

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.08.052>

УДК 539.21

**О.А. Василькевич, В.І. Слісенко**

Інститут ядерних досліджень НАН України, Київ

E-mail: a.vas@i.ua, slisenko@kinr.kiev.ua

## Нейтронні дослідження процесів самодифузії молекул у системі важка вода—гліцерин залежно від температури і концентрації

*Представлено членом-кореспондентом НАН України В.І. Слісенком*

*Методом квазіпружного розсіяння повільних нейтронів досліджено процеси самодифузії молекул гліцерину в розчині важка вода—гліцерин з концентрацією гліцерину 0,046 та 0,055 мольних часток в інтервалі температур 2–10 °С. Отримано значення загального коефіцієнта самодифузії та його одночастинкової і колективної складових. Виявлено аномальну поведінку в їх температурній залежності: при  $T = 3$  °С і концентрації молекул гліцерину в розчині 0,046 мол. ч. спостерігається глибокий мінімум. При цьому час осілого життя молекул гліцерину в коливному стані значно зростає. Це можна пояснити тим, що молекули гліцерину при даній температурі та концентрації ефективно зв'язують молекули води, утворюючи комплекси і тим самим зменшуючи їх рухливість. Зі збільшенням концентрації молекул гліцерину вже до 0,055 мол. ч. інтенсивність дифузійних процесів різко зростає (на 40 %).*

**Ключові слова:** *квазіпружне розсіяння повільних нейтронів, коефіцієнт самодифузії, одночастинкова і колективна складові коефіцієнта самодифузії, кластеризація, вода, гліцерин.*

Воді притаманні досить незвичайні фізико-хімічні властивості порівняно з іншими рідинами. Її термодинамічні характеристики істотно відрізняються від параметрів інших гідридів. Аномальна поведінка води визначається наявністю водневих зв'язків. Ясно, що ці незвичайні властивості води відповідним чином трансформуються в процесі її взаємодії з іншими речовинами і, зокрема, зі спиртами, яким також властиві водневі зв'язки, а тому їх молекули, у свою чергу, можуть утворювати складні структури в полярних і неполярних розчинах. Відомо, що водним розчинам спиртів малої концентрації (0,03–0,06) молярних часток (мол. ч.) притаманні певні особливості. У них оптичними методами досить давно було виявлено, крім “нормального” піка при 0,2–0,5 мол. ч. вмісту спирту, ще й так званий додатковий пік [1] при 0,03–0,05 мол. ч. з аномальною поведінкою. Нормальний пік добре вивчений, зумовлений він розсіянням світла на флуктуаціях концентрації, тоді як появу та природу аномальної температурної і концентраційної поведінки додаткового піка на сьогодні остаточно не встановлено. Тому наша мета полягала в дослідженні впливу температури і концентрації на динамічні властивості водного розчину гліцерину (триатомний спирт,

© О.А. Василькевич, В.І. Слісенко, 2018

$C_3H_5(OH)_3$ ). Оскільки переріз розсіяння нейтронів на водні (протони) у  $\sim 10\text{--}20$  разів більший, ніж переріз розсіяння нейтронів на інших атомах, як розчинник була вибрана важка вода і застосовано метод квазіпружного розсіяння повільних нейтронів (КПРН). Це дало змогу отримати інформацію про динаміку головним чином молекул гліцерину, які містять вісім атомів водню.

**Метод квазіпружного розсіяння повільних нейтронів.** Відмінність рідин від твердих тіл полягає в тому, що під час плавлення останніх стає можливим переміщення їх структурних частинок (атомів, молекул): класичні трансляційні рухи, загальмовані трансляції, загальмовані обертання. Це зумовлює появу в спектрі розсіяних повільних нейтронів складової, яка є результатом взаємодії нейтронів з дифузійними рухами, і проявляється вона як розширення спершу монохроматичної лінії нейтронів, що падають на зразок. Ця так звана квазіпружна складова нейтронного спектра несе в собі інформацію про механізми самодифузії молекул та її характеристики. Саме в залежності півширини квазіпружної лінії від квадрата переданого імпульсу ( $\Delta E = \Delta E(Q^2)$ ) міститься інформація про характеристики дифузії. У нейтронному експерименті час спостереження за дифундуючою частинкою знаходиться в інтервалі від  $10^{-10}$  до  $10^{-13}$  с. І на краях цього інтервалу реалізуються умови, за яких проявляються відповідно або тільки повільні, або тільки швидкі рухи атомів чи молекул. Це дає змогу розділити загальний коефіцієнт самодифузії  $D$  на дві складові: одночастинкову (френкелівську)  $D_F$  і колективну (лагранжову)  $D_L$ . Отже, загальний коефіцієнт самодифузії можна подати у вигляді суми цих складових [2]:

$$D = D_F + D_L. \quad (1)$$

Для інтерпретації квазіпружного розсіяння повільних нейтронів у рідинах запропоновано багато моделей процесу дифузії. Нами аналіз експериментальних даних проводився відповідно до моделі дифузії Оскотського—Іванова [3], в якій у розрахунках перерізу КПРН найбільш повно була врахована динаміка дифундуючої частинки: коливання частинки біля центра тимчасової рівноваги, стрибки частинки з одного центра рівноваги в інший, дифузія центра рівноваги. У випадку, коли час осілого життя  $\tau_0$  частинки значно більший за час стрибка  $\tau_1$  частинки між центрами ( $\tau_0 \gg \tau_1$ ), що виконується для квазікристалічної рідини, закон КПРН згідно з цією моделлю має форму лоренціана [3]

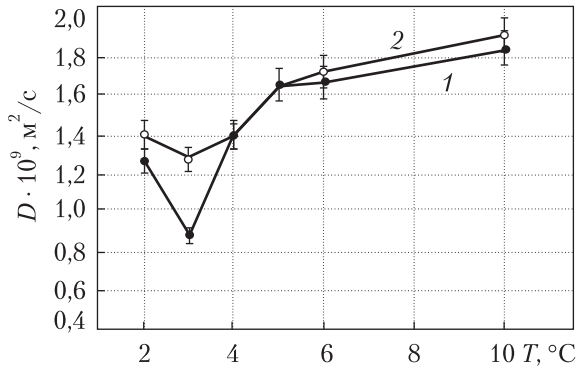
$$S(Q, \varepsilon) = \frac{1}{\pi} e^{-2W} \frac{\Delta E}{\varepsilon^2 + (\Delta E)^2} \quad (2)$$

з півшириною  $\Delta E$ :

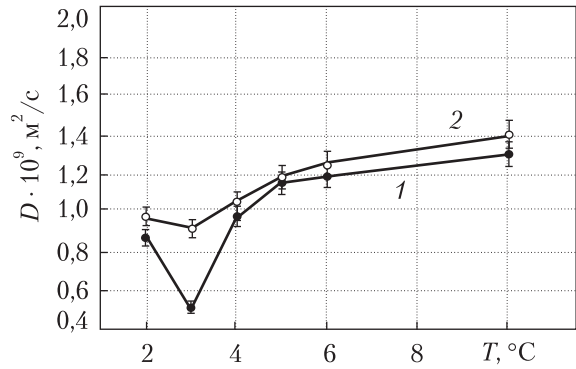
$$\Delta E = 2\hbar D_L Q^2 + \frac{2\hbar}{\tau_0} \left[ 1 - \frac{e^{-2W}}{1 + Q^2(D - D_L)\tau_0} \right]. \quad (3)$$

Тут  $e^{-2W}$  — фактор Дебая—Валлера;  $\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}_0$  — зміна імпульсу нейтрона при його розсіянні;  $\vec{k}_0, \vec{k}$  — хвильовий вектор падаючого та розсіяного нейтрона відповідно.

Розрахунки коефіцієнтів самодифузії  $D, D_F, D_L$  та часу осілого життя  $\tau_0$  проводили у два етапи. Спочатку визначали півширину квазіпружних нейтронних спектрів залежно від  $Q^2$ , тобто  $\Delta E(Q^2)$ . Для цього експериментальні спектри КПРН апроксимувалися методом



**Рис. 1.** Температурна залежність загального коефіцієнта самодифузії  $D$  системи важка вода—гліцерин для концентрацій: 0,046 мол. ч. (1) і 0,055 мол. ч. (2)

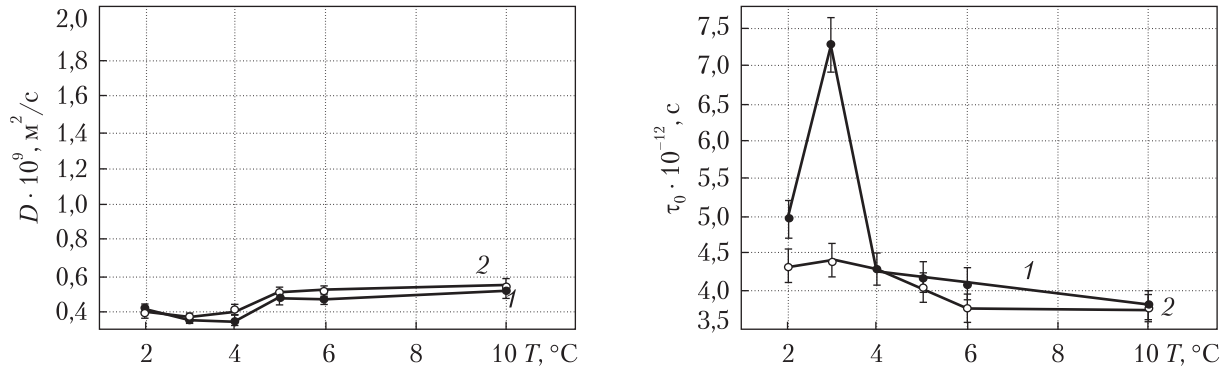


**Рис. 2.** Температурна залежність одночастинкової компоненти  $D_F$  загального коефіцієнта самодифузії  $D$  системи важка вода—гліцерин для концентрацій 0,046 мол. ч. (1) і 0,055 мол. ч. (2)

найменших квадратів функцією Лоренца (2) з урахуванням функції роздільної здатності спектрометра. Отримані залежності  $\Delta E = \Delta E(Q^2)$  апроксимувалися виразом (3) також за допомогою методу найменших квадратів. При цьому  $D_L$  і  $\tau_0$  були підганяльними параметрами. Детально метод КПРН та методика розрахунків описані в роботі [4].

**Умови експерименту.** Вимірювання спектрів КПРН проводили на багатодетекторному нейтронному спектрометрі за часом прольоту [4] дослідницького ядерного реактора ВВР-М ІЯД НАН України. Для проведення експериментів початкова енергія падаючих на зразок нейтронів була вибрана рівною 13,2 меВ. Спектри розсіяних нейтронів вимірювалися у діапазоні кутів  $25,1\text{--}86,1^\circ$ , що відповідає зміні переданого імпульсу  $1,09 \text{ nm}^{-1} \leq Q \leq 3,42 \text{ nm}^{-1}$ . Реєстрували спектри КПРН системою багатовимірного часового аналізу AI-9216 [5]. Досліджуваний зразок знаходився у плоскому циліндричному контейнері діаметром 100 мм з дюралюмінієвими діафрагмами завтовшки 0,5 мм. Товщина зразка була вибрана рівною 0,9 мм, що дало змогу знехтувати багатократним розсіянням нейтронів. Контейнер із зразком розміщувався в термостаті, виготовленому на основі елементів Пельтьє. Точність термостатування становила  $\pm 0,1$  °C. Дослідження дифузійних процесів у даній системі проводилися в інтервалі температур 2–10 °C при концентраціях молекул гліцерину 0,046 і 0,055 мол. ч. Їх вибір зумовлений тим, що саме поблизу цих концентрацій проявляються ефекти, згадані у вступній частині.

**Результати досліджень.** За описаною вище методикою було визначено загальний коефіцієнт самодифузії, його колективну і одночастинкову внески та час осілого життя. Отримані значення параметрів дифузії  $D$ ,  $D_L$  і  $D_F$  та  $\tau_0$  залежно від температури наведені на рис. 1–4. Аналіз даних рис. 1–3 показує, що зі зниженням температури від 10 до 2 °C зразка з концентрацією 0,046 мол. ч. (криві 1) загальний коефіцієнт  $D(T)$  проходить через вузький мінімум при  $T = 3$  °C. Аналогічний мінімум спостерігається при тій же температурі і в одночастинковій його складовій  $D_F$ . У колективній складовій  $D_L$  в інтервалі температур 2–5 °C виділяється широкий мінімум, проте значно меншої амплітуди. Така поведінка загального коефіцієнта самодифузії здебільшого визначається одночастинковою його складовою, а отже, активаційним механізмом дифузії молекул гліцерину. Значне зниження коефіцієнта



**Рис. 3.** Температурна залежність колективної компоненти  $D_L$  загального коефіцієнта самодифузії  $D$  системи важка вода—гліцерин для концентрацій 0,046 мол. ч. (1) і 0,055 мол. ч. (2)

**Рис. 4.** Температурна залежність часу осілого життя молекули в положенні рівноваги для концентрацій 0,046 мол. ч. (1) і 5,5 мол. ч. (2)

$D_F(T)$  при 3 °C вказує на істотне зменшення активаційних рухів молекул гліцерину при цій температурі. Це, відповідно, супроводжується різким зростанням часу осілого життя  $\tau_0(T)$  від  $4,3 \cdot 10^{-12}$  с при 4 °C до  $7,3 \cdot 10^{-12}$  с при 3 °C (див. рис. 4). Сповільнення дифузійних рухів та збільшення часу осілого життя при 3 °C пов'язано, на нашу думку, з утворенням стійких комплексів молекул важкої води і гліцерину. Інтенсивність активаційного механізму дифузії, як відомо, визначається величиною енергії активації. Її зростання зумовлює зменшення числа перескоків і тим самим приводить до зменшення одночастинкової складової коефіцієнта самодифузії. Саме це відбувається при 3 °C, коли спостерігається мінімум на концентраційній залежності коефіцієнта самодифузії. Це означає, що молекули гліцерину при цій температурі ефективно зв'язують молекули важкої води, утворюючи комплекси, що зменшує їх рухливість. Іншими словами, виходячи з концепції мікронеоднорідної структури системи вода—гліцерин [6, 7], з наближенням температури розчину до 3 °C зростає кількість молекул гліцерину, які беруть участь в утворенні кластерів, що, як відзначалося вище, супроводжується зменшенням інтенсивності дифузії стрибком та, відповідно, збільшенням часу осілого життя  $\tau_0$  молекули гліцерину в коливному стані.

Наведені результати були отримані для концентрації гліцерину 0,046 мол. ч. Вибір даної концентрації зумовлений тим, що, як відзначалося вище, саме в такому розчині істотно зростає інтенсивність утворення кластерів і ці процеси посилюються при 3 °C. Для визначення впливу на процеси кластеризації зміни концентрації гліцерину було досліджено процеси дифузії в аналогічних умовах, але вже з концентрацією 0,055 мол. ч. Графічно характеристики дифузії  $D$ ,  $D_F$ ,  $D_L$  та час осілого життя  $\tau_0$  молекули гліцерину наведені на рис. 1–4, криві 2. Виявлено, що з пониженням температури від 10 до 5 °C, як і у випадку концентрації 0,046 мол. ч., відбувається монотонне зменшення загального коефіцієнта самодифузії та його одночастинкової складової при майже однакових значеннях (див. рис. 1, 2). З подальшим пониженням температури всі параметри дифузії проходять через мінімум. Проте глибина цього мінімуму в цьому випадку (при  $x = 0,055$  мол. ч.) значно менша (на ~40 %). Отже, зміна концентрації молекул гліцерину вже навіть на 0,009 мол. ч. спричиняє різке збільшення інтенсивності дифузійних процесів.

На закінчення відзначимо, що в околі температури 3 °С і концентрації 0,046 мол. ч. має місце інтенсивне комплексоутворення (кластерів). Конфігурація водневих зв'язків у середині елементарного кластера відрізняється від таких в об'ємі води. У зв'язку з чим час життя цих кластерів значно більший за час життя кластерів у чистій воді і такий елементарний кластер пропонується розглядати як псевдочастинку [6].

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Вукс М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Ленинград: Изд-во Ленингр. ун-та, 1977. 318 с.
2. Булавин Л.А., Вербинская Г.Н., Кротенко В.Т. Одночастичный и коллективный вклады в коэффициент самодиффузии метилового спирта. *Физика жидкого состояния*. 1991. № 19. С. 40–43.
3. Оскотский В.С. К теории квазиупругого рассеяния холодных нейтронов в жидкости. *Физика твердого тела*. 1963. 5, № 4. С. 1082–1085.
4. Булавин Л.А., Кармазіна Т.В., Клепко В.В., Слісенко В.І. Нейтронна спектроскопія конденсованих середовищ. Київ: Академперіодика, 2005. 635 с.
5. Войтер А. П., Слісенко В. І., Доронін М. І., Мазний І.О., Василькевич О.А., Голік В.В., Ковальов О.М., Копачов В.І., Савчук В.Г. Багатоканальний аналізатор для нейтронного спектрометра за часом прольоту. *Ядерна фізика та енергетика*. 2010. 11, № 1. С. 90–96.
6. Chechko V.Eu., Lokotosh T.V., Malomuzh N.P., Zaremba V.G., Gotsul'sky V.Ya. Clusterization and anomalies of fluctuations in water-alcohol solutions low concentrations. *J. Phus. Stud.* 2003. 7, № 2. P. 175–183.
7. Маломуж Н.П., Слипчак Е.Л. Кластерная структура разбавленных водно-спиртовых растворов и особенности молекулярного рассеяния света в них. *Журн. физ. химии*. 2007. 81, №11. С. 1–6.

Надійшло до редакції 25.04.2018

#### REFERENCES

1. Vuks, M. F. (1977). Scattering of light in gases, liquids and solutions. Leningrad: Izd-vo Leningrad. Un-ta (in Russian).
2. Bulavin, L. A., Verbinsky, G. M. & Krotenko, V. T. (1991). Single-particle and collective contributions to the self-diffusion coefficient of methyl alcohol. *Fizika zhidkogo sostoyaniya*, No. 19, pp. 40-43 (in Russian).
3. Oskotsky, V. S. (1963). To the theory of quasi-elastic scattering of cold neutrons in a liquid. *Fizika tverdogo tela*, 5, No. 4, pp. 1082-1085 (in Russian).
4. Bulavin, L. A., Karmazina, T. V., Klepko, V. V. & Slisenko, V. I. (2005). Neutron spectroscopy of condensed media. Kyiv: Akadempriodyka (in Ukrainian).
5. Voiter, A. P., Slisenko, V. I., Doronin, M. I., Maznyi, I. O., Vasilkevich, O. A., Golik, V. V., Kovalev, O. M., Kopachev, V. I. & Savchuk, V. G. (2010). Multichannel analyzer for neutron time-of-flight spectrometer. *Nuclear physics and atomic energy*, 11, No. 1, pp. 90-96 (in Ukrainian).
6. Chechko, V. Eu., Lokotosh, T. V., Malomuzh, N. P., Zaremba, V. G. & Gotsul'sky, V. Ya. (2003). Clusterization and anomalies of fluctuations in water-alcohol solutions low concentrations. *J. Phus. Stud.*, 7, No. 2, pp. 175-183 (in Ukrainian).
7. Malomuzh, N. P. & Slipchak, E. L. (2007). The cluster structure of dilute aqueous-alcohol solutions and the features of molecular light scattering in them. *J. Phys. Chem.*, 81, No. 11, pp. 1-6 (in Russian).

Received 25.04.2018

А.А. Василькевич, В.И. Слисенко

Институт ядерных исследований НАН Украины, Киев

E-mail: a.vas@i.ua, slisenko@kinr.kiev.ua

НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ  
САМОДИФФУЗИИ МОЛЕКУЛ В СИСТЕМЕ ТЯЖЕЛАЯ ВОДА—ГЛИЦЕРИН  
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ

Методом квазиупругого рассеяния медленных нейтронов исследованы процессы самодиффузии молекул глицерина в растворе тяжелая вода—глицерин при концентрации глицерина 0,046 и 0,055 мольных долей в интервале температур 2–10 °С. Получено значение общего коэффициента самодиффузии и его одностичной и коллективной составляющих. Установлено аномальное поведение в их температурной зависимости: при  $T = 3$  °С и концентрации молекул глицерина в растворе 0,046 мол. д. наблюдается глубокий минимум. При этом время оседлой жизни молекул глицерина существенно возрастает. Это можно объяснить тем, что молекулы глицерина при данной температуре и концентрации эффективно связывают молекулы воды, образуя комплексы и тем самым уменьшая их подвижность. Изменение концентрации молекул глицерина уже до 0,055 мол. д. приводит к резкому увеличению (на 40 %) интенсивности диффузионных процессов.

**Ключевые слова:** квазиупругое рассеяние медленных нейтронов, коэффициент самодиффузии, одностичная и коллективная составляющие коэффициента самодиффузии, кластеризация, вода, глицерин.

О.А. Vasylykevych, V.I. Slisenko

Institute for Nuclear Research of the NAS of Ukraine, Kiev

E-mail: a.vas@i.ua, slisenko@kinr.kiev.ua

NEUTRON INVESTIGATIONS OF THE PROCESSES  
OF SELF-DIFFUSION OF MOLECULES IN THE HEAVY WATER-GLYCEROL SYSTEM  
AS FUNCTIONS OF THE TEMPERATURE AND CONCENTRATION

The results of studies of the self-diffusion of glycerol molecules in a solution of heavy water-glycerol at two concentrations  $x = 0.046$  molar fractions and  $x = 0.055$  mol. f. in the temperature range 2-10 °C by the method of quasi-elastic scattering of slow neutrons are presented. The values of the total coefficient of self-diffusion and its one-particle and collective components are obtained. Anomalous behavior has been revealed in their temperature dependence: at  $T = 3$  °C and the solution concentration, especially at  $x = 0.046$  mol. f., a deep minimum is observed. Herewith, the lifetime of glycerol molecules in the vibrational state increases substantially. This can be explained by the fact that glycerol molecules at a given temperature and concentration effectively bind water molecules, forming complexes and thereby reducing their mobility. The change in the concentration of glycerol molecules to 0.055 mol. f. leads to a sharp increase (by 40 %) in the intensity of diffusion processes.

**Keywords:** quasi-elastic scattering of slow neutrons, self-diffusion coefficient, single-particle and collective components of the coefficient of self-diffusion, clusterization. water, glycerol.