

В.М. МАХЛАЙЧУК

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова
(Вул. Дворянська, 2, Одеса 65026; e-mail: interaktiv@ukr.net)**ПРОЯВИ ІСНУВАННЯ
КОЛЕКТИВНОГО ПЕРЕНОСУ В АТОМАРНИХ
РІДИНАХ ТА РІДКИХ МЕТАЛАХ**

УДК 538.9

В роботі досліджується прояв колективних складових теплового руху “частинок” (молекул та іонів) у поведінці їх ефективних радіусів. Встановлено конкретний вигляд температурної залежності ефективних радіусів молекул та іонів. Демонструється їх добре узгодження з гідродинамічними радіусами, що визначаються за формулою Айнштайна–Стокса. Звертається увага на відмінності між значеннями радіусів частинок, що використовуються для опису термодинамічних та кінетичних властивостей рідин.

Ключові слова: тепловий рух молекул, колективний перенос, коефіцієнт самодифузії молекул рідини.

1. Вступ

Існування колективного переносу в рідкій воді було передбачено в роботі [1]. Розвинута теорія колективного переносу була започаткована в роботі І.З. Фішера [2]. Подальшому розвитку та вдосконаленню теоретичних уявлень про характер колективного переносу присвячені роботи [3–6]. Надзвичайно важливу роль у становленні ідей колективного переносу в рідинах відіграли роботи Булавина зі співавторами [7–11], присвячені експериментальному дослідженню коефіцієнтів самодифузії молекул води та іонів у водних розчинах електролітів за допомогою некогерентного розсіювання теплових нейтронів. В цих роботах, а також в роботах Михайленко зі співавторами [12, 13] з комп’ютерного моделювання було доведено, що колективна складова коефіцієнта самодифузії досягає чверті від повного значення.

Проте повне узгодження теоретичних і експериментально отриманих даних не відбувалось через те, що так звана “одночастинкова” складова (див. [2, 14]) коефіцієнта самодифузії залишалась невідзначеною. Більше того, припускалось що її температурна залежність може мати активаційний характер, подібний до того, що має місце в твердому тілі. Хибність подібних уявлень неодноразово підкреслювалась в роботах [6, 14–19]. Остаточо в роботах [6, 16, 18] було доведено, що так звана “одночастинкова” складова коефіцієнта самодифузії по-

роджується обертаннями невеличких молекулярних груп на малі кути. Така характерна молекулярна група утворюється виділеною молекулою та її найближчим молекулярним оточенням. Такі повороти, зрозуміло, не є активаційними і мають колективний характер. Як показано в [16] ця складова описується формулою Айнштайна–Стокса з радіусом молекули, що визначається з аналізу зсувної в’язкості.

У згоді з цим, коефіцієнт самодифузії молекули представляється сумою (див. також [14, 17]):

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

$$D_c = \frac{k_B T}{10\pi\eta\sqrt{\nu\tau_M}} \quad (2)$$

колективна складова, зумовлена наноскопічними вихровими гідродинамічними модами, а

$$D_r = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_p^{(\nu)}} \quad (3)$$

є внеском від поворотних рухів невеличких груп молекул. Тут k_B – стала Больцмана, T – температура, η – динамічна зсувна в’язкість, ν – кінематична зсувна в’язкість, τ_M – максвелівський час релаксації.

Представляючи коефіцієнт самодифузії молекули у вигляді: $D_s(T) = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_p^{(D)}}$ для гідродинамічного радіуса молекули $r_p^{(D)}(T)$ знаходимо

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

Таблиця 1. Значення параметрів до формули (1)

Параметр	Ar	Ne	Kr	Xe	C ₆ H ₆	N ₂	Sn	Bi	Pb
\tilde{v}_0	0,984	0,978	0,985	0,982	0,976	0,977	0,993	0,960	0,981
ζ_0	0,263	0,278	0,264	0,296	0,285	0,294	0,211	0,342	0,310
$(1 - \tilde{v}_0)^{1/3}$	0,251	0,279	0,243	0,261	0,288	0,284	0,190	0,342	0,272

Температурна залежність $r_p^{(D)}(T)$ була об'єктом дослідження у багатьох роботах [19–22], перш за все у рідких металах, де $r_p^{(D)}(T)$ треба ототожнювати з радіусом іона: $r_I(T) = r_p^{(D)}(T)$. Проте, температурна залежність r_I викликає багато непорозумінь.

В рамках нашого підходу відповідний радіус частинки, який ми будемо називати її ефективним радіусом, визначається співвідношенням:

$$\frac{1}{r_p^{(eff)}(T)} = \frac{1}{r_p^{(\nu)}} + \frac{3}{5\sqrt{\nu(T)\tau_M(T)}}, \quad (5)$$

де $r_p^{(eff)}(T)$ має цілком конкретну залежність від температури.

В представленій роботі ми детально дослідимо температурні залежності радіусів $r_p^{(eff)}(T)$ і $r_p^{(D)}(T)$ для аргоноподібних рідин та рідких металів. Тут до аргоноподібних рідин відносяться усі низькомолекулярні рідини, для яких усереднені потенціали міжмолекулярної взаємодії мають аргоноподібну структуру. До такого класу рідин відносяться аргон та інші атомарні рідини згідно з класифікацією Булавіна [23], рідини з гантелеподібними молекулами типу N₂, дископодібними молекулами типу C₆H₆ та інші рідини. Добре узгодження чисельних значень $r_p^{(eff)}(T)$ і $r_p^{(D)}(T)$ розглядається нами як чіткий критерій існування колективного переносу в рідинах. Його безпосереднім еквівалентом є узгодження експериментальних значень коефіцієнта самодифузії з тими, що розраховуються за формулою (1).

2. Зсувна в'язкість аргоноподібних рідин та визначення радіусів молекул та іонів

У роботах [24–27] показано, що кінематична зсувна в'язкість рідин визначається, головним чином, ефектами тертя між молекулярними шарами, що рухаються один відносно одного і описуються

рівнянням:

$$\tilde{\nu}(\tilde{v}, t) \approx \frac{\zeta_i}{(\tilde{v} - \tilde{v}_0^{(i)}(t))^{(1/3)}}, \quad \zeta_i = (1 - \tilde{v}_0^{(i)})^{(1/3)}, \quad (6)$$

$i = \text{Ar, Kr, C}_6\text{H}_6, \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2, \text{N}_2, \dots$,

де $\tilde{\nu}(t) = \nu(t)/\nu_{tr}$, ν_{tr} – значення кінематичної зсувної в'язкості в потрійній точці, $t = T/T_{tr}$, $\tilde{v} = v/v_{tr}$ – безрозмірні температура та питомий об'єм (T_{tr} , v_{tr} – значення температури та питомого об'єму в потрійній точці), $\tilde{v}_0^{(i)} = v_0^{(i)}/v_{tr}^{(i)}$, $v_0^{(i)}$ – виключний об'єм системи, що відповідає її зсувній в'язкості.

Ця формула вдало описує зсувну в'язкість всіх тих рідин, для яких усереднені міжмолекулярні потенціали є подібними до потенціалу Ленард-Джонса у аргоні. Формула (6) з високою точністю відтворює зсувну в'язкість таких рідин, як бензол, нітробензол, нітроген [25], рідких лужних [28], а також перехідних металів [29]. В табл. 1 зібрані значення параметрів, які входять до формули (6) для різних рідин.

Як випливає з табл. 1, значення виключеного об'єму \tilde{v}_0 практично не відрізняється від значень питомого об'єму в потрійній точці вказаних рідин. Така ситуація спостерігається також для лужних і пост-перехідних металів. В подальшому при розрахунках будемо вважати, що $v_0 \approx v_m$.

Зазначимо, що в роботі [25] показано, що формула (6) добре відтворює також зсувну в'язкість води в майже усьому температурному інтервалі існування її рідких станів: $315 < T < 620$ К. Підкреслимо ще раз, що значення виключеного об'єму практично співпадає зі значеннями питомого об'єму в потрійній точці рідини, або точці плавлення металів. Цей факт є ще одним підтвердженням відсутності активаційного механізму формування зсувної в'язкості та процесів самодифузії у рідинах.

Аналіз кінематичної зсувної в'язкості дозволяє визначити радіуси $r_p^{(\nu)}$ молекул чи іонів в рідких металах. Як і в рівнянні стану Ван-дер-Ваальса,

виключений об'єм частинки дорівнює її чотирьом власним об'ємам, тому радіус частинки $r_p^{(\nu)}$ розраховується за формулою:

$$r_p^{(\nu)} = \left(\frac{3}{16\pi} v_m \right)^{1/3}.$$

В рідких металах важливу роль відіграє параметр щільної упаковки δ іонів, який визначається як відношення власного об'єму іона до об'єму, що припадає на один іон в системі. Тобто як відношення власного об'єму іона до об'єму кулі, радіус якої збігається з положенням максимуму бінарної кореляційної функції для системи твердих сфер [30, 31]. Для лужних металів цей параметр приймає значення $\delta = 0,46-0,48$ [32]. Тому, радіус іона виявляється пов'язаним з питомим об'ємом співвідношенням:

$$r_p^{(\nu)} = \left(\frac{3}{16\pi} \delta v_m \right)^{1/3}.$$

Порівняльні значення радіусів молекул і іонів $r_p^{(\nu)}$ з такими, що відповідають газовій фазі $r_p^{(\text{gas})}$ рідини та які використовуються в потенціалах Ленард-Джонса $r_p^{(\text{LJ})}$, наведені у табл. 2 і 3.

Як бачимо, радіуси молекул, визначені з рівняння стану та аналізу кінематичної зсувної в'язко-

Таблиця 2. Порівняльні значення радіусів молекул $r_p^{(\text{LJ})}$ і $r_p^{(\nu)}$ (в Å), отриманих з рівняння стану і аналізу кінематичної зсувної в'язкості відповідно

Радіус молекул	Ar	Kr	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ NO ₂	N ₂
$r_p^{(\nu)}$	1,411	1,55	2,19	2,38	1,49
$r_p^{(\text{LJ})}$	1,701	1,77	2,62	2,80	1,85
$r_p^{(\text{gas})}$	1,73	1,80	2,63	–	1,82

Таблиця 3. Порівняльні значення радіусів молекул $r_p^{(\text{LJ})}$ і $r_p^{(\nu)}$ (в Å), отриманих з рівняння стану і аналізу кінематичної зсувної в'язкості відповідно

Радіус молекул	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Pb ⁺	Sn ⁺	Bi ⁺
$r_p^{(\nu)}$	0,79	1,01	1,23	1,52	1,18	1,24	1,27
$r_p^{(\text{LJ})}$	1,27 [34]	1,13 [34]	1,62 [35]	2,02 [20]	1,7 [34]	–	–

сті помітно відрізняються між собою (для аргону $r_p^{(\text{LJ})}/r_p^{(\nu)} \approx 1,21$). Подібна ситуація є також характерною для радіусів $r_p^{(\nu)}$, які визначаються зі зсувної в'язкості в газах [33], але тут різниця між $r_p^{(\text{LJ})}$ і $r_p^{(\nu)}$ є меншою. Проілюструємо виникнення цієї ситуації, оцінюючи радіуси, які визначають значення термодинамічних величин і тих, що визначають кінетичні характеристики. Перший з них наближено відповідає положення мінімуму міжмолекулярного потенціалу: $U'(r_p) = 0$, в той час як другий визначається значенням радіуса кору потенціалу, якому відповідає $U(r_p) \approx k_B T_{\text{tr}}$. У випадку аргону відношення між цими двома радіусами наближено дорівнює: $r_p^{(\text{LJ})}/r_p^{(\nu)} \approx 1,16$.

Відмінність радіусів іонів рідких металів, які визначені з рівняння стану та аналізу кінематичної зсувної в'язкості відрізняються між собою як і у молекулярних рідинах дещо більше. Така ситуація виникає за рахунок більш "м'якого" відштовхування між іонами. В цьому можна переконавшись, використовуючи загальний вигляд потенціалу з робіт [36, 37].

Для рідкого Na відношення між цими двома радіусами наближено дорівнює $r_p^{(\text{LJ})}/r_p^{(\nu)} \approx 1,2$, для Rb – $r_p^{(\text{LJ})}/r_p^{(\nu)} \approx 1,29$, що приблизно відповідає відношенням радіусів з табл. 3 [28].

3. Оцінка та температурна залежність максвелівського часу релаксації в рідинах та рідких металах

Максвелівський час релаксації (MRT), за означенням дорівнює [38, 39]:

$$\tau_M = \eta/G, \tag{7}$$

де η – динамічна зсувна в'язкість рідини, а G – високочастотний модуль зсуву рідкої системи. Якщо використовувати кінематичну зсувну в'язкість $\nu = \eta/\rho$, та співвідношення $G = \rho c_t^2$, то

$$\tau_M = \nu/c_t^2,$$

де c_t – високочастотна швидкість поперечного звуку в рідинах. Враховуючи нерівність $c_t < c_l$, для нижньої границі отримуємо:

$$\tau_M > \nu/c_l^2. \tag{8}$$

Враховуючи наближене співвідношення між швидкостями поперечного та поздовжнього звуків

Таблиця 4. Значення T_u , яка обмежує зверху температурний інтервал ($T_m < T < T_u$), в якому MRT приймає фізично коректні значення

	Ag	Kr	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ NO ₂	N ₂	Na ⁺
T_u	$1,19T_m \approx 100$ K	$1,14T_m \approx 132$ K	$1,42T_m \approx 400$ K	$1,33T_m \approx 375$ K	$1,31T_m \approx 83$ K	$1,10T_m \approx 1132$ K

$c_i^2 \approx \frac{2}{3}c_i^2$ [40, 41], для MRT знаходимо

$$\tau_M = \tau_M^{(i)}, \quad \tau_M^{(i)} = \frac{3}{2}\nu/c_i^2.$$

Для атомарних та низькомолекулярних рідин температурна залежність поздовжнього звуку є відомою, тому при розрахунку дотримання нерівності (8) є обов'язковим. Для рідких металів температурна залежність поздовжнього звуку досліджена не так добре, тому з прийнятною точністю для розрахунку τ_M використовуємо (7). В цьому випадку MRT дорівнює:

$$\tau_M(T) = \tau_M(T_m) \frac{\eta(T)}{\eta(T_m)}, \quad (9)$$

де $\tau_M(T_m) = \frac{\eta(T_m)}{G_{cr}}$ – значення MRT в точці плавлення. Область застосування MRT обмежена зверху температурою T_u , яка знаходиться з рівняння:

$$\frac{\nu(T_u)}{c_l(T_u)} = \sqrt{3/2}r_p. \quad (10)$$

Тут використано міркування, згідно з яким радіус лагранжевої частинки $r_L = 2\sqrt{\nu\tau_M}$, повинен бути не меншим від радіуса молекулярного комплексу, що складається з виділеної молекули та її найближчого оточення. Значення температури T_u наведено у табл. 4.

4. Порівняння значень $r_p^{(eff)}(T)$ і $r_p^{(D)}(T)$ для рідин та рідких металів

За допомогою формул (4) і (5) порівняємо значення ефективного та гідродинамічного радіуса молекули (іона). На рис. 1 наведені температурні залежності цих характеристик для деяких рідин.

Для усіх рідин виявляється схожа температурна поведінка ефективного і гідродинамічного радіусів частинок. Врахування колективного внеску у коефіцієнт самодифузії частинок у рідинах повністю

пояснює необхідність штучного введення температурної залежності радіуса частинки при порівнянні теоретичних та експериментальних значень $D_s(T)$ за допомогою формули Стокса–Айнштайна. Але виявляється також і деяка відмінність між значеннями $r_p^{(eff)}$ і $r_p^{(D)}$. Це пов'язано, перш за все, з точністю вимірювання коефіцієнтів самодифузії, яка у більшості експериментів становить ~10%, або менше. Така сама розбіжність виявляється приблизно і між $r_p^{(eff)}$ і $r_p^{(D)}$. Для рідкого Na і Pb точність вимірювання відповідних коефіцієнтів самодифузії становить ~6% і, як бачимо, $r_p^{(eff)}$ і $r_p^{(D)}$ практично співпадають (в межах похибки вимірювання $D_s(T)$) в області температур, де повинен враховуватись колективний рух частинок.

Другою причиною розбіжностей між $r_p^{(eff)}$ і $r_p^{(D)}$ є неточність у визначенні MRT, який визначається швидкістю поперечного звуку. Якщо для сильно'язких рідин існують експерименти по вимірюванню швидкості поперечного звуку [42], для атомарних і низькомолекулярних рідин існують розрахунки MRT методами молекулярної динаміки [6, 43, 44], то для рідких металів такі експерименти і розрахунки нам не відомі. Незважаючи на вказані неточності, в межах похибки вимірювання експериментальних значень коефіцієнта самодифузії, $r_p^{(eff)}$ практично співпадає з $r_p^{(D)}$ і правильно описує температурну залежність гідродинамічного радіуса частинки. Таким чином, врахування складової D_c коефіцієнта самодифузії є принциповим для широкого кола рідин: атомарних, низькомолекулярних, рідких чистих металів.

5. Обговорення отриманих результатів

В роботі дається чітке визначення ефективного радіуса $r_p^{(eff)}$ молекул та іонів і на багатьох прикладах (і для багатьох рідин) показано, що $r_p^{(eff)}(T) \approx r_p^{(D)}(T)$. Це є вагомим свідченням існування колективного переносу в рідинах та рідких мета-

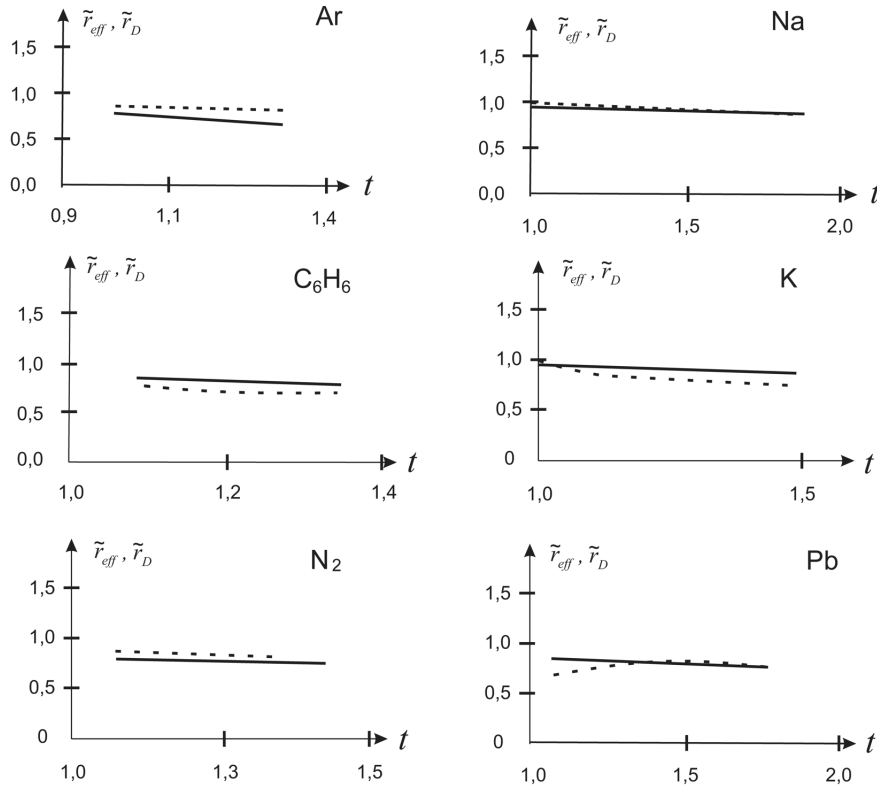


Рис. 1. Залежність $\tilde{r}_{\text{eff}}(T) = r_p^{(\text{eff})}(T)/r_p^{(\nu)}$ (суцільна лінія) і $\tilde{r}_D(T) = r_p^{(D)}(T)/r_p^{(\nu)}$ (штрихова лінія) від нормованої температури T/T_{tr} (T/T_m для рідких металів) для аргонподібних рідин та рідких металів

лах. Ми бачили, що точність виконання цього рівняння залежить, в першу чергу, від точності вимірювання значень коефіцієнта самодифузії, а також від точності визначення Максвелівського часу релаксації.

Обговоримо детальніше порівняння наших результатів з тими, що отримані [20, 45] для лужних металів Rb, Cs. Згідно з [45] на першому етапі основна увага приділяється розрахунку ефективного потенціалу взаємодії між двома іонами. З цією метою автори використовують алгоритм Шоммерса [46]. Далі, за допомогою методу молекулярної динаміки розраховується середньоквадратичне зміщення $\langle(\Delta\mathbf{r})^2\rangle$ іона і за співвідношенням $D_s = \langle(\Delta\mathbf{r})^2\rangle/(6t)$, $t \rightarrow \infty$, встановлюються значення коефіцієнта самодифузії іона. Це є особливо важливим, оскільки експериментальні значення коефіцієнта самодифузії D_s отримано тільки для 3-х температур: 301,8, 573, 773 К. Значення $D_s^{(\text{Cs})}$, розраховані в [45], відповідають

достатньо широкому температурному інтервалу: $306 < T < 1400$ К, і цілком задовільно узгоджуються з експериментальними даними. В подальшому нами використовуються значення D_s для Cs, які отримано у [45]. Радіус $r_D^{(\text{Cs})}$ катіона Cs встановлюється за допомогою співвідношення Стокса–Айнштайна: $r_p^{-1} \sim D_s \eta / T$. Порівняння отриманих у такий спосіб значень радіусів $r_D^{(\text{Cs})}$ з $r_{\text{eff}}^{(\text{Cs})}$, розрахованим за допомогою формули (5), наведено на рис. 2. В розрахунках $r_{\text{eff}}^{(\text{Cs})}$ замість $r_p^{(\text{Cs})}$ використовується значення $r_p^{(\text{Cs})} = 1,495$ Å, що відповідає зсувній в'язкості розплаву, а MRT розраховується за формулою (7). Помітна температурна залежність $r_{\text{eff}}^{(\text{Cs})}$ має місце тільки в температурному інтервалі $306 < T < 700$ К, що відповідає області застосування колективного внеску до D_s . В подальшому $r_{\text{eff}}^{(\text{Cs})} \rightarrow r_p^{(\text{Cs})}$.

Як бачимо, за порядком величини вказані радіуси іонів узгоджуються між собою, але температур-

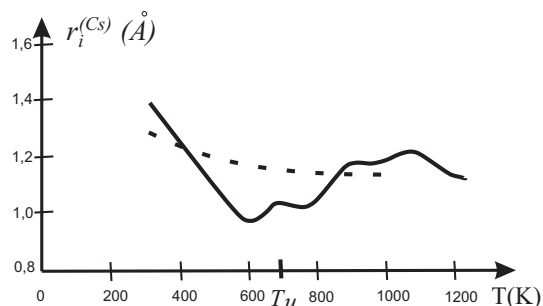


Рис. 2. Температурна залежність $r_i^{(Cs)}$: суцільна лінія відповідає $i = D$, штрихова – $i = \text{eff}$. Символ T_u позначає положення верхньої границі температурного інтервалу фізично коректних значень MRT для рідкого Cs

на залежність $r_D^{(Cs)}$ є суттєво немонотонною, хоча фізичні підстави для такої немонотонної поведінки є відсутніми.

З цього порівняння випливає, що температурна залежність $r_{\text{eff}}^{(\text{ion})}$ є повністю зумовленою колективним дрефтом молекули або іона в полі теплових гідродинамічних флуктуацій наноскопічного масштабу.

В роботі [21] досліджується температурна залежність коефіцієнтів самодифузії катіонів Al^+ , Ni^+ в розплавах Al-Ni . Показано, що існують області суттєвої температурної залежності $r_D^{(i)}$, $i = \text{Al}^+$, Ni^+ . Але, на жаль, порівняння наших результатів з результатами роботи [21] є допоки що неможливим через відсутність надійних значень коефіцієнта зсувної в'язкості за різних значень температури та концентрації розплаву.

Наприкінці я хотів би сердечно подякувати академіку Леоніду Булавину за ініціювання робіт з колективного переносу в рідинах та постійну підтримку і обговорення отриманих результатів. Я щиро дякую професору М.П. Маломузу за надання необхідних порад та консультацій.

1. В.С. Оскотский. К теории квазиупругого рассеяния холодных нейтронов в жидкостях. *ФТТ* **5**, 1082 (1963).
2. И.З. Фишер. Гидродинамическая асимптотика автокорреляционной функции скорости молекулы в классической жидкости. *ЖЭТФ* **61**, 1647 (1971).
3. T.V. Lokotosh, N.P. Malomuzh. Lagrange theory of thermal hydrodynamic fluctuations and collective diffusion in liquids. *Physica A* **286**, 474 (2000).
4. L.A. Bulavin, T.V. Lokotosh, N.P. Malomuzh. Role of the collective self-diffusion in water and other liquids. *J. Mol. Liq.* **137**, 1 (2008).

5. 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).
6. Т.В. Локотош, М.П. Маломуж, К.М. Панкратов, К.С. Шакун. Нові результати в теорії колективної самодифузії в рідинах. *УФЖ* **60**, 697 (2015).
7. Л.А. Булавин, П.Г. Иваницкий, В.Т. Кротенко, В.Н. Лясковская. Нейтронные исследования самодиффузии воды в водных растворах электролитов. *ЖФХ* **61**, 3270 (1987).
8. Л.А. Булавин, А.А. Василькевич, А.К. Дорош, В.Т. Кротенко, В.И. Слисенко. Самодиффузия воды в водных растворах одно-однозарядных электролитов. *УФЖ* **31**, 1703 (1986).
9. В.Т. Кротенко, А.К. Дорош, П.Г. Иваницкий, Л.А. Булавин, В.И. Слисенко, А.А. Василькевич. Нейтронные исследования самодиффузии молекул воды в растворах электролитов. *ЖСХ* **33**, 72 (1992).
10. Л.А. Булавин, Н.П. Маломуж, К.Н. Панкратов. Особенности самодиффузии в воде. *ЖСХ* **47** (7), S54 (2006).
11. Л.А. Булавин, Н.П. Маломуж, К.Н. Панкратов. Характер теплового движения молекул воды согласно данным квазиупругого некогерентного рассеяния медленных нейтронов. *ЖСХ* **47** (1), 54 (2006).
12. С.А. Михайленко, В.В. Якуба. Самодиффузия и ядерная магнитная релаксация в жидких смесях $\text{CH}_4\text{-CF}_4$. *УФЖ* **26**, 784 (1981).
13. С.А. Михайленко, В.В. Якуба. Самодиффузия и ядерная магнитная релаксация в жидком пропилене и его смесях с криптоном. *УФЖ* **27**, 712 (1982).
14. Н.П. Маломуж, И.З. Фишер. О коллективной природе теплового движения в жидкостях. *Физика жидкого состояния* **1**, 33 (1973).
15. I.V. Blazhnov, N.P. Malomuzh, S.V. Lishchuk. Temperature dependence of density, thermal expansion coefficient and shear viscosity of supercooled glycerol as a reflection of its structure. *J. Chem. Phys.* **121** (13), 6435 (2004).
16. Н.П. Маломуж, В.Н. Махлайчук. Теория самодиффузии в жидких металах. *Расплавы* **5**, 561 (2018).
17. М.П. Маломуж. Природа самодифузії в рідинах. *УФЖ* **63**, 12 1076 (2018).
18. R.A. Swalin. On the theory of self-diffusion in liquid metals. *Acta Metallurgica* **7**, 736 (1959).
19. Д.К. Белащенко. Компьютерное моделирование жидких металлов. *УФН* **183** (12), 1281 (2013).
20. D.K. Belashchenko. Embedded atom model application to liquid metals: Liquid rubidium. *Russ. J. Phys. Chem.* **80**, 1567 (2006).
21. N. Jakse, A. Pasturel. Transport properties and Stokes-Einstein relation in Al-rich liquid alloys. *J. Chem. Phys.* **144**, 244502 (2016).
22. F. Demmel, A. Tani. Stokes-Einstein relation of the liquid metal rubidium and its relationship to changes in the microscopic dynamics with increasing temperature. *Phys. Rev. E* **97**, 062124 (2018).

23. Л.А. Булавін. *Нейтронна діагностика рідкого стану речовини: монографія* (Ін-т проблем безпеки АЕС, 2012) [ISBN: 978-966-02-6196-9].
24. N.P. Malomuzh, V.P. Oleynik. Nature of the kinematic shear viscosity of water. *J. Struct. Chem. (Russia)* **49**, 1055 (2008).
25. 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).
26. L.A. Bulavin, A.I. Fisenko, N.P. Malomuzh. Surprising properties of the kinematic shear viscosity of water. *Chem. Phys. Lett.* **453**, 183 (2008).
27. В.М. Махлайчук. Якісні властивості зсувної в'язкості рідин. *УФЖ* **63**, 986 (2018).
28. В.М. Махлайчук. Кінематична зсувна в'язкість рідких лужних металів. *УФЖ* **62** (8), 668 (2017).
29. Н.П. Маломуж, В.Н. Махлайчук. Особенности самодиффузии и сдвиговой в'язкости в переходных и постпереходных металлах. *Расплавы* **5**, 578 (2018).
30. N.W. Ashcroft, J. Lekner. Structure and resistivity of liquid metals. *Phys. Rev. B* **45**, 83 (1976).
31. Д.К. Белащенко. *Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках* (Атомиздат, 1970).
32. P. Protopapas, H.C. Andersen, N.A.D. Parlee. Theory of transport in liquid metals. I. Calculation of selfdiffusion coefficients. *J. Chem. Phys.* **59**, 15 (1973).
33. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р Берд. *Молекулярная теория газов и жидкостей* (Издательство иностранной литературы, 1961).
34. H.M. Lu, G. Li, Y.F. Zhu, Q. Jiang. Temperature dependence of self-diffusion coefficient. *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 2797 (2006).
35. S. Koneshan, J.C. Rasaiah, R.M. Lynden-Bell, S.H. Lee. Solvent structure, dynamics, and ion mobility in aqueous solutions at 25 °C. *J. Phys. Chem. B* **102**, 4193 (1998).
36. D.K. Belashchenko. Application of the embedded atom model to liquid metals: Liquid sodium. *High Temp.* **47**, 494 (2009).
37. D.K. Belashchenko. Computer simulation of liquid zinc. *High Temp.* **50**, 61 (2012).
38. Я.И. Френкель. *Кинетическая теория жидкостей* (Наука, 1975).
39. A.R. Dexter, A.J. Matheson. Elastic moduli and stress relaxation times in liquid argon. *J. Chem. Phys.* **54**, 203 (1971).
40. *CRS Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data, 67th edition.* Edited by R.C. West (CRS Press, 1996).
41. *Physical Acoustics. Vol. 1. Principles and Methods.* Edited by W.P. Mason (Academic Press, 1964).
42. C. Klieber, D. Torchinsky, T. Pezeril, K. Manke, S. Andrieu, K.A. Nelson. High frequency longitudinal and shear acoustic waves in glass-forming liquids. *J. Phys.: Conf. Ser.* **214**, 012033 (2010).
43. R. Hartkamp, P.J. Daivis, B.D. Todd. Density dependence of the stress relaxation function of a simple fluid. *Phys. Rev. E* **87**, 032155 (2013).
44. P.S. van der Gulik. The linear pressure dependence of the viscosity at high densities. *Physica A* **256**, 39 (1998).
45. D.K. Belashchenko, N.Yu. Nikitin. The embedded atom model of liquid cesium. *Russ. J. Phys. Chem. A* **82**, 1283 (2008).
46. W. Schommers. Pair potentials in disordered many-particle systems: A study for liquid gallium. *Phys. Rev. A* **28**, 3599 (1983).

Одержано 31.05.19

V.M. Makhlaichuk

EVIDENCE OF THE COLLECTIVE TRANSPORT IN ATOMIC LIQUIDS AND LIQUID METALS

The behavior of the effective radii of “particles” (molecules and ions) as a manifestation of the collective components of their thermal motion in atomic liquids and liquid metals has been studied. The specific form of the temperature dependence of the effective radii of molecules and ions is established in good agreement with the results obtained for the hydrodynamic radii according to the Stokes–Einstein formula. Attention is drawn to the differences between the values of the radii of particles that are used to describe the thermodynamic and kinetic properties of liquids.

Keywords: thermal motion of molecules, collective transport, self-diffusion coefficient of molecules in liquids.