

М.П. МАЛОМУЖ

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
(Вул. Дворянська, 2, Одеса 65026; e-mail: mpr@onu.edu.ua)

УДК 538.9

ПРИРОДА САМОДИФУЗІЇ В РІДИНАХ

Робота присвячена обговоренню природи самодифузії в низькомолекулярних рідинах. Особлива увага приділяється атомарним рідинам типу аргону, рідким металам та асоційованим рідинам типу води. Підкреслюється, що коефіцієнт самодифузії усіх рідин зазначеного типу є сумою двох складових: однієї, що є зумовленою переносом молекули гідродинамічними вихровими модами, і другої, що породжується циркуляторним рухом локальних груп молекул. Обидві складові мають колективну природу, є генетично пов'язаними й відрізняються між собою тільки масштабами: перші є мезоскопічними, другі – наноскопічними. Обговорюється прояв колективного вихрового переносу молекул у специфіці часової залежності середньоквадратичного зміщення молекули. Подаються вагомі аргументи щодо неадекватності активаційного механізму теплового руху молекул у низькомолекулярних рідинах, доводиться внутрішня суперечливість експоненціальних залежностей для коефіцієнтів в'язкості й самодифузії. В усіх випадках перевага надається, перш за все, якісним аргументам.

Ключові слова: коефіцієнт самодифузії, зсувна в'язкість, молекулярні рідини.

1. Вступ

Процес самодифузії атомів або молекул у рідинах належить до найпростіших кінетичних процесів. Його вивченню присвячені численні теоретичні й експериментальні роботи (див. [1, 2]). Однак, багато сторін процесу самодифузії дотепер залишаються не цілком ясними. Дійсно, після робіт І.З. Фішера [3, 4] і Л.А. Булавіна [2, 5, 6] стало ясно, що коефіцієнт самодифузії рідин є сумою колективної й “одночастинкової”, як вона була названа в цих роботах, складових:

$$D_s = D_c + D_r, \quad (1)$$

де D_r описує випадкові переміщення молекул на молекулярних масштабах.

Хоча поява колективної складової не викликала принципових заперечень, але обчислення її величини й температурної залежності було пов'язано із серйозними труднощами через відсутність надійних даних про поведінку Максвелівського часу релаксації (МЧР). Для його знаходження використовуються, як правило, методи комп'ютерних симуляцій, але різні додаткові наближення занадто суттєво впливають на характер відповіді. Так, більшість із отриманих значень МЧР не задоволь-

няють нерівності (див. [7]):

$$\tau_M > \nu/c_t^2, \quad (2)$$

де ν – кінематична зсувна в'язкість, c_t – швидкість поздовжнього звуку.

Ця нерівність, по суті, впливає з визначення МЧР: $\tau_M = \nu/c_t^2$ і явної нерівності $c_t < c_l$, де c_t – швидкість високочастотного поперечного звуку в рідинах. Внаслідок цього оцінки колективної складової виявлялися завищеними [2, 8]. Крім того, область застосовності отриманих значень МЧР не аналізувалася, що супроводжувалось існуванням МЧР навіть в околі критичної точки, де значення щільності системи наближаються до таких у газоподібному стані.

Ще більше труднощів виникає з фізичною інтерпретацією так званої “одночастинкової” складової коефіцієнта самодифузії. Відразу відзначимо, що поняття одночастинковості застосовне тільки у випадку розрідженого газу, де впродовж часу вільного пробігу рух частинки визначається тільки її початковими параметрами. У щільній рідкій системі кожна молекула взаємодіє з усіма найближчими сусідами, тобто її рух також є колективним, з тою тільки різницею, що для його опису не можна застосовувати гідродинамічні методи. Неколектними є також спроби оцінити D_r за допомогою уявлень, що використовуються у фізиці твер-

дого тіла. Зокрема, незастосовність активаційного механізму вже не раз відзначалася в літературі.

У представлений роботі основна увага приділяється обговоренню якісних основ процесу самодифузії в рідинах різного типу, у першу чергу, в аргоні й воді. Буде показано, що 1) першоосною універсальності колективного дрейфу молекул у рідинах є їхня плинність; 2) характерним індикатором колективного переносу в рідинах є наявність кореневого внеску в середньоквадратичний зсув молекули; 3) так звані “одночастинкові” внески в коефіцієнт самодифузії формуються кільцевими (циркуляторними) переміщеннями молекул і 4) активаційний механізм теплового руху молекул у рідинах є неадекватним до характеру теплового руху в них.

2. Гідродинамічний механізм колективного переносу в рідинах

У цьому розділі основна увага приділяється особливостям колективного дрейфу молекул, що є найважливішою рисою теплового руху у рідинах.

2.1. Колективний перенос у рідинах

Найважливішою відмінністю рідин від твердого тіла, до якого вони близькі за значеннями своїх густин, є їхня плинність, що є безпосередньо пов'язаною з переносом речовини, імпульсу, тепла й т.п. Подібний перенос має зворотний характер і ніяк не пов'язаний з формуванням коефіцієнтів самодифузії, в'язкості, теплопровідності й т.п. Разом з тим, плинність рідин є передумовою для формування в них флуктуаційних гідродинамічних полів. Просторово-часова еволюція останніх є незворотною й буде сприяти появі відповідних внесків у кінетичні коефіцієнти.

Формування колективних внесків у коефіцієнт самодифузії рідин є найпростішим проявом флуктуаційних гідродинамічних потоків, що неперервно формуються в системі. Фактично, поява колективної складової коефіцієнта самодифузії молекул є настільки ж природною й універсальною, як і плинність рідин. Хаотичні переміщення молекул, що спостерігаються на молекулярних масштабах, відбуваються незалежно від тих, що зумовлені флуктуаційними гідродинамічними потоками, масштаби зміни яких суттєво перевищує молекулярні розміри. Відповідно до цього, коефіцієнт са-

модифузії молекул представляється у вигляді:

$$D_s = D_c + D_r. \quad (3)$$

Основне питання, таким чином, зводиться до того, яка відносна величина колективного внеску в порівнянні з експериментальним значенням коефіцієнта самодифузії.

Тут доречно відзначити, що випадковий колективний дрейф молекули є багато в чому подібним випадковому руху броунівської частинки, яка переноситься флуктуаційним гідродинамічним потоком так само, як і поплавков на поверхні річки, що долає пороги. Коефіцієнт самодифузії D_s броунівських частинок є добре дослідженим і його вигляд надається формулою Айнштайна [9]:

$$D_s = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_p}, \quad (4)$$

де k_B – стала Больцмана, T – температура, η – коефіцієнт зсувної в'язкості, r_p – радіус броунівської частинки.

Дивною рисою формули Айнштайна є те, що вона призводить до цілком задовільного значення коефіцієнта самодифузії молекул, якщо замість r_p підставити радіус молекули. Більше того, цілком задовільно описується й температурна залежність коефіцієнта самодифузії.

Слід очікувати, що колективна складова D_c коефіцієнта самодифузії молекул має структуру, аналогічну (1):

$$D_c = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_L}, \quad (5)$$

де r_L – ефективний радіус рідкої частинки, що дрейфує в полі теплових гідродинамічних флуктуацій подібно до броунівської частинки. Для одержання оцінки величини r_L звернемося до більш детального аналізу властивостей флуктуаційного гідродинамічного поля швидкостей $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$.

2.2. Роль поздовжніх і поперечних мод гідродинамічного поля швидкостей у формуванні колективної складової самодифузії

У загальному випадку поле швидкостей рідкого середовища є сумою двох складових [10]:

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{u}_s(\mathbf{r}, t) + \mathbf{u}_p(\mathbf{r}, t), \quad (6)$$

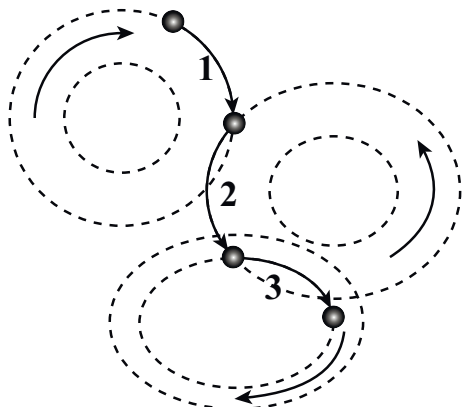


Рис. 1. Схематичне зображення механізму колективного переносу флуктуаційними вихрами

перша з яких описує рухи середовища вихрового типу, друга – потенціального типу:

$$\operatorname{div} \mathbf{u}_s(\mathbf{r}, t) = 0, \operatorname{rot} \mathbf{u}_p(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (7)$$

Потенціальна складова поля швидкостей є безпосередньо пов'язаною зі змінами щільності й температури. Останні в основному зводяться до поступально-зворотних рухів середовища (звуковим коливанням), які можуть приводити тільки до нехтовно малих зміщень частинок середовища і, як наслідок, до настільки ж малих внесків у колективну складову коефіцієнта самодифузії. На відміну від цього, вихрові переміщення призводять до систематичного дрейфу молекул рідини (див. рис. 1).

Первісно молекула середовища (кружечок) захоплюється вихром 1 і переноситься на деяку відстань. Вихор 1 загасає, але по сусідству з розглянутою молекулою виникає вихор 2 і переносить її ще на деяку відстань. Наступні переміщення частинки відбуваються аналогічним чином.

Дуже важливою обставиною є те, що соленоїдальна (поперечна) складова флуктуаційного поля швидкостей описується рівнянням дифузії:

$$\frac{\partial \mathbf{u}_s(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nu \Delta \mathbf{u}_s(\mathbf{r}, t), \quad (8)$$

де Δ – оператор Лапласа, ν – кінематична зсувна в'язкість. Таким самим законом описується й поле швидкостей вихрового потоку. Це значить, що якщо в деякій фіксованій точці простору, віддаленої від центра вихру на відстань r_0 , у початковий момент часу t_0 значення гідродинамічної

швидкості прийняти рівним: $\mathbf{u}(r_0, t_0) = \mathbf{u}_0$, то в момент часу t в тій самій точці воно стає рівним: $\mathbf{u}(r_0, t) = \mathbf{u}_0(t_0/t)^{3/2}$. Молекула, що захоплюється цим вихром, буде рухатися по окружності радіусом r_0 . Її дрейфова швидкість буде зменшуватись за таким же законом:

$$\mathbf{V}_{\text{dr}}(t) = \mathbf{u}_0(t_0/t)^{3/2}. \quad (9)$$

Комбінація $\varphi_{\mathbf{V}}^{(\text{dr})}(t, t_0) = \langle \mathbf{V}_{\text{dr}}(t) \mathbf{V}_{\text{dr}}(t_0) \rangle$, у якій кутові дужки позначають усереднення за можливими значеннями початкової швидкості \mathbf{u}_0 , згідно з (9) дорівнює:

$$\varphi_{\mathbf{V}}^{(\text{dr})}(t, t_0) = \langle \mathbf{u}_0^2 \rangle \left(\frac{t_0}{t} \right)^{3/2}. \quad (10)$$

Її прийнято називати автокореляційною функцією дрейфової швидкості молекули.

2.3. Особливості колективного дрейфу молекул

Нехай $\Delta \mathbf{r}_i(t)$ позначає зміщення молекули, викликане полем швидкостей i -го вихру за час його життя t_V : $0 < t < t_V$. Оскільки різні вихри виникають статистично незалежно один від одного, то середньоквадратичне зміщення $\Gamma(t) = \langle (\Delta \mathbf{r}_i(t))^2 \rangle$ молекули природно представляється у вигляді:

$$\Gamma(t) = 6D_V(t - t_0), \quad (11)$$

де D_V визначається за виразом:

$$D_V = \frac{1}{6} \frac{\gamma(t_V)}{t_V}, \quad \gamma(t_V) = \langle (\Delta \mathbf{r}_i(t_V))^2 \rangle. \quad (12)$$

Зміщення молекули, зумовлене обертанням вихру, визначається стандартним виразом: $\Delta \mathbf{r}_i(t) = \int_{t_0}^t \mathbf{V}_{\text{dr}}(u) du$. Приймається, що зсув молекули за час життя флуктуаційного вихру є невеличким, так що впливом кривизни окружності можна знехтувати.

Безпосередньо перевіряється, що середньоквадратичне зміщення молекули $\gamma(t) = \langle (\Delta \mathbf{r}(t))^2 \rangle$, $t_0 < t < t_V$, і автокореляційна функція її дрейфової швидкості (8) пов'язані між собою інтегральним співвідношенням:

$$\gamma(t) = 2[(t - t_0) \int_{t_0}^{t-t_0} \varphi_{\mathbf{V}}^{(\text{dr})}(x) dx -$$

$$- \int_{t_0}^{t-t_0} \varphi_{\mathbf{V}}^{(\text{dr})}(x) x dx],$$

де $\varphi_{\mathbf{V}}^{(\text{dr})}(x) = \langle \mathbf{u}_0^2 \rangle (t_0/x)^{3/2}$. Інтегрування приводить до результату:

$$\begin{aligned} \gamma(t) &= 6D_0(t-t_0) - 12D_0\sqrt{t_0(t-t_0)} + C_0, \\ D_0 &= \frac{2}{3} \langle \mathbf{u}_0^2 \rangle t_0, \quad C_0 = 6D_0 t_0. \end{aligned} \quad (13)$$

Перший доданок в (13) має ту саму структуру, що й середньоквадратичне зміщення молекули за достатньо великий проміжок часу, як і повинно бути для процесу самодифузії. При цьому, коефіцієнт самодифузії залежить як від вибору вихідної точки усередині вихру (від неї залежить значення $\langle \mathbf{u}_0^2 \rangle$), так і від вибору початкового моменту часу. Це видається не цілком коректним, оскільки характер самодифузії не повинен залежати від вибору t_0 . Однак, у нашому розгляді вибір початкового моменту не є зовсім довільним, оскільки йому передують виникнення вихру в певній області простору в певний момент часу. За більш строгого опису, вплив вибору t_0 на значення коефіцієнта самодифузії нівелюється, а t_0 здобуває цілком визначений фізичний зміст. Він визначає момент часу, починаючи з якого стає можливим застосування гідродинамічного опису до відповідного теплового збудження в рідині. Більш строгий опис приводить і до цілком конкретного вираження для колективної складової коефіцієнта самодифузії.

Тут більш важливим нам представляється наявність в (13) другого і третього доданків. Поява залежного від часу за кореневим законом другого доданка є найважливішим візуальним індикатором колективного дрейфу молекули на часах: $t_0 < t < t_V$. Середньоквадратичне зміщення молекули буде ненегативним, а заодно й прямуючим до лінійного закону зростання за часом $t - t_0$ при $t > t_*$, $t_* = 5t_0$.

Цей результат, як і поява константи C_0 , якісно повністю узгоджується з результатами комп'ютерного моделювання дрейфу молекул в рідині [2].

2.4. Якісна оцінка колективної складової коефіцієнта самодифузії

З міркувань розмірності, застосованих до рівняння (8), випливає, що флуктуаційним гідродинамічним

збудженням відповідає такий радіус гідродинамічних кореляцій:

$$r_C^{(H)}(t) = \kappa\sqrt{\nu t}, \quad (15)$$

де κ – коефіцієнт пропорційності. З більш детального аналізу ситуації знаходимо, що $\kappa = 2$ [2]. З фізичної точки зору найбільш важливим є мінімальне значення радіуса кореляції. У цьому випадку гідродинамічне поле швидкостей у рідині можна розглядати як утворене рухом сукупності рідких частинок, або інакше, лагранжевих частинок. Дрейфова швидкість молекули буде збігатися зі швидкістю рідкої частинки, до складу якої вона входить. З іншого боку, необхідно враховувати, що реакція системи на зовнішні збурення буде різною на малих і достатньо великих проміжках часу: при короткочасних впливах система демонструє пружні властивості, а при тривалих – плинність, як свою визначальну властивість. Для соленоїдальних збурювань прийнято вважати, що ці типи реакцій системи розділяються Максвелівським часом релаксації: τ_M . Відповідно до цього мінімальний розмір лагранжевої частки набуває значення:

$$r_L = r_C^{(H)}(\tau_M) = \kappa\sqrt{\nu\tau_M}. \quad (16)$$

Колективна складова коефіцієнта самодифузії молекули по своїй суті збігається з коефіцієнтом самодифузії броунівської частинки, що має радіус (16):

$$D_C = \frac{k_B T}{6\kappa\pi\sqrt{\nu\tau_M}}. \quad (17)$$

3. Природа складової процесу самодифузії, що зумовлена локальним переміщенням сусідніх молекул

На початку цього Розділу аналізуються аргументи стосовно ролі активаційного механізму теплового руху молекул [11–13] у формуванні їх самодифузії у низькомолекулярних рідині. Після цього обговорюється новий механізм локального переміщення молекул. Для визначеності наш аналіз спирається на аналіз температурної залежності коефіцієнта зсувної в'язкості, для якої часто використовується експоненціальна залежність типу:

$$\eta = \eta_0 \exp(E_a/k_B T),$$

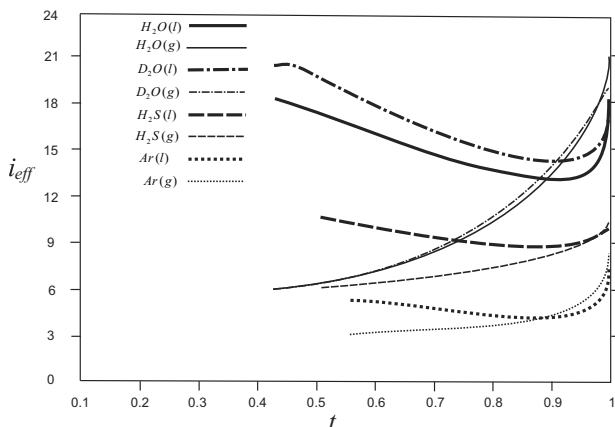


Рис. 2. Температурні залежності безрозмірної теплоємності $i_{\text{eff}} = \frac{2c_V}{k_B N_A}$ на кривих співіснування H_2O , D_2O , H_2S , H_2Se і аргону. Експериментальні дані взяті з [14, 15]

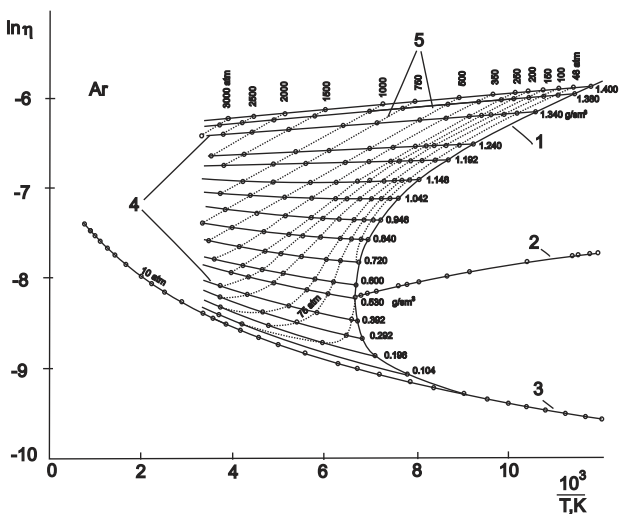


Рис. 3. Залежність $\ln \eta$ аргону від зворотної температури $1/T$: ділянки 1 і 3 відповідають рідкій і паровій частинам кривої співіснування, 2 – діаметру в'язкості: $\eta_d(T) = 0,5(\eta_L(T) + \eta_V(T))$, 4 – ізохорам, 5 – ізобарам, точки відповідають експериментальним значенням з [16]

де E_a – енергія активації. Така поведінка відповідає припущенням, що 1) протягом часу осілого життя τ_0 молекула рідини коливається навколо деякого тимчасового положення рівноваги, а потім 2) протягом часу $\tau_1 \ll \tau_0$ стрибкоподібно переміщується до нового тимчасового положення рівноважних коливань. Додатково передбачається, що стрибкоподібний перехід вимагає подолання певного енергетичного бар'єра, так що відповідні кінетичні коефіцієнти виявляються пропорційними

множнику: $\exp(-E_a/k_B T)$. Таке припущення про картину теплового руху в рідині є запозиченим з теорії твердого тіла, що має кристалічну або аморфну структуру. Однак, якою мірою воно відповідає дійсності залишається не зовсім зрозумілим. Розглянемо нижче на прикладі рідкого аргону основні факти, що свідчать на користь цієї картини теплового руху і ті, що її спростовують. Ми продемонструємо, що його термодинамічні властивості, дійсно, мають риси подібності з тими, що спостерігаються в його кристалічній фазі. Разом з тим, покажемо, що поведінка найпростіших коефіцієнтів переносу – зсувної в'язкості й самодифузії – явно не узгоджується з картиною квазікристалічного характеру теплового руху молекул.

3.1. Густина і теплоємність рідкого аргону

Густина і теплоємність рідкого аргону є його найпростішими характеристиками і поблизу його потрійної точки вони дійсно виявляються близькими до тих, що спостерігаються в його кристалічному стані. Зокрема, у самій потрійній точці густини кристалічної й рідкої фаз відрізняються між собою в межах 2%. Поведінка теплоємності аргону, а також води і її гомологів, наведена на рис. 2.

При підвищенні температури їх значення усе більше відхиляються від значення, що відповідає твердому тілу у потрійній точці. Якщо стан системи буде змінюватись уздовж кривої співіснування, як на рис. 2 аж до критичної точки, то густина аргону зменшується втриє, а його теплоємність – приблизно на 20%, а при $t = 0,9$ стає навіть меншою від теплоємності в його газоподібному стані. Таким чином, ні про яку подібність критичного і твердотілого станів аргону уже говорити не доводиться.

3.2. Поведінка зсувної в'язкості

Поведінку зсувної в'язкості рідкого аргону на його кривій співіснування, а також ізохорах і ізобарах наведено на рис. 3. Наведемо аргументи, що свідчать про явну невідповідність особливостей її температурної залежності картині квазікристалічного характеру теплового руху молекул. Так, ізохорним значенням в'язкості відповідає значення безрозмірної енергії активації ($E_a/k_B T_c$), що є значно меншими від одиниці. Інакше кажучи,

енергія активації виявляється меншою від енергії теплового шуму ($E_a < (\ll) k_B T_c$), що є безглуздим з фізичної точки зору. Більше того, значення енергії активації на багатьох ізохорах взагалі виявляються негативними. Разом з тим, здається, що значення енергії активації на ізобарах і лінії співіснування є задовільними (див. табл. 1).

Необхідно підкреслити, що саме ізохорні значення енергії активації мають прямий фізичний смисл, оскільки в цьому випадку макроскопічний стан системи змінюється тільки внаслідок приросту температури. При цьому, обов'язковим є також виконання умови: $E_a \gg k_B T$.

Доповнимо ці результати простим кількісним аналізом взаємозв'язків значень енергії активації на різних характерних напрямках. Виходимо із виразу для кінематичної зсувної в'язкості на ізохорах: $\nu = \nu_0 \exp(\varepsilon_a(n)/T)$, де $\varepsilon_a(n) = E_a(n)/k_B$. Зміщенню в площині густина–температура (n, T) уздовж довільного напрямку відповідає зміна кінематичної зсувної в'язкості за законом (див. також [17]):

$$\frac{d\nu}{d\zeta} = \nu \left[\frac{1}{T} \frac{d\varepsilon_a(n)}{dn} \frac{dn}{d\zeta} - \frac{\varepsilon_a(n)}{T^2} \frac{dT}{d\zeta} \right], \quad (18)$$

де $d\zeta$ – деяка лінійна комбінація приростів густини й температури. З (18) випливає, що ефективне значення енергії активації в'язкості на ізобарі дорівнює:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_a(n) - T \frac{d\varepsilon_a(n)}{dn} \frac{\beta_T n}{dT/dp}, \quad (19)$$

де β_T – ізотермічна стисливість. Підставляючи в (19) чисельні значення відповідних похідних, знаходимо: $\varepsilon_{\text{eff}} = 1,19$, що повністю узгодиться з даними з табл. 1.

Таким чином, значення ефективної енергії активації зсувної в'язкості й самодифузії суттєво залежить від вибору напрямку зміни стану системи. Для визначення його ізохорного значення необхідне відповідне перерахування. Ця обставина відзначалася також в [4, 11]. Значення $E_a/k_B T_c$ на ізохорах аргону явно вказують на те, що характер теплового руху його молекул не має нічого спільного із квазікристалічним.

3.3. Про існування порожнеч у молекулярній системі

Значна відмінність у значеннях коефіцієнтів самодифузії в рідинах поблизу їх потрійної точки

Таблиця 1. Безрозмірні значення енергії активації аргону на його ізохорах, ізобарах і лінії співіснування

Ar				
$\rho = \text{const}$		$p = \text{const}$		Лінія співіснування
ρ/ρ_c	$E_a/k_B T_c$	P/P_c	$E_a/k_B T_c$	$E_a/k_B T_c$
1,12	-0,67	5,14	1,37	1,75
1,34	-0,55	10,28	1,25	
1,49	-0,46	15,42	1,17	
1,87	-0,22	20,56	1,19	
2,24	0,012			
2,61	0,31			

Таблиця 2. Порівняльні значення безрозмірної енергії активації ($E_a/k_B T_m$, T_m – температура плавлення) коефіцієнта самодифузії ($D_s = D_0 \exp(-E_a/k_B T)$) у твердому й рідкому станах

Речовина	T_m , К	$E_a^{(S)}/k_B T_m$	$E_a^{(L)}/k_B T_m$
Ar	80	26,18	–
Li	454	14,64	1,46
Na	371	13,59	2,03
Rb	312	15,20	1,98
Cs	301	9,56	1,92
Al	933	16,51	1,69
Au	1337	14,86	1,58
Cr	2130	17,46	–
Pb	600	20,46	1,63
Fe	1811	19,81	3,15
Sn	505	26,22	1,39
Bi	544,5		1,15

і відповідних кристалічних станах, що примикають до неї (див. табл. 2) нерідко пояснюється існуванням порожнеч у структурі рідкого стану [18]. Помилковість подібних уявлень прямо впливає з температурної залежності функції: $f(t) = \delta/\sigma$, де $\delta = \langle r_{12} \rangle - \sigma$ – середнє значення щілини між найближчими молекулами (іонами), $\langle r_{12} \rangle$ – середня відстань між частинками й σ – діаметр частинок. Іншими словами описує відносну величину щілини між найближчими сусідами. Очевидно, що

$$f(t) = \frac{v^{1/3}(t) - v_0^{1/3}}{v_0^{1/3}},$$

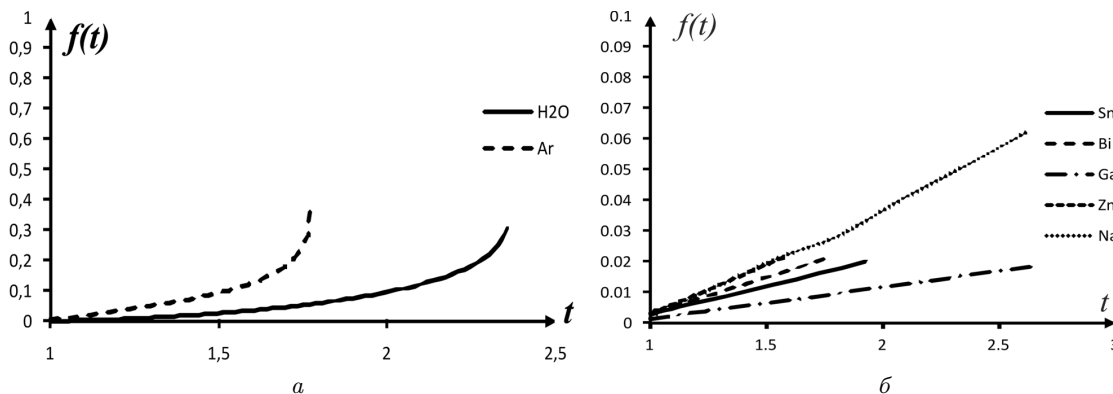


Рис. 4. Температурна залежність $f(t)$ для води, аргону (а) і рідких Sn, Bi, Ga, Zn, Na (б)

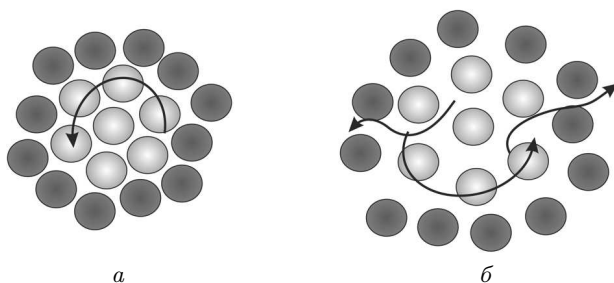


Рис. 5. Схематичне зображення руху часток в околі потрійної точки або точки плавлення T_m (а) і близько критичної точки T_c (б)

де v – питомий об’єм, що доводиться на одну частинку, v_0 – власний об’єм частинки, досить близький за величиною до питомого об’єму в потрійній точці або точці плавлення металів. Температурні залежності $f(t)$ для аргону, води й рідких металів наведені на рис. 4.

Як бачимо з рис. 4, поблизу потрійної точки аргону й води або точки плавлення рідких металів відносне значення щільності не перевищує 1%, що практично є таким самим, як і для системи в її кристалічному стані. Інакше кажучи, кожна молекула або іон перебувають в «клітці», параметри якої близькі до таких у твердому стані. Внаслідок цього простий поступальний рух молекул у рідинах є неможливим. Разом з тим, значення коефіцієнтів самодифузії в кристалічному й рідкому станах відрізняються на десять порядків або більш, що важко пояснити за допомогою припущення про флуктуаційне формування порожнин по сусідству з молекулою, що дифундує.

3.4. Складова самодифузії, зумовлена локальним перемішуванням молекул рідини

Більш природним представляється звернення до найважливішої відмінності рідин від твердих тіл – їх плинності. Інакше кажучи, поворот групи молекул на невеличкий азимутальний кут є більш реалістичним (рис. 5). Важливо відзначити, що азимутальні рухи можуть бути незворотними. У більш загальному випадку зміщення молекул є комбінаціями радіальних і азимутальних зміщень для невеличких груп сусідніх молекул. Такі неперервні малі зміщення частинок можуть приводити до досить великих значень коефіцієнтів самодифузії в рідинах. З ростом середньої відстані між частинками при наближенні до критичної точки створюються умови й для більш звичного багатьом механізму дрейфу молекул – зміщенню в порожнечі, що утворюються по сусідству (рис. 5).

Стрибокподібні зсуви також можливі, однак їх внесок у самодифузію очікується приблизно таким же, як і у твердому тілі. З подібною ситуацією ми зустрічаємось, розглядаючи рух людей у щільній юрбі (тут стрибкоподібні зсуви відсутні!). Такий механізм самодифузії в рідині вперше був запропонований в [21].

Для одержання явного виразу для складової D_r , яка формується невеличкими поворотами молекулярних груп, скористаємось розмірними міркуваннями й співвідношенням подібності. З міркувань розмірності випливає, що D_r повинен мати структуру:

$$D_r \sim \frac{k_B T}{\eta r_p}$$

Таким чином, коефіцієнти самодифузії молекул, що мають різні розміри, відносяться один до одного як

$$\frac{D_r^{(2)}}{D_r^{(1)}} = \frac{r_p^{(1)}}{r_p^{(2)}}.$$

Враховуючи, що коефіцієнти самодифузії макромолекул описуються формулою Айнштайна (4), ми заключаємо, що такий самий вигляд повинна мати й складова:

$$D_r = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_p}, \quad (20)$$

зі значенням радіуса молекули, що визначається з аналізу зсувної в'язкості рідини [17].

3.5. Процеси переносу в рідкій воді

Властивості води значно більш різноманітні, ніж властивості аргону. Це пов'язано з надзвичайно сильною взаємодією і нетривіальною для низькомолекулярних рідин кутовою залежністю потенціалів міжмолекулярної взаємодії. Однією з особливостей цієї взаємодії є можливість виділення внесків водневих зв'язків, які протягом тривалого часу нерідко розглядалися як незвідні об'єкти взаємодії [22]. В дійсності, основний внесок в енергію взаємодії водневого зв'язку вноситься електростатичними силами. Є тільки невеличка незвідна складова, що пов'язана з перекриттям електронних оболонок сусідніх молекул, яку можна назвати власне водневим зв'язком [23, 24]. Його внесок не перевищує (10–15)% від загальної величини енергії електростатичної взаємодії [24].

Водневі зв'язки, енергія взаємодії яких має порядок величини: $E_H \sim 5k_B T_c$, стимулюють утворення кластерів різного порядку [25], тому локальна структура води досить суттєво відрізняється від структури аргону [26]. З існуванням кластерів пов'язана й поява специфічних збуджень коливального типу, що явно впливає на значення теплоємності води і її температурну залежність (див. рис. 2). Саме водневі зв'язки, що є відповідальними за кластеризацію в рідкій воді і водяній парі, призводять до значних відмінностей у поведінці теплоємностей води і її гомологів, перш за все H_2S . Однак частина термодинамічних і кінетичних властивостей води є нечутливою до ефектів кластеризації. Найважливішими прикладами серед них

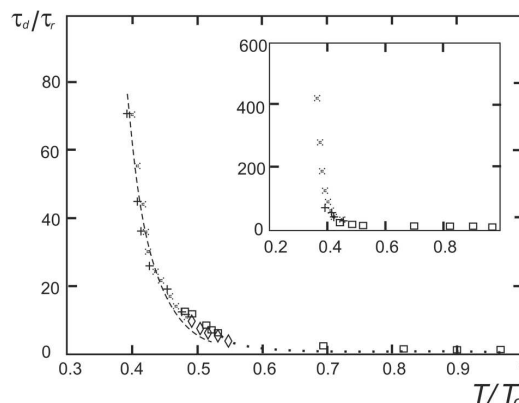


Рис. 6. Температурна залежність відношення $\tilde{\tau}_d(t) = \tau_d(t)/\tau_r$, де береться з робіт: + – з [25], \square – з [29], \times – з [30], \diamond – з [31]. Точками представлені інтерполяційні значення

можуть служити питомий об'єм і теплота випаровування на одну молекулу води. У роботах [27, 28] показано, що за підходящого нормування останні мають той самий характер температурної залежності на кривій співіснування, що й в аргоні. Ця незвичайна обставина природно пояснюється тим, що молекули води постійно обертаються, що зумовлює саме-усереднення їх нетривіальних потенціалів міжмолекулярної взаємодії. При цьому, усереднені потенціали набувають структури, близької до тієї, що має місце в аргоні. У цьому випадку аргоно-подібний характер поведінки питомого об'єму й теплоти випаровування природно впливає із принципу подібності відповідних станів.

Особливості обертання молекул при різних температурах води вочевидь визначаються поведінкою часу $\tau_d(t)$ дипольної релаксації (див. рис. 6).

Тут $\tau_r \sim 2\pi/\omega_T$ – характерний час повного обороту молекули, $\omega_T \sim \sqrt{k_B T/I}$ – характерна величина кутової швидкості, $I \sim m_H r_{OH}^2$ – момент інерції молекули води (m_H – маса атома водню й r_{OH} – відстань між оксигеном і гідрогеном в молекулі води). Як бачимо, в області температур $0,6 < t < 1$ величина $\tilde{\tau}_d(t)$ близька до одиниці, тобто обертання молекули стає усе більш квазівільним. Значні відхилення $\tilde{\tau}_d(t)$ від одиниці спостерігаються тільки при $t < 0,5$ й особливо в переохолодженій області ($t < 0,42$). У цій області температур поведінка $\tilde{\tau}_d(t)$ задовільна апроксимується експоненціальною функцією:

$$\tilde{\tau}_d = \tilde{\tau}_d^{(0)} \exp(\varepsilon_H/t), \quad \tilde{\tau}_d^{(0)} = 5,1 \cdot 10^{-4}, \quad \varepsilon_H = 4,71, \quad (21)$$

характерною для теорії активації (тут $\varepsilon_H = E_H/k_B T_c$). Звертає на себе увагу значення енергії активації – воно має той самий порядок величини, що й безрозмірна енергія одного водневого зв'язку. Це змушує нас зробити висновок про те, що при $t < 0,5$ обертання молекул носить переривчастий характер – кожний невеличкий поворот відбувається після розриву тільки одного з водневих зв'язків. Важливою особливістю теплового руху молекул у воді є застосовність до його опису поняття часу осілого життя τ_0 . Воно безпосередньо виявляється затребуваним при аналізі розсіювання теплових нейтронів [32, 33]. Оскільки τ_0 має такий самий характер температурної залежності, як і $\tilde{\tau}_d(t)$, можна зробити висновок, що протягом τ_0 по суті зберігається незмінною певна конфігурація водневих зв'язків. Суттєво, що розрив одного зі зв'язків і утворення їх нової конфігурації є пов'язаним також з невеличким переміщенням центра мас молекули води: $|\Delta \mathbf{r}| \sim 0,1 \text{ \AA}$ [32], тобто із внеском у процес самодифузії.

Відповідно до сказаного вище робимо висновок про те, що температурні залежності кінетичних коефіцієнтів рідкої води повинні мати різні особливості в інтервалах: 1) $T < T_H$, де $T_H \approx 315 \text{ K}$ [32, 33] (він включає нормальні й переохолоджені стани), і 2) $T_H < T < T_c$ (тобто він охоплює майже всі рідкі стани води). У першому з них характер теплового руху молекул води зі зниженням температури стає усе більш схожим на той, який властивий гексагональному льоду, а в другому – усе більше наближається з підвищенням температури до аргоно-подібного.

Описані особливості теплового руху молекул у воді формують і специфіку температурної залежності коефіцієнта самодифузії. У температурному інтервалі: $T < T_H$, зсув молекули відбувається головним чином у результаті розпаду кластерів із квазікристалічним характером теплового руху. При цьому, протягом часу переходу τ_1 кожна з молекул, що утворюють подібний кластер, зміщається в середньому на відстань, що дорівнює характерній міжчастинковій відстані $\langle r_{12} \rangle$. Це дозволяє написати такий наближений вираз для коефіцієнта самодифузії у воді (див. [34]):

$$D_s \approx \frac{\langle r_{12} \rangle^2}{6\tau_0}, \quad T < T_H. \quad (22)$$

3.6. Співвідношення подібності

У спряженому температурному інтервалі: $T_H < T < T_c$ – величина й характер температурної залежності коефіцієнта самодифузії у воді передбачаються подібними такому в рідкому аргоні (див. [35]):

$$D_s^{(w)}(T_w) = \frac{\sigma_w}{\sigma_{Ar}} \left(\frac{\varepsilon_w}{\varepsilon_{Ar}} \frac{m_{Ar}}{m_w} \right)^{1/2} D_s^{(Ar)}(T_{Ar}), \quad (23)$$

$$T_H < T < T_c,$$

де T_w й T_{Ar} – температури відповідних станів для води й аргону:

$$T_w = \frac{\varepsilon_w}{\varepsilon_{Ar}} T_{Ar}. \quad (24)$$

В (23) і (24) позначено: ε_{Ar} і σ_{Ar} – параметри потенціалу Леннард-Джонса для аргону, ε_w і σ_w – параметри усередненого потенціалу взаємодії для молекул води, подібного потенціалу Леннард-Джонса, m_{Ar} і m_w – маси атома аргону й молекули води відповідно.

Відзначимо, що аналогічним співвідношенням повинні бути зв'язані між собою коефіцієнти кінематичної зсувної в'язкості:

$$\nu_w(T_w) = \frac{\sigma_w}{\sigma_{Ar}} \left(\frac{\varepsilon_w}{\varepsilon_{Ar}} \frac{m_{Ar}}{m_w} \right)^{1/2} \nu_{Ar}(T_{Ar}), \quad (25)$$

$$T_H < T < T_c,$$

і Максвеллівського часу релаксації:

$$\tau_M^{(w)} \frac{\sigma_w}{\sigma_{Ar}} \left(\frac{\varepsilon_w}{\varepsilon_{Ar}} \frac{m_{Ar}}{m_w} \right)^{1/2} \tau_M^{(Ar)}. \quad (26)$$

З (20)–(22) випливає, що

$$D_s^{(w)}(T) = \frac{\nu_w(T)}{\nu_{Ar}(\lambda T)} D_s^{(Ar)}(\lambda T),$$

$$\lambda = T_c^{(Ar)} / T_c^{(w)}, \quad (27)$$

$$T_H < T < T_c.$$

Тут ми припускаємо, що співвідношення подібності для кінетичних і термодинамічних величин є внутрішньоузгодженими. Зокрема, для відношення констант взаємодії й критичних температур виконується рівняння:

$$\frac{\varepsilon_w}{\varepsilon_{Ar}} = \frac{T_c^{(w)}}{T_c^{(Ar)}}.$$

Аналогічно, з (24)–(25) впливає:

$$r_L^{(w)}(T) = \frac{\sigma_w}{\sigma_{Ar}} r_L^{(Ar)}(\lambda T), \quad (28)$$

де $r_L = 2\sqrt{\nu\tau_M}$ – підходящий радіус лагранжевої частинки [1]. При цьому, умовою застосовності лагранжевої теорії теплових гідродинамічних флуктуацій і методу оцінки на її основі величини колективної складової коефіцієнта самодифузії молекули є нерівність:

$$r_L^{(i)}(T) \gg (>) \sigma_i, \quad i = Ar, w. \quad (29)$$

Детальний аналіз застосовності співвідношень подібності до опису в'язкості й самодифузії у воді проводиться в роботі [35]. З них випливає, що співвідношення подібності приводять до цілком задовільної згоди експериментальних і розрахованих на їхній основі результатів для коефіцієнтів в'язкості й самодифузії. Цей факт дозволяє укласти, що характер теплового руху молекул майже у всьому інтервалі існування рідкої води є таким самим як і в аргоні, тобто не має нічого спільного з активаційним механізмом.

4. Висновки

У силу викладених вище причин можна зробити висновок про те, що характер теплового руху молекул у рідинах і самодифузія в них переважно не має активаційного характеру. Переміщення частинок відбувається завдяки 1) колективному дрейфу в поле теплових гідродинамічних флуктуацій і 2) незворотним циркуляторним рухам невеличких груп молекул, що утворюють замкнені ланцюжки. Очевидно, що такі циркуляторні зміщення невеличких груп молекул генетично пов'язані з вихровими гідродинамічними рухами, що приводять до колективного дрейфу.

Доведено, що циркуляторне переміщення частинок успішно описується за допомогою формули Айнштайна, запропонованої для опису самодифузії броунівських частинок.

При наближенні до критичної точки системи ситуація радикально змінюється. У цьому випадку система суттєво розширюється, і стає можливим флуктуаційне утворення порожнеч поблизу частинки, що дифундує (рис. 2, б). У цьому випадку вже можливе застосування кінетичної теорії опису

транспортних процесів у достатньо щільних системах [39].

Необхідно відзначити, що вперше поняття колективної складової коефіцієнта самодифузії було введено Оскотським у роботі [40], присвяченій аналізу некогерентного розсіювання теплових нейтронів у воді. Однак, воно стало обговорюватися й цілеспрямовано застосовуватися тільки після робіт Фішера [3, 4], у яких воно було незалежно введено й був запропонований метод його визначення на основі лагранжевої теорії теплових гідродинамічних флуктуацій. Принципово важливе значення мали роботи Булавіна зі співавторами [2, 5, 6], у яких уперше за допомогою експериментів по некогерентному розсіюванню теплових нейтронів було визначено значення колективної складової коефіцієнта самодифузії. Стало ясно, що колективна складова досягає чверті й навіть третини від повного коефіцієнта самодифузії. Ці роботи безумовно належать до числа найбільш глибоких досягнень у молекулярній фізиці й фізиці рідин.

Трохи пізніше за допомогою комп'ютерного моделювання подібні результати були отримані Михайленко [41, 42]. Наступний розвиток і уточнення лагранжевої теорії теплових гідродинамічних флуктуацій зроблене Локотош і автором цієї статті [43–45]. Важливе значення для одержання оцінок колективної складової коефіцієнта самодифузії молекул мають комп'ютерні методи визначення Максвеллівського часу релаксації в'язких натягів, розвинені Шакуном в [7, 45]. У роботах [46, 47] Маленковим і Наберухіним були розроблені комп'ютерні методи визначення розміру лагранжевої частинки, а також представлена явна візуалізація вихрових потоків, що відіграють настільки важливу роль у колективному переносі [48]. Ключову роль в описі процесів самодифузії в простих рідинах, рідких металах, а також у воді й водяних розчинах, електролітів [49–51] зіграв Махлайчук. Детальному дослідженню некогерентного розсіювання теплових нейтронів у воді й водяних розчинах присвячені роботи Панкратова зі співавторами [31, 32].

Представлена картина теплового руху в рідинах приводить також і до іншого механізму формування зсувної в'язкості. Стрибокподібне переміщення молекул з одного молекулярного шару в сусідній шар, що рухається відносно нього, представляється малоімовірним, оскільки середнє значення

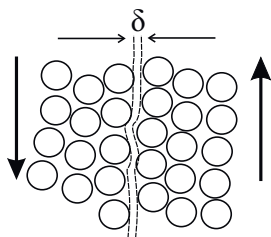


Рис. 7. Ілюстрація руху молекулярних шарів відносно один одного

ня щілини між сусідніми молекулами виявляється значно меншим за діаметр молекул:

$$2(v - v_0)^{1/3} \ll v_0^{1/3}.$$

Відповідно до нього, зсувна в'язкість рідини формується внаслідок ефектів тертя між молекулярними шарами, що рухаються відносно один одного (рис. 7).

Більш детальний виклад усіх піднятих вище питань буде дано в окремій роботі.

На закінчення мені хотілося б сердечно подякувати проф. Леоніду Булавину за постійне й зацікавлене відношення до всіх питань, порушених у цій роботі. Читке формулювання багатьох питань і відповідей на них було б неможливим без постійних контактів з Т.В. Локотош, Г.Г. Маленковим, В.М. Махлайчуком, Ю.І. Наберухініним і К.С. Шакуном.

1. Е.И. Харьков, В.И. Лысов, В.Е. Федоров. *Физика жидких металлов* (Вища школа, 1979).
2. Л.А. Булавин, Т.В. Локотос, Н.Р. Маломуж. Role of the collective self-diffusion in water and other liquids. *J. Mol. Liq.* **137**, 1 (2008).
3. И.З. Фишер. Гидродинамическая асимптотика автокорреляционной функции скорости молекулы в классической жидкости. *ЖЭТФ* **61**, 1647 (1971).
4. Н.П. Маломуж, И.З. Фишер. О коллективной природе теплового движения в жидкостях. *Физика жидкого состояния* **1**, 33 (1973).
5. Л.А. Булавин, А.А. Васильевич, А.К. Дорош, В.Т. Кротенко, В.И. Слисенко. Самодиффузия воды в водных растворах одно-однозарядных электролитов. *УФЖ* **31**, 1703 (1986).
6. Л.А. Булавин, П.Г. Иваницкий, В.Т. Кротенко, В.Н. Ляскова. Нейтронные исследования самодиффузии воды в водных растворах электролитов. *ЖФХ* **61**, 3270 (1987).
7. N.P. Malomuzh, K.S. Shakun. Maxwell relaxation time for argon. *Physica*, (2018), in press.

8. T.V. Lokotosh, N.P. Malomuzh, K.N. Pankratov. Thermal motion in water-electrolyte solutions according to quasi-elastic incoherent neutron scattering data. *J. Chem. Eng. Data* **55**, 2021 (2010).
9. A. Einstein. Eine neue Bestimmung der Molekuldimensionen. *Ann. Phys.* **19**, 289 (1906).
10. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Гидродинамика* (Наука, 1986), т. VI.
11. Я.И. Френкель. *Кинетическая теория жидкостей* (Наука, 1975).
12. E.N. da C. Andrade. The viscosity of liquids. *Proc. Phys. Soc.* **52** (6), 748 (1940).
13. H. Eyring. Viscosity, Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates. *J. Chem. Phys.* **4**, 283 (1936).
14. *CRS Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*, Ed.-in-chief R.C. West, (CRS Press, 1996).
15. NIST Chemistry WebBook, NIST standard reference database number 69, Eds. P.J. Linstrom, W.G. Mallard, <http://webbook.nist.gov>, (retrieved January 21, 2009).
16. В.П. Слюсарь, Н.С. Руденко, В.М. Третьяков. Экспериментальное исследование вязкости простых веществ на линии насыщения и под давлением. II. Аргон, криптон, ксенон. *УФЖ* **17** (8), 1257 (1972).
17. В.М. Махлайчук. Кинематична зсувна в'язкість рідких лужних металів. *УФЖ* **62** (8), 668 (2017).
18. О.Я. Самойлов. *Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов* (Изд-во АН СССР, 1957).
19. C. Jayaram. Temperature dependence of self diffusion in liquid metals. <https://archive.org/details/in.ernet.dli.2015.190768>.
20. T. Iida, N. Tripathi, M. Isac, R.I.L. Guthrie. Models and equations for atomic transport coefficients of liquid metals: Viscosity and self-diffusivity. *Materials Science Forum Vols.* **539–543**, 2509 (2007).
21. Т.В. Локотос, М.П. Маломуж, К.М. Панкратов, К.С. Шакун. Нові результати в теорії колективної самодифузії в рідинах. *УФЖ* **60** (8), 697 (2015).
22. Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан. *Водородная связь* (Мир, 1964).
23. М.Д. Долгушин, В.М. Пинчук. Теоретическое изучение природы водородной связи путём сравнительных расчётов. Препринт ИТФ-76-49Г (ИТФ, 1976).
24. P.V. Makhlaichuk, M.P. Malomuzh, I.V. Zhyganiuk. Nature of hydrogen bond in water. *Ukr. J. Phys.* **57** (2), 113 (2012).
25. D. Eisenberg, V. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water* (Oxford University Press, 1969).
26. C.A. Kroxton. *Liquid State Physics – A Statistical Mechanical Introduction*. (Cambridge University Press, 1974).
27. N.P. Malomuzh, V.P. Oleynik. Nature of the kinematic shear viscosity of water. *J. Struct. Chem.* **49** (6), 1055 (2008).

28. L.A. Bulavin, A.I. Fisenko, N.P. Malomuzh. Surprising properties of the kinematic shear viscosity of water. *Chem. Phys. Lett.* **453**, 183 (2008).
29. K. Okada, M. Yao, Y. Hiejima, H. Kohno, Y. Kojihara. Dielectric relaxation of water and heavy water in the whole fluid phase. *J. Chem. Phys.* **110**, 3026 (1999).
30. H.R. Pruppacher. Self-diffusion coefficient of supercooled water. *J. Chem. Phys.* **56**, 101 (1972).
31. K. Simpson, M. Karr. Diffusion and nuclear spin relaxation in water. *Phys. Rev.* **111**, 1201 (1958)
32. Л.А. Булавин, Н.П. Маломуж, К.Н. Панкратов. Характер теплового движения молекул воды согласно данным квазиупругого некогерентного рассеяния медленных нейтронов. *ЖСХ* **47**, 54 (2006).
33. Л.А. Булавин, Н.П. Маломуж, К.Н. Панкратов. Особенности самодиффузии в воде. *ЖСХ* **47**, S54 (2006).
34. L.A. Bulavin, N.P. Malomuzh. Upper temperature limit for the existence of living matter. *J. Mol. Liq.* **124**, 136 (2006).
35. T.V. Lokotosh, S. Magazu, G. Maisano, N.P. Malomuzh. Nature of self-diffusion and viscosity in supercooled liquid water. *Phys. Rev. E* **62** (3), 3572 (2000).
36. P.V. Makhlaichuk, V.N. Makhlaichuk, N.P. Malomuzh. Nature of the kinematic shear viscosity of low-molecular liquids with averaged potential of Lennard-Jones type. *J. Mol. Liq.* **225**, 577 (2017).
37. М.П. Маломуж, К.С. Шакун., Г.О. Кузнецова. Нові можливості аналізу авто-кореляційної функції швидкості молекул рідини. *УФЖ* **63** (4), 317 (2018).
38. В.М. Махлайчук. Якісні властивості зсувної вязкості рідин. *УФЖ*, 2018 (відправлена до друку).
39. P. Resibois, M.De Leener. *Classical Kinetic Theory of Fluids* (Wiley, 1978).
40. В.С. Оскотский. К теории квазиупругого рассеяния холодных нейтронов в жидкостях. *ФТТ* **5**, 1082 (1962).
41. С.А. Михайленко, В.В. Якуба, А.Е. Бутко. Самодиффузия и ядерная магнитная релаксация в жидких смесях метан-аргон. *ФНТ* **4** (5), 562 (1978).
42. С.А. Михайленко, В.В. Якуба. Самодиффузия и ядерная магнитная релаксация в жидком пропилене и его смесях с криптоном. *УФЖ* **27** (5), 712 (1982).
43. T.V. Lokotosh, N.P. Malomuzh. Lagrange theory of thermal hydrodynamic fluctuations and collective diffusion in liquids. *Physica A* **286**, 474 (2000).
44. T.V. Lokotosh, N.P. Malomuzh. Manifestation of the collective effects in the rotational motion of molecules in liquids. *J. Mol. Liq.* **93**, 95 (2001).
45. T.V. Lokotosh, N.P. Malomuzh, K.S. Shakun. Nature of oscillations for the autocorrelation functions for transversal and angular velocities of a molecule. *J. Mol. Liq.* **96–97**, 245 (2002).
46. В.П. Волошин, Г.Г. Маленков., Ю.И. Наберухин. Исследование коллективных движений в компьютерных моделях воды. Крупномасштабные и долговременные корреляции. *ЖСХ* **54** S2, 239 (2013).
47. G.G. Malenkov, Y.I. Naberukhin, V.P. Voloshin. Collective effects in molecular motions in liquids. *Russ. J. Phys. Chem. A* **86** (9), 1378 (2012).
48. A.V. Anikeenko, G.G. Malenkov, Yu.I. Naberukhin. Visualization of the collective vortex-like motions in liquid argon and water: Molecular dynamic simulation. *JCP* **148**, 094508 (2018).
49. Н.П. Маломуж, В.Н. Махлайчук. Теория самодиффузии в жидких металлах. *Расплавы* **5**, 561 (2018).
50. Н.П. Маломуж, В.Н. Махлайчук. Особенности самодиффузии и сдвиговой вязкости в переходных и постпереходных металлах. *Расплавы* **5**, 578 (2018).
51. В.М. Махлайчук. Зсувна в'язкість водних розчинів електролітів. *УФЖ* **63** (11), 986 (2018).

Одержано 04.11.18

M.P. Malomuzh

NATURE OF SELF-DIFFUSION IN FLUIDS

S u m m a r y

The nature of the self-diffusion in low-molecular fluids is discussed. The particular attention is paid to atomic fluids (such as argon), liquid metals, and associated fluids (such as water). The self-diffusion coefficient in the fluids of all indicated types is considered to be the sum of two components: one of them is associated with the transfer of molecules by hydrodynamic vortex modes, and the other is generated by the circulatory motion of local molecular groups. The both components have a collective nature, they are genetically related to each other and differ only by their scales: the former is mesoscopic, the latter is nanoscopic. Manifestations of the collective vortical transport of molecules as specific features in the time dependence of the root-mean-square displacement of molecules are discussed. Sound arguments are proposed concerning the inadequacy of the activation mechanism of thermal molecular motion in low-molecular liquids. The immanent contradiction of exponential temperature dependences for the viscosity and self-diffusion coefficients is proved. In all cases, the preference is given to qualitative arguments.