

FİZİKA

UDK 541.8, 539.199

MAYELƏRDƏ ÖZ-ÖZÜNƏ DİFFUZIYANIN TƏBİƏTİ

E.Ə.EYVAZOV*, E.Ə.MƏSİMOV**, A.B.İBRAHİMLİ*,
G.Q.MİRZƏYEVA*, S.Ş.QURBANOV*

*Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti

**Bakı Dövlət Universiteti

Aygünibrahimli@yahoo.com

Geniş ədəbiyyat materialları əsasında bəsit mayelərdə öz-özünə diffuziya mexanizmləri və onların müvafiq təcrübi nəticələrlə birgə araşdırılması aparılmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, mövcud diffuziya mexanizmlərinin heç biri ayrılıqda geniş temperatur intervalında təcrübə ilə qənaətbəxş uzlaşmır. Ehtimal olunur ki, bu uyğunsuzluq mayələrin dinamik quruluşa malik olması ilə bağlıdır.

Ayrı-ayrı temperatur intervallarında fiziki baxımdan məqbul hesab edilə bilən diffuziya mexanizminin götürülməsi daha məqsəduşğundur.

Açar sözlər: bəsit maye, öz-özünə diffuziya.

Mayelərdə köçürmə hadisələrinin baş vermə mexanizminin aşkarlanması kondensə olunmuş hallar fizikasının aktual məsələlərindəndir. Bu sahədə çoxsaylı nəzəri və təcrübi tədqiqatların olmasına baxmayaraq, köçürmə hadisələrinin, o cümlədən diffuziyanın, mexanizminə dair, ümumən qəbul olunmuş vahid bir yanaşma mövcud deyil [1-6].

Mayələrin molekulyar quruluşunun mürəkkəbliyi statistik metodları ön plana çəkir. Lakin statistik metoda əsaslanan nəzəriyyələr bir sıra çatışmazlığa malikdir. Bu, ilk növbədə, əksər statistik nəzəriyyələrin maye hissəcikləri arasında qarşılıqlı təsirin mərkəzi və qoşa-additiv olmasına əsaslanması ilə bağlıdır. Reallıqda isə molekullararası qarşılıqlı təsirin daha mürəkkəb olması statistik nəzəriyyələrin yalnız hipotetik-sadə mayələrə tətbiq olunmasını mümkün edir.

Müxtəlif nəzəri yanaşmaların təcrübə ilə uyğunluğunu yoxlamaq məqsədilə adətən normal mayələr (məsələn: təsirsiz qaz mayələri, yaxud da maye metal) nəzərdən keçirilir.

Hazırkı tədqiqat işində maye metallarda öz-özünə diffuziya hadisəsinə dair bir neçə mexanizmlər araşdırılır və onların müvafiq təcrübi nəticələrlə

müqayisəli təhlili verilir. Fikir aydınlığı üçün əvvəlcə öz-özünə diffuziya mexanizmlərini mahiyyətə nəzərdən keçirək.

Diffuziya aktivləşmə mexanizmi

Mayelərin atomar (molekulyar) quruluşunun rentgen şüaları vasitəsilə təhlilinə əsaslanaraq XX əsrin 20-ci illərində belə bir yanaşma irəli sürülmüşdür ki, quruluş baxımından mayelər qazlara nisbətən bərk cisimlərə daha yaxındır. Bu model ümumilikdə "kristallabənzər", yaxud da "kvazikristallik" model adlanır. Müxtəlif müəlliflər tərəfindən kvazikristallik modelin fərqli variantları təklif olunmuşdur. Köçürmə hadisələrinə kvazikristallik model ilk dəfə Y.İ.Frenkel [1] və Q.Eyrinq [2] tərəfindən tətbiq edilmişdir. Frenkel nəzəriyyəsinə fərz olunur ki, sadə mayelərdə atomların istilik hərəkəti onların tarazlıq vəziyyəti ətrafında müəyyən müddət rəqs etməsi və sonradan aktivləşmə enerjisi qazanaraq kvazikristalın tutulmamış (vakant) düyün nöqtəsinə sıçrayış etməsindən ibarətdir. (Xatırladaq ki, düyünlərin atomlar tərəfindən tutulmayan boş yeri bərk cisimlərdə "vakansiya", mövcudluğu ehtimal olunan kvazikristallik quruluşlu mayelərdə isə "deşik" adlanır). Bu tərzdə yanasmaya adətən, mayenin "deşik modeli" deyilir. Deşikdə atomun tarazlıqda yerləşmə müddəti (oturaqlıq müddəti) Frenkel nəzəriyyəsinə

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0}{kT}\right) \quad (1)$$

ifadəsi ilə verilir. Burada U_0 -aktivləşmə enerjisidir və o, atomun yerləşdiyi potensial vəziyyəti tərk etməsi, yəni müvafiq potensial çuxurdan "çıxması" üçün lazım olan enerji ilə deşiyin yaranması üçün tələb olunan enerjinin cəmindən ibarətdir; τ_0 -atomun tarazlıq vəziyyəti ətrafında rəqs periodudur.

Deşik modelində diffuziya atomun iki bilavasitə qonşu tarazlıq vəziyyəti arasındakı məsafəyə bərabər δ qədər məsafədə yerləşən, qonşu deşiyə sıçrayış etməsidir. Təbiidir ki, sonlu zaman kəsiyində deyilən keçidlərin sayı, praktiki olaraq sonsuzdur və proses (diffuziya) bütövlükdə broun hərəkətinə bənzər baş verir. Frenkel broun hərəkəti üçün məlum olan Eynşteyn $D = \frac{\delta^2}{6\tau}$ ifadəsindən və (1)-dən sadə mayelərdə öz-özünə diffuziya əmsalının ifadəsini aşağıdakı kimi müəyyən etmişdir.

$$D = \frac{\delta^2}{6\tau_0} \cdot \exp\left(-\frac{U_0}{kT}\right) \quad (2)$$

Fərz etsək ki, bir mol maye nəzərdən keçirilir və $U = \text{const}$ -dir, onda aktivləşmə enerjisi $U = N_A \cdot U_0$ olar. N_A -Avoqadro ədədidir. Son deyiləni nəzərə almaqla (2)-dən öz-özünə diffuziya əmsalı

$$D = \frac{\delta^2}{6\tau_0} \cdot \exp\left(-\frac{U}{RT}\right) = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{U}{RT}\right) \quad (3)$$

olar. (3)-də

$$D_0 = \left(\frac{\delta^2}{6\tau_0}\right) \quad (4)$$

(3) kvazikristallik yaxınlaşmada sadə (bəsit) bircins mayelər üçün öz-özünə diffuziya əmsalının ümumi ifadəsidir. Göründüyü kimi, deşik modeli çərçivəsində diffuziya aktivləşmə, yəni aktivləşmə enerjisi tələb edən prosesdir. Yuxarıda qeyd etdik ki, bu prosesin baş verməsi üçün atomun yerləşdiyi potensial çuxurdan $\sim \delta$ qədər məsafədə boş (tutulmamış) deşik olmalıdır. Digər tərəfdən, deşiyin yaranma enerjisi fiziki baxımdan daxili buxarlanma enerjisi tərtibində olduğundan öz-özünə diffuziya prosesinin aktivləşmə enerjisi atomun buxarlanma istiliyinə (ΔH) yaxın olmalıdır. Lakin təcrübi nəticələrə görə diffuziyanın aktivləşmə enerjisi təqribən 10 dəfə buxarlanma istiliyindən kiçikdir. Bir neçə maye metallar üçün müvafiq münasibət cədvəldə verilmişdir.

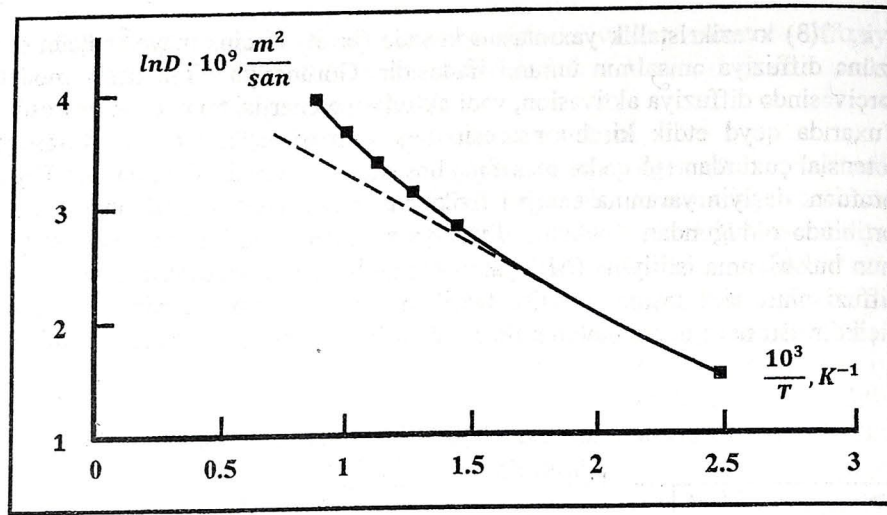
Cədvəl

Bəzi maye metallar üçün aktivləşmə enerjisi (U) və buxarlanma istiliyi (ΔH) [7]

Maye	K	Ag	Pb	Cu	Ga
Energetik kəmiyyətlər					
$\Delta H, \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	18.5	60.7	42.8	72.8	70.7
$U, \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	2.5	8.1	4.4	9.7	1.1
$(U/\Delta H) \cdot 10^{-1}$	1.35	1.33	1.03	1.33	0.16

Cədvəldən göründüyü kimi, buxarlanma istiliyi (ΔH) ilə aktivləşmə enerjisi (U) arasında güman edilən korrelyasiya müşahidə edilmir və $(U/\Delta H)$ nisbəti vahiddən ciddi fərqlidir.

Kvazikristallik yaxınlaşma çərçivəsində aparılan bütün nəzəri tədqiqatlar öz-özünə diffuziya əmsalı üçün (3)-ə analoji eksponensial asılılığa gətirir. Bu asılılıq aktivləşmə enerjisini qiymətləndirməyə imkan vermir. Belə ki, $D=D(T)$ asılılığının eksponensial olduğu qəbul edildikdə aktivləşmə enerjisi diffuziya əmsalının $\ln D = f\left(\frac{1}{T}\right)$ koordinatlarında müvafiq düz xəttin bucaq əmsalına uyğun gələr. Lakin çoxsaylı maye metallarda aparılan araşdırmalar göstərir ki, kvazikristallik yaxınlaşmanın nəticəsi olaraq müəyyən olunan (3) ifadəsi nisbətən kiçik (dar) temperatur intervallarında yararlıdır. Məsələn olaraq maye ribidiumda öz-özünə diffuziya əmsalının temperatur asılılığı şəkildə verilmişdir. Göründüyü kimi, $\ln D = f\left(\frac{1}{T}\right)$ koordinatlarında düzxətillik yalnız kiçik temperatur intervalında müşahidə olunur. Bu isə baxılan yaxınlaşmanın əsasında duran "deşik modelinin" geniş temperatur intervalları üçün yaramadığını göstərir.



Şək. 8. Maye ribidiumda öz-özüne diffuziya əmsalının temperatur asılılığı [8]

Maye metallarda ion keçiriciliyinin təcrübi tədqiqi göstərir ki, metal və erintilərin bərk fazaları üçün səciyyəvi olan mütləq elektrikdaşınma hadisəsi bəsit maye metallarda müşahidə olunmur. Bu ciddi təcrübi dəlil diffuziyanın aktivləşmə (yaxud vakansiyon) modelinin maye metallar üçün yararsızlığına dəlalət edir [7].

Mayelərin dəşik nəzəriyyəsinin bir sıra müsbət cəhətlərinə baxmayaraq bu nəzəriyyə kobud yaxınlaşmadır. Belə ki, elektron hesablama maşınları vasitəsilə mayelərdə zərrəciklərin (atom, yaxud molekulaların) hərəkət trayektoriyasının tədqiqi göstərir ki, hissəciklərin sıçrayışlı hərəkəti, yəni hər bir sıçrayış anından sonra trayektoriyanın "qırılması" (sönməsi), nəticədə isə sonlu zaman fasiləsinə uyğun hərəkət trayektoriyası bir-birinə nəzərən ixtiyari düzlənmiş düz xətt parçaları toplusundan deyil, rəvan, mürəkkəb formalı əyri xətdən ibarət olur [9]. Bu isə maye hissəciklərinin sıçrayışlarla hərəkət etmədiyinə dəlalət edir. Son deyilən mayədə aktivləşmiş halın olması, (mümkünlüyü) haqqında danışmağı, hissəciyin hərəkəti üçün aktivləşmə enerjisinin tələb olunmasını söyləməyi əsassız edir. Təbiidir ki, belə olduqda mayədə aktivləşməyə uyğun və əsas hallar eyniyyət təşkil edir. Lakin güclü assosiasiya olunmuş mayelərdə, əsasən kovalent rabitənin təsiri üzündən, hissəciklər öz aralarında müəyyən fəza quruluşlu tor təşkil etdiklərindən maye hissəciklərinin diffuziyası üçün aydındır ki, bir neçə kovalent rabitə qırılmalı- hissəcik "azad" olmalıdır ki, o, hərəkət edə bilsin. Sadə mayelərdə aktivləşmə enerjisi tələb olunmayan diffuziya fiziki baxımdan qəbul olunandır. Apriori olaraq gözləmək olar ki, mayenin kvazikristallik (deşik) modeli metalın ərimə temperaturuna yaxın nisbətən "aşağı" temperaturlarda çox ehtimaldır. Yüksək temperaturda kvazikristallik "adacıqlar"-sahələr dayanıqsız olduğundan, təklənmiş atomların

miqdarı artacaq və onlar arasında enerjinin ciddi qeyri-bərabər paylanması yaranacaq. Son deyilən isə, mayenin daxilində mikroskopik həcmərdə sıxlıq qradientinin, nəticə etibarilə mikroboşluqların yaranmasına səbəb olacaq. Mikroboşluqların mayenin həcmində paylanması, bütövlükdə, ehtimal xarakterlidir. Təbiidir ki, boşluqların varlığı diffuziya prosesinə təsir etməlidir. Bu məsələ öz-özünə diffuziyanın fluktuasiya modelini aktual edir.

Diffuziyanın fluktuasiya modeli

Öz-özünə diffuziyanın fluktuasiya modelinin əsasında mayədə sıxlıq fluktuasiyalarının varlığı üzündən diffuziya edən atomun sıçrayışlarla deyil, arasıkəsilmədən hərəkət etməsi durur [4]. Fərz olunur ki, diffuziya, atomların sıxlıq fluktuasiyası nəticəsində yaranan mikroskopik boşluqlar üzrə aktivləşmə enerjisi tələb etmədən, arasıkəsilməz hərəkəti nəticəsində baş verir. Şərh edilən mənzərə adətən, öz-özünə diffuziyanın fluktuasiya modeli adlanır. Bu modelə əsasən diffuziya əmsalı

$$D = aT^2 \quad (5)$$

ifadəsi ilə verilir. Burada

$$a = \frac{Z^2 N k^2}{3 a h \Delta H \cdot d^2} \text{ -dir.} \quad (6)$$

(6)-da Z-koordinasiya ədədi, k-Bolsman sabiti, N-Avaqadro ədədi, ΔH -bir mol mayenin buxarlanma istiliyi, h-Plank sabiti və α -isə potensial enerji əyrisinin əyrilik radiusudur.

Göründüyü kimi öz-özünə diffuziya əmsalı temperaturun artması ilə fluktuasiya modelinə əsasən (5)-ə müvafiq olaraq- kvadratik qanunla, aktivləşmə (deşik) modelinə əsasən isə (3) eksponensial qanunu üzrə artmalıdır. Bu qanunauyğunluqlar bir-birindən ciddi fərqlidir. Öz-özünə diffuziyanın qeyd olunan nəzəriyyələri dəfələrlə təcrübi nəticələrlə müqayisəli araşdırılmışdır. (3) və (5) ifadələri vasitəsi ilə diffuziya əmsalının mütləq qiymətini nəzəri olaraq hesablamaq mümkün olmadığından, müqayisəli təhlil yalnız diffuziya əmsalı üçün təcrübədən alınan nəticələrin temperatur asılılığının (3), yaxud da (5) ifadəsinə uyğun olub-olmaması ilə məhdudlanır. Adətən təcrübədə $D(T)$ asılılığı $T \leq 600^\circ\text{C}$ temperatur oblastında tədqiq olunur. Belə nisbətən aşağı temperaturalarda isə öz-özünə diffuziya əmsalının təyində buraxılan təcrübə xətası çərçivəsində təcrübi nəticələri (3) və eləcə də (5) asılılıqlarının hər biri ilə təsvir etmək mümkündür.

Geniş temperatur intervalında aparılan təcrübələr də göstərir ki, $D(T)$ asılılığı bütövlükdə (3) və (5) qanunauyğunluqların heç biri ilə təsvir olunmur. Bu isə o deməkdir ki, diffuziya əmsalının temperatur asılılığına əsaslanaraq diffuziya mexanizmi haqqında birqiyətli fikir yürütmək mümkün deyil.

Mayelərdə öz-özünə diffuziyaya digər bir baxış hidrodinamik fluktuasiya yanaşmasıdır. Bu modelin mahiyyətini nəzərdən keçirək.

Diffuziyanın hidrodinamik fluktuasiya modeli

Bu modelə əsasən öz-özünə diffuziya maye atomlarının eyni zamanda iki fərqli hərəkəti nəticəsində baş verir. Onlardan biri atomların öz ətrafına nəzərən fərdi yerdəyişməsi, digəri isə istilik hidrodinamik fluktuasiya sahəsində atomların öz ətrafı ilə birgə dreyf xarakterli kollektiv yerdəyişməsidir. Nəticədə öz-özünə diffuziya əmsalı iki əmsalın cəmi kimi təyin olunur:

$$D = D_f + D_k \quad (7)$$

burada D_f -maye atomlarının fərdi yerdəyişməsinə uyğun, D_k -isə bir neçə atomlardan ibarət qrupun istilik hidrodinamik fluktuasiya sahəsində təsadüfi xarakterli dreyf hərəkətinə uyğun öz-özünə diffuziya əmsalıdır. Araşdırılan model nəzəri olaraq [5]-də şərh edilir və göstərilir ki,

$$D_k = \frac{kT}{16\pi\eta\sqrt{\tau_r}\nu} \quad (8)$$

burada η və ν uyğun olaraq mayenin dinamik və kinematik özlülüyü, τ_r -isə özlü gərginliyin relaksasiya müddətidir.

(8)-dən göründüyü kimi, atomların kollektiv yerdəyişməsinin öz-özünə diffuziyada rolu temperaturun yüksəlməsi ilə artmalıdır. Lakin relaksasiya müddəti τ_r məlum olmadığından deyilən əlavəni (8) vasitəsilə qiymətləndirmək mümkün deyil.

Oxşar çətinliklər digər diffuziya mexanizmlərinin nəzəriyyə ilə müqayisəsində də mövcuddur. Məsələn, fluktuasiya nəzəriyyəsinə görə öz-özünə diffuziya əmsalı (5) ifadəsi ilə verilir. Lakin bu ifadəyə daxil olan Z , ΔH və α kəmiyyətləri istər nəzəri və istərsə də təcrübi olaraq qiymətləndirilə bilinmədiyindən (5) qanunauyğunluğunu kəmiyyət baxımından yoxlamaq mümkün deyil.

Bəsit mayelərdə öz-özünə diffuziyaya dair yuxarıda verilən şərh belə qənaətə gəlməyə əsas verir ki, maye aqreqat halının mövcud olduğu temperatur intervalında heç bir model ayrılıqda qənaətbəxş hesab edilə bilinməz. Lakin kiçik temperatur intervalında isə bu və ya digər model təcrübi nəticələri qənaətbəxş əks etdirir. Ümumilikdə, əsas prinsiplə çətinlik ilk növbədə, mayələrin quruluşunun dinamik olmasıdır: temperaturun hər bir qiymətinə, molekulyar baxımdan bir koordinasiya uyğun gəlir; Mayələr üçün koordinasiya ədədi (Z) və koordinasiya sferası ciddi fluktuasiyaya uğrayan ortalanmış xarakteristikalardır. Birinci və ikinci koordinasiya sferaları üçün fluktuasiya, uyğun olaraq, 20% və 10%-dir. Bununla yanaşı, koordinasiya ədədi eyni zamanda temperaturdan da asılıdır [7].

Mayələrin fiziki xassələrinin tədqiqində statistik-mexanika, kompüter modelləşdirilməsi, molekulyar dinamika və s. metodlardan da geniş istifadə olunur [2]. Bir çox hallarda köçürmə hadisələrinin bu metodlarla [3.4] ümumi qanunauyğunluqları müvafiq təcrübi nəticələrlə qənaətbəxş uzlaşsa da, molekulların fərdi hərəkəti və bir-birilə qarşılıqlı təsirini təsvir etmək mümkün olmur.

Beləliklə, hazırkı tədqiqatda bəsit mayelərdə öz-özünə diffuziya hadisəsinin bir sıra mexanizmləri araşdırılmış və belə qənaətə gəlinmişdir ki, qay-

nama və ərimə temperaturları arası geniş intervalda diffuziya hadisəsinə bir mexanizmlə təsvir etmək mümkün deyil: ixtiyari temperaturda öz-özünə diffuziya bir neçə mexanizmin birgə iştirakı ilə yaranır:

Prinsipial çətinlik mayenin dinamik molekulyar quruluşa malik olması, yəni quruluşun temperaturla əsaslı dəyişməsi ilə bağlıdır.

ƏDƏBİYYAT

1. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.-Л., 1945, 360с.
2. Eyring J. Chem. Phys., 1936, 4, 283р.
3. Марч Н., Тоси М. Движение атомов жидкости. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1980, 296 с.
4. Белашенко Д.К. Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ. МИСИС, М., 2005.
5. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. М., 1989, 370 с.
6. Де Бур. Теория жидкого состояния. УФН. 1986, с.127-150.
7. Харьков Е.И., Лысов В.И., Федоров В.Е. Физика жидких металлов. К.: Высшая школа, 1979, 248 с.
8. Эйвазов Э.А., Масимов Э.А. и др. Вестник Бакинского Университета, сер. Физ.-мат. наук, №4, 2015, с.144-151.
9. Белашенко Д. К. Компьютерное моделирование жидких металлов. УФН, 2013, 183:12, 1281-1322

ПРИРОДА САМОДИФФУЗИИ В ЖИДКОСТЯХ

Э.А.ЭЙВАЗОВ, Э.А.МАСИМОВ, А.Б.ИБРАГИМЛИ,
Г.Г.МИРЗОЕВА, С.Ш.КУРБАНОВ

РЕЗЮМЕ

Основываясь на обширные литературы анализированы основные механизмы самодиффузии в простых жидкостях и их сопоставления с соответствующими опытными данными.

Установлено, что самодиффузия в простых жидкостях в относительно широком температурном интервале обусловлена не одним, а несколькими механизмами.

Ключевые слова: простая жидкость, самодиффузия

THE NATURE of SELF-DIFFUSION in LIQUIDS

E.A.EYVAZOV, E.A.MASIMOV, A.B.IBRAHIMLI,
G.G.MIRZOYEVA, S.Sh.GURBANOV

SUMMARY

Based on extensive literary data, the basic mechanisms of self-diffusion in simple liquids and their corroboration with relevant experimental data have been analyzed.

It is established that self-diffusion in simple liquids in a relatively wide temperature range is due not to one but to several mechanisms.

Keywords: simple fluid, self-diffusion

Redaksiyaya daxil olub: 12.12.2017-ci il

Çapa imzalandı: 28.06.2018-ci il