время  $t$  можно представить в виде:

$$\Delta\vec{r}(t) = \Delta\vec{r}_0(t) + \Delta\vec{r}_i(t) + \Delta\vec{r}_r(t), \quad (12)$$

где  $\Delta\vec{r}_i(t)$  — составляющие, которые обязаны колебательному движению протона ( $i=0$ ) и его переносу вследствие трансляционного смещения ( $i=t$ ) и вращения молекул воды соответственно. С достаточной точностью функция  $F_S(\vec{k}, t)$  может быть аппроксимирована формулой [10]:

$$F_S(\vec{k}, t) = F_T(\vec{k}, t) \cdot F_R(\vec{k}, t) \cdot F_V(\vec{k}, t) \quad (13)$$

Колебательный тип движения является быстрым процессом, приводящим к фактору Дебая-Валлера:

$$F_V(\vec{k}, t) = \exp(-2W(\vec{k})). \quad (14)$$

Поступательное движение описывается множителем

$$F_T(\vec{\kappa}, t) = \exp\left(-\frac{1}{6}\vec{\kappa}^2\Gamma(t)\right), \quad (15)$$

в котором  $\Gamma(t) = \langle \Delta\vec{r}_i^2(t) \rangle$  — среднеквадратичное смещение молекулы, описываемое согласно [11] выражением:

$$\Gamma(t) \cong 6D_T t - \tilde{b}\sqrt{t}, \quad (16)$$

где  $\tilde{b}$  — известный коэффициент. Для  $|\vec{\kappa}| < 1\text{\AA}^{-1}$  вращательная часть спектральной функции согласно [10] имеет вид:

$$F_R(\vec{\kappa}, t) = j_0^2(\vec{\kappa}b) + \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1)j_l^2(\vec{\kappa}b)F_l(t), \quad (17)$$

где  $j_l$  — сферические функции Бесселя,  $F_l(t) = \langle P_l(\hat{b} \cdot \hat{b}(t)) \rangle$ ,  $P_1$  — полином Лежандра,  $b$  — равновесная позиция атома водорода, отсчитанная от центра масс. В предельном случае  $\kappa b \ll 1$

$$F_R(\vec{\kappa}, t) = 1 + \frac{(\kappa b)^2}{3} e^{-2D_R t} + e^{-6D_R t} \cdot \frac{(\kappa b)^6}{45}. \quad (18)$$

Отсюда следует, что при  $|\vec{\kappa}b| < 1\text{\AA}^{-1}$  вращательной диффузией можно пренебречь.

При  $|\vec{\kappa}| > (\gg) 1\text{\AA}^{-1}$  движение элементарных рассеивателей (отдельных молекул или групп молекул) может рассматриваться как свободное. В этом случае зависимость полуширины  $\Gamma$  от волнового вектора должна описываться формулой

$$\Gamma(|\vec{\kappa}|) = \Gamma_0 + \Gamma_1 |\vec{\kappa}| \left[ 1 + \frac{a_2}{\vec{\kappa}^2} + \frac{a_4}{\vec{\kappa}^4} + \dots \right], \quad (19)$$

$$\Gamma_1 \approx \sqrt{\langle \vec{v}^2 \rangle}, \quad (20)$$

где  $\langle \vec{v}^2 \rangle$  — среднеквадратичная скорость элементарного рассеивателя.

### 3. Сравнение с экспериментом

В соответствии со сказанным выше, поведение полуширины пика квазиупругого некогерентного рассеяния тепловых нейтронов в интервале значений волновых векторов  $0 \leq |\vec{\alpha}| \leq 1\text{Å}^{-1}$  и  $1\text{Å}^{-1} \leq |\vec{\alpha}| \leq 10\text{Å}^{-1}$  определяется различными механизмами. Поэтому обработка и интерпретация экспериментальных данных в этих интервалах должна производиться независимо.

а) Случай  $1\text{Å}^{-1} \leq |\vec{\alpha}| < 10\text{Å}^{-1}$

В этом интервале волнового вектора подгонка экспериментальных данных проводится согласно формуле (19). Значения коэффициентов  $\Gamma_1$ ,  $a_2$  и  $a_4$ , а также  $\Gamma_0$ , определяемых по методу наименьших квадратов, помещены в таблицу. Обратим внимание, что для всех электролитов зависимость полуширины от волнового вектора асимптотически является линейной (Рис.2). Эффективная масса  $m_{\text{eff}}$  элементарного рассеивателя может быть оценена по формуле:

$$\Gamma_1 = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_{\text{eff}}}} \quad (21)$$

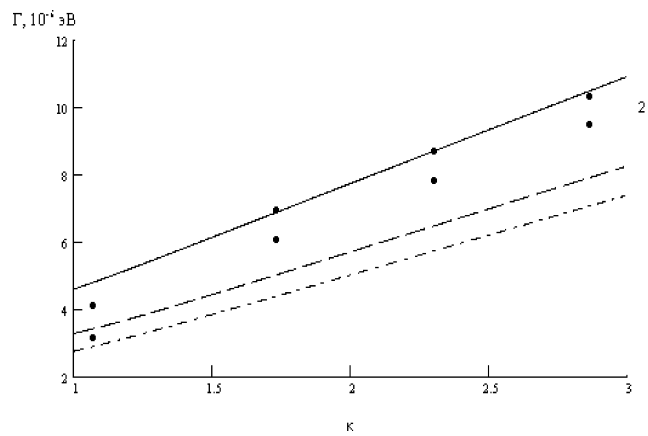


Рис. 2. Экспериментальные данные зависимости полуширины квазиупругого пика некогерентного рассеяния медленных нейтронов от волнового вектора и их обработка методом наименьших квадратов для воды (2), CsCl (1), NaNO<sub>3</sub> (3) и NaCl (4)

Для электролита CsCl согласно [3]  $\Gamma_1 = 4.88 \cdot 10^{11} \text{ c}^{-1}$ , чему соответствует

$$m_{eff} \approx 10^2 m_w, \quad (22)$$

где  $m_w$  — масса воды. Отметим, что значения  $\Gamma_1$  для воды, определенные в работах [2] и [3], отличаются примерно в 2 раза. Поэтому более правдоподобной представляется следующая оценка:

$$m_{eff} \approx (0.25 \div 1) \cdot 10^2 m_w \quad (23)$$

По порядку величин это значение  $m_{eff}$  соответствует массе иона  $Cs^+$  и молекул воды в одно-двуслойной гидратной оболочке, что представляется вполне правдоподобным.

Таблица

№	$\Gamma_1$	$a_2$	$a_4$	$\Gamma_0$	S
1(CsCl)	3.1	-0.2	0.1	1.8	0.54
2(вода)	2.95	-0.25	0.1	1.05	0.6
3(NaNO <sub>3</sub> )	2.5	-0.2	0.15	0.9	0.18
4(NaCl)	2.35	-0.1	0.1	0.4	0.22

б) Случай  $0 \leq |\bar{\alpha}| \leq 1 \dot{A}^{-1}$ .

В этом интервале значений волнового вектора значения полуширины могут быть описаны с помощью обобщенной диффузионной модели, предложенной в работах [8,9]. Анализ экспериментальных данных показывает, что они успешно описываются формулой (6), соответствующей соотношению ( $\tau_1 \ll \tau_0$ ) между параметрами модели. В интервале  $0 \leq |\bar{\alpha}| \leq 1 \dot{A}^{-1}$  полуширина принимает более простой вид:

$$\Gamma(\bar{\alpha}) = \frac{2}{\tau_0} \exp(-2W) + 2 \bar{\alpha}^2 [D_C + (D - D_C) \exp(-2W) + \dots] \quad (24)$$

Существенно, что область применимости формулы (6) в настоящей работе ограничивается указанным выше интервалом. В [3] формула (6) была применена во всем исследованном интервале значений волнового вектора:

$0 \leq |\bar{\alpha}| < 3 \dot{A}^{-1}$ , выходящем за пределы применимости диффузного приближения. Как следствие, это могло сказаться на величине коэффициента самодиффузии.

Применяя формулу (24) для обработки экспериментальных данных в интервале  $0 \leq |\bar{\alpha}| \leq 0.8 \dot{A}^{-1}$ , находим следующее значение комбинации:

$$NaCl: D_C + (D - D_C) \exp(-2W) \approx 2.07 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}; \tau_0 \approx 2.25 \cdot 10^{-12} \text{ с.}$$

$$CsCl: D_C + (D - D_C) \exp(-2W) \approx 1.59 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}; \tau_0 \approx 1.8 \cdot 10^{-12} \text{ с.}$$



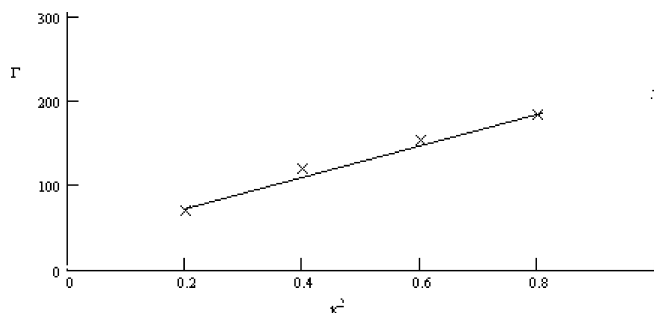


Рис. 3. Поведение полуширины в зависимости от квадрата импульса передачи в области малых значений волнового вектора для хлорида натрия

Предполагая, что  $\exp(-2W) \approx 1$ , для полного коэффициента самодиффузии воды в присутствии ионов электролита находим (Рис.3):

$$\text{NaCl: } D \approx 1.91 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с};$$

$$\text{CsCl: } D \approx 2.9 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}.$$

Полученные значения коэффициента самодиффузии примерно на 20% превышают полученные в работе [3].

В заключение авторы хотят выразить глубокую признательность члену-корреспонденту НАНУ Украины Л.А.Булавину за постановку задачи, проф. Н. П. Маломужу за руководство данной работой, проф. В. В. Калининчуку за участие в обсуждении результатов.

#### Литература

1. Гуревич И.И., Тарасов Л.В. Физика нейтронов низких энергий. — М.: Наука, 1965. — 607 с.
2. Teixeira J., Bellissent-Funel M.-C., Chen S.-H. Experimental determination of the nature of diffusive motions of water molecules at low temperature // Phys.Rev. — 1985. — A31. — P. 1913-1917.
3. Булавин Л.А. Нейтронные исследования равновесных и кинетических свойств в жидкостях. Дис. на соиск. уч. ст. д-ра физ.-мат. н. — Киев, 1989.
4. Булавин Л.А., Василькевич А.А., Дорош А.К. и др. Самодиффузия воды в водных растворах однозарядных электролитов // Укр.Физ.Журн. — 1986. — 31. — С. 1703-1707.
5. Булавин Л.А. Нейтронные исследования динамики жидкостей. — Киев: КГУ, 1977.
6. Vineyard G. Phys. Rev. — 110. — 1958. — P. 999.
7. Singvi A.S., Sjolander A. Phys. Rev. — 119. — 1960. — P.863.
8. Иванов Г.К. О роли диффузионных процессов при рассеянии медленных нейтронов в жидкостях. — ЖЭТФ. — 1966. — Т.51, №10. — С. 1120-1126.

9. Оскотский В.С. К теории квазиупругого рассеяния холодных нейтронов в жидкости // Физика твердого тела. — 1963. — Т.5, №4. — С. 1082-1085.
10. Chen S.-H. Quasi-elastic and inelastic neutron scattering and molecular dynamics of water at supercooled temperature // In book Hydrogen-Bonded Liquids. — Netherlands. — Kluwer Academic. — 1991. — P.289-332.
11. T.V.Lokotsh, N.P.Malomuzh. Lagrange theory of thermal hydrodynamic fluctuations and collective diffusion in liquids // Physica A 286. 2000. — P. 474-488.

*К. М. Панкратов*

**Квазіпружне некогерентне розсіювання повільних нейтронів  
в електролітах**

**АНОТАЦІЯ**

В даній роботі викладені закономірності квазіпружного некогерентного розсіювання повільних нейтронів у водневих розчинах електролітів. Показано, що при великих імпульсах передачі переважає обертальний рух частинки, при невеликих — трансляційний. У першому випадку спостерігається асимптотичне наближення теоретичних залежностей до експериментальних.

*Pankratov K. N.*

**Quasielastic incoherent scattering of slow neutrons in electrolytes**

**SUMMARY**

In the given operation regularities of a quasielastic incoherent scattering of slow neutrons in aqueous solutions of electrolytes are explained. It is shown, that at major impulses of transmission the rotary motion of a particle prevails, at small — transmitting. In the first case the asymptotic approximation of theoretical associations to the experimental is observed.