

М.І. ЛЕБОВКА,¹ Л.М. ЛИСЕЦЬКИЙ,² М.П. МАЛОМУЖ³¹ Інститут біоколоїдної хімії імені Ф.Д. Овчаренка НАН України
(Бул'єв. Академіка Вернадського, 42, Київ 03142; e-mail: lebovka@gmail.com)² Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України
(Просп. Науки, 60, Харків 61072; e-mail: lsciencefox@gmail.com)³ Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
(Вул. Дворянська, 2, Одеса 65026; e-mail: mnp@onu.edu.ua)УДК 577.322.3,
577.356**КРОСОВЕРИ САМОДИФУЗІЇ У РІДИНАХ**

На фазовій P, T -діаграмі низькомолекулярних рідин встановлено області характерних внесків у коефіцієнт самодифузії. Основну роль відіграють дві криві кросовера, які розділяють область рідинних станів на три підобласті. Показано, що в підобласті SL коефіцієнт самодифузії визначається двома внесками, обидва з яких мають колективний характер. У центральній частині L між двома кривими кросовера коефіцієнт самодифузії також має колективний характер, але він описаний з урахуванням лише одного внеску. В області LG , праворуч від області L , коефіцієнт самодифузії знову визначається двома внесками, один з яких має колективний характер, а інший – одночастинковий, характерний для газоподібних станів.

Ключові слова: самодифузія, кросовер, фазова діаграма, колективні внески, низькомолекулярні рідини.

1. Вступ

1971 і 1986 роки минулого сторіччя вписано у літопис визначних досягнень української фізики золотими літерами. У 1971 році Йосипом З. Фішером було вперше в світі сформульовано поняття колективної складової коефіцієнта самодифузії у рідинах [1]. Через 15 років, у 1986 році, Леонід А. Булавін разом зі співробітниками також вперше в світі довів експериментально існування колективного транспорту у рідинах і розчинах, а також оцінив величину відповідних внесків до коефіцієнтів самодифузії [2, 3]. Ці досягнення по-новому поставили питання про фізичну природу процесів самодифузії у рідинах, питання, яке вважалося давно повністю вирішеним.

За роки, які пройшли з того часу, було досягнуто значного прогресу як у розвитку теоретичних уявлень стосовно походження процесів самодифузії, так і в експериментальному дослідженні її закономірностей в різних типах рідин і розчинів (див.

[4–12]). І тоді, і тепер ці роботи заслуговують на найвищу оцінку на національному і міжнародному рівнях. Але в подальшому ми не будемо викладати найбільш важливі результати, досягнуті в цій галузі, а розглянемо дуже важливе питання про зв'язок різних складових коефіцієнта самодифузії з характерними областями значень температури і тиску на фазових діаграмах низькомолекулярних речовин.

2. Обговорення результатів

Стандартні фазові діаграми [13], які описують конденсовані системи, утворені атомами (наприклад, аргон) або малими молекулами (наприклад, водою), в координатах “тиск–температура” умовно включають три характерні області: твердий стан (S), рідинний стан (L) та газоподібний стан (G) (рис. 1). Традиційно виділяють два основні специфічні стани – потрійну точку T_{tr} та критичну точку T_c .

Проте ця картина видається надмірно спрощеною для багатьох конкретних систем. У деяких випадках на межі, що розділяє тверду та рідку фази, з'являється порівняно вузька підобласть рідинних станів (SL), де можна спостерігати метастабільні перегріті тверді стани у вигляді кластерів, асоціатів або агрегатів з певним ступенем ближності

Цитування: Лебовка М.І., Лисецький Л.М., Маломуж М.П. Кросовери самодифузії у рідинах. *Укр. фіз. журн.* **70**, № 9, 613 (2025).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2025. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

ISSN 0372-400X. *Укр. фіз. журн.* 2025. Т. 70, № 9

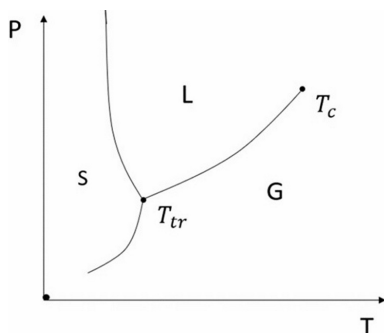


Рис. 1. Типова фазова діаграма для конденсованих середовищ, які утворені атомами або малими молекулами

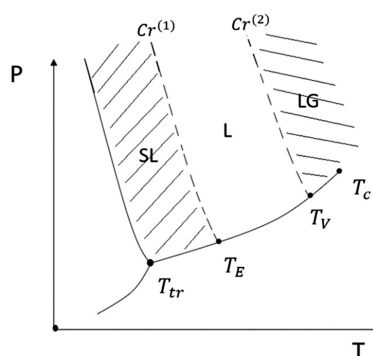


Рис. 2. Узагальнена фазова діаграма “тверда речовина–рідина–газ” для конденсованих середовищ зі специфічними міжчастинковими взаємодіями

го позиційного впорядкування. Поряд з подібними ідеями, висловленими в “Кінетичній теорії рідин” Френкеля [14], можна згадати численні приклади для рідин, утворених відносно великими молекулами складної структури (перед-перехідна область між холестеричною та А-сметичною мезофазами [15], або так звані “глибокі евтектики” в органічних сумішах [16]). Дещо менше поширені приклади можна відзначити для граничної області між рідиною та газом (LG), коли деякі особливості, типові для газу, можуть проявлятися в загалом звичайній рідині [17].

Таким чином, можна запропонувати узагальнений вигляд фазової діаграми “тверда речовина–рідина–газ” (рис. 2). Поряд із традиційними T_{tr} та T_c , можна говорити про два інші специфічні стани T_E та T_V з відповідними лініями кросовера $Cr^{(1)}$ і $Cr^{(2)}$. Крива $Cr^{(1)}$ на площині (P, T) має значення кінцевого кросовера, що розділяє метастабільні твердо-рідинні (SL) стани та стабільні рідинні стани. Аналогічно, розташування $L - LG$ границі

$Cr^{(2)}$ визначається з фізичної умови, згідно з якою модуль пружного зсуву прямує до нуля.

Наша ідея полягає в тому, щоб розглянути один конкретний аспект описаних вище систем SL та LG, а саме різні типи самодифузії, які можуть бути реалізовані в цих умовах. Почнемо з того, що основною характеристикою в’язкопружних властивостей рідин є час релаксації Максвелла (MRT) τ_M [14, 18], який можна оцінити за експериментально вимірними значеннями в’язкості та модулів пружності для деформації зсуву ($\tau_M = \eta/G$). Для великої кількості різних рідин значення зсувної в’язкості, а також високочастотного зсувного модуля можна легко знайти в довідниках, зокрема в [19]. Щоб ясніше відчутти цю характеристику, ми наведемо кілька прикладів значень τ_M для рідин різної хімічної природи. Таким чином, τ_M становить приблизно $3,3 \cdot 10^{-13}$ с для води, $5 \cdot 10^{-13}$ с для етанолу, $2 \cdot 10^{-13}$ с для неполярного н-гексану, $\sim(1,0-1,1) \cdot 10^{-11}$ с для рідкого аргону або азоту, $0,5-1,5$ с для гліцерину (тригідроксиспирту з високою в’язкістю), $0,01-1$ с для немагнічних рідких кристалів, $0,0025-0,15$ с для глибоких евтектичних розчинників та $10-1000$ с для розплавленого скла або розплаву полімеру. Ми бачимо, що значення MRT можуть якісно відрізнятися на багато порядків, але інформації про будь-які якісно відмінні властивості небагато – всі основні формули для в’язкопружних властивостей є подібними для суттєво різних класів рідин. Отже, ми припускаємо, що формування SL-станів, які можна експериментально спостерігати для рідких кристалів (ПК), глибоких евтектичних розчинників (ГЕР) та інших складних рідин, теоретично можна передбачити і для простіших систем, включаючи воду або аргон, а прояви цих SL-станів будуть виявлені в майбутньому за допомогою більш складних методів та обладнання.

Самодифузія броунівської частинки радіуса r_B , яка, як відомо, визначається колективними ефектами, описується формулою Айнштейна з відомим коефіцієнтом [20]:

$$D_B = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_B}. \quad (1)$$

Можна показати (див. [10, 11]), що в області SL цю формулу слід дещо модифікувати:

$$D_m = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_\nu}, \quad (2)$$

де r_ν – ефективний радіус молекули, який визначається з кінематичної зсувної в'язкості. Це ґрунтується на припущенні, що в рідинних станах в області перед переходом, яка близька до переходу “рідина–тверде тіло”, процес самодифузії визначається малими одночасними зміщеннями молекул, що призводять до повторного змішування сусідніх молекулярних груп. Це передбачає, що відповідний внесок у коефіцієнт самодифузії має колективний характер.

Ще один внесок в область SL можуть робити пружні частинки Лагранжа, тобто ефективні групи молекул, які можуть змінювати свою форму та розмір в умовах потоку. (Це поняття особливо зрозуміле та просте, якщо ми безпосередньо розглядаємо складні типи рідин з різними кластерами, комплексами та асоціатами, що утворюються внаслідок універсальних та специфічних міжмолекулярних взаємодій). У цьому випадку відповідний внесок у самодифузійну D_c буде представлений виразом, отриманим у [1]:

$$D_c^{(F)} = \frac{k_B T}{16\pi\eta(\nu\tau_M)^{1/2}} \quad (3)$$

або

$$D_c^{(BLM)} = \frac{k_B T}{10\pi\eta(\nu\tau_M)^{1/2}}, \quad (4)$$

знайденим в роботі [4].

Таким чином, коефіцієнт самодифузії рідин можна представити таким чином:

- в області SL :

$$D_s = D_c + D_m, \quad (5)$$

де D_c і D_m – колективні внески, як визначено вище;

- в області L , розташованій між кривими кросовера $Cr^{(1)}$ і $Cr^{(2)}$ (рис. 2):

$$D_s = D_m; \quad (6)$$

- в області LG (праворуч від $Cr^{(2)}$):

$$D_s = (1 - x)D_m + xD_G, \quad (7)$$

де x – частка пустот у рідинних станах (наявність яких суттєво змінює механізм самодифузії), D_G – коефіцієнт самодифузії в газоподібному стані, що має одночастинкову природу (див. [21]).

Відповідність цих формул експериментальним даним у воді та аргоні детально обговорюється в [10, 11]. Застосування цього підходу до інших типів рідин зараз видається досить простим завданням.

3. Висновки

У цій невеличкій статті було виявлено, що особливості самодифузії молекул в низькомолекулярних рідинах типу аргону тісно пов'язані з їх термодинамічними властивостями на стандартній фазовій діаграмі в змінних (P, T) . Перш за все, тут треба виділити область SL , в якій система може знаходитись як в стабільному рідинному стані, так і в метастабільному стані перегрітого твердого тіла. У згоді з цим виникають і два незалежних внески до коефіцієнта самодифузії. Границя області SL з боку рідинних станів обмежується кросовером, положення якого встановлюється з аналізу максвелівського часу релаксації. Ще один кросовер на фазовій діаграмі природно виникає як границя між областями L і LG , в яких самодифузійна виникає внаслідок невеличких поворотів груп молекул, а також завдяки поступальному руху молекул вздовж пустот, що природно виникають при наближенні до газоподібних станів.

Суттєве значення має подальший аналіз процесів самодифузії у переохолоджених рідинах, де також повинно спостерігатись два незалежних внески до коефіцієнту самодифузії. Ця проблема стає особливо цікавою у переохолоджених воді та гліцерині, де спостерігається аномальне зростання в'язкості цих рідин. Цьому питанню буде присвячена окрема робота.

Ми щиро дякуємо нашого провідного фізика Леоніда А. Булавіна за його заохочення розглянути сформульовані вище задачі.

1. I.Z. Fisher. Hydrodynamic asymptotics of the velocity autocorrelation function of a molecule in a classical fluid. *JETP (USSR)* **61**, 1648 (1971).
2. L.A. Bulavin, A.A. Vasilkevich, A.K. Dorosh, P.G. Ivanitsky, V.T. Krotenko, V.I. Slisenko. Self-diffusion of water in aqueous solutions of singly charged electrolytes. *Ukr. Fiz. Zh.* **31**, 1703 (1986).
3. L.A. Bulavin, P.G. Ivanitsky, V.T. Krotenko, V.N. Lyaskovskaya. Neutron studies of water self-diffusion in aqueous solutions of electrolytes. *Zh. Fiz. Khim.* **61**, 3270 (1987).
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. Lagrange theory of thermal hydrodynamic fluctuations and collective diffusion in liquids. *Physica A* **286**, 474 (2000).
6. T.V. Lokotosh, N.P. Malomuzh, K.S. Shakun. Nature of oscillations for the autocorrelation functions for translati-

- onal and angular velocities of a molecule. *J. Mol. Liq.* **96–97**, 245 (2002).
7. N.P. Malomuzh, K.S. Shakun. Maxwell relaxation time for liquid argon and water. *J. Mol. Liq.* **293**, 111413 (2019).
 8. T.V. Lokotosh, N.P. Malomuzh, K.N. Pankratov, K.S. Shakun. New results in the theory of collective self-diffusion in liquids. *Ukr. J. Phys.* **60**, 697 (2015).
 9. N.P. Malomuzh, K.S. Shakun. Collective components of the process of self-diffusion in liquids. *Phys. Usp.* **64**, 157 (2021).
 10. V.N. Makhlaichuk, N.P. Malomuzh. The shear viscosity and self-diffusion in ordinary water. *arXiv*: 2203.04646 (2022).
 11. N.P. Malomuzh. Shear viscosity and self-diffusion in water. *Russ. J. Phys. Chem. A* **96(7)**, 1404 (2022).
 12. 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).
 13. L.D. Landau, E.M. Lifshitz. *Statistical Physics. Vol. 5 in Course of Theoretical Physics*, 3rd ed. (Elsevier, 1980) [ISBN: 978-0-08-023039-9].
 14. J. Frenkel. *Kinetic Theory of Liquids* (Dover Publications, 1955).
 15. G.S. Chilaya, L.N. Lisetski. Cholesteric liquid crystals: Physical properties and molecular-statistical theories. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **140**, 243 (1986).
 16. M.Yu. Cherniakova, O.V. Vashchenko, J.M. Stolper, P.V. Vashchenko, L.N. Lisetski, K.N. Belikov. New low transition temperature mixture menthol: Salicylaldoxime – a designer solvent for extraction of metal species. *New J. Chem.* **48**, 14527314531 (2024).
 17. I. Gvozdoskiy, L. Lisetski. Rotation of single crystals of chiral dopants at the top of a nematic droplet: Analogy with Lehmann effect. *Eur. Phys. J.* **24**, 211 (2007).
 18. *Physical Acoustics. Vol. 2, Part A: Properties of Gases, Liquids, and Solutions*. Edited by W.P. Mason (Academic Press, 1964) [ISBN: 9781483228570].
 19. Data from NIST Standard Reference Database 69, NIST Chemistry WebBook (National Institute of Standards and Technology, 2025).
 20. J. Happel, H. Brenner. *Low Reynolds number hydrodynamics: With special applications to particulate media* (Springer, 1983) [ISBN: 9024728770].
 21. P. Resibois, M. De Leener. *Classical Kinetic Theory of Fluids* (John Wiley and Sons, 1977) [ISBN: 0471716944].

Одержано 10.07.25

M.I. Lebovka, L.M. Lisetski, M.P. Malomuzh

SELF-DIFFUSION CROSSOVERS IN LIQUIDS

Regions of characteristic contributions to the self-diffusion coefficient have been determined on the $P - T$ phase diagram of low-molecular-weight liquids. The main role is played by two crossover curves that divide the region of liquid states, L , into three subregions. It is shown that, in the subregion SL , the self-diffusion coefficient is determined by two contributions, both of which are collective in nature. In the central part of the region L , the self-diffusion coefficient is also collective in nature, but it can be described with regard for only one contribution. In the subregion LG , the self-diffusion coefficient is again determined by two contributions, one of which is collective in nature, and the other is single-particle, which is characteristic of gaseous states.

Keywords: self-diffusion, crossover, phase diagram, collective contributions, low-molecular liquids.