

О. А. Василькевич*, В. І. Слісенко

Інститут ядерних досліджень НАН України, Київ, Україна

*Відповідальний автор: a.vas@i.ua

ТЕМПЕРАТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ДИНАМІКИ МОЛЕКУЛ РОЗЧИНУ «ВАЖКА ВОДА - ГЛІЦЕРИН»

Методом квазіпружного розсіяння повільних нейтронів досліджено динаміку молекул розчину «важка вода - гліцерин» концентрації 0,046 мол. ч. в інтервалі температур (2 - 10) °С. Виявлено особливості в температурній залежності повного коефіцієнта самодифузії та його одночастинкової складової: при $T = 3$ °С спостерігається глибокий мінімум. При цьому час осілого життя молекул гліцерину в коливному стані суттєво зростає. Аналіз показує, що дані ефекти зумовлені зростанням інтенсивності процесів кластеризації при $T=3$ °С.

Ключові слова: квазіпружне розсіяння повільних нейтронів, коефіцієнт самодифузії, одночастинкова і колективна складові коефіцієнта самодифузії, довжина стрибка молекули.

Вступ

Вода – найбільш поширена на Землі речовина. Завдяки своїм незвичайним властивостям вона ще й займає особливе місце у живій та неживій природі. Звичайно, що особливості, притаманні воді, відповідним чином проявляються у водних системах і, зокрема, у водних розчинах спиртів малої концентрації (0,03 - 0,06) мольних часток (мол. ч.). У цих розчинах 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 цікавою поведінкою. Як було показано, нормальний пік зумовлений розсіянням світла на флуктуаціях концентрації, тоді як природа додаткового піка на сьогоднішній день остаточно не встановлена. Отже, метою даної роботи було вивчення впливу температури на динаміку молекул розчину «важка вода - гліцерин» при концентрації 0,046 мол. ч. Саме поблизу цієї концентрації має місце вищезгаданий ефект. Гліцерин – це триатомний спирт, хімічна формула якого $C_3H_5(OH)_3$. Вибір його в якості об'єкта досліджень зумовлений тим, що система «вода - гліцерин» найбільш вивчена різними методами. У наших дослідженнях було використано метод квазіпружного розсіяння повільних нейтронів (КПРН), який має ряд переваг порівняно з іншими методами особливо при вивченні водневомісних речовин. Це пов'язано з тим, що переріз розсіяння нейтронів на протонах у $\sim 10 - 20$ разів більший від перерізів розсіяння на інших атомах. Тому, беручи це до уваги, як розчинник у даних дослідженнях було використано дейтеровану воду, що дало змогу зменшити внесок дифузійних рухів молекул розчинника в параме-

три дифузії й отримати інформацію про динаміку молекул, головним чином гліцерину. Необхідно зазначити таке: дифузійний рух водневомісних молекул проявляється в нейтронних спектрах значною мірою через дифузійний рух атомів водню, зв'язаних з ними.

Метод квазіпружного розсіяння повільних нейтронів

Наявність у рідинах як колективних, так і індивідуальних рухів частинок суттєво ускладнює опис динаміки рідкого стану. До певної міри ці рухи є незалежними, тому у спектрах розсіяних нейтронів можна виділити непружну частину, обумовлену внутрішньомолекулярними та міжмолекулярними рухами, і квазіпружну компоненту, викликану трансляційними рухами частинок рідини. Ця квазіпружна складова проявляється як розширення монохроматичної лінії падаючих на зразок нейтронів. Тому надалі мова буде йти тільки про КПРН.

Використання КПРН у дослідженнях динаміки рідин ґрунтується на методі, що дозволяє зв'язати двічі диференційний переріз (ДДП) розсіяних нейтронів із просторово-часовими кореляційними функціями Ван-Хова [2, 3].

Необхідно відзначити, що розсіяння нейтронів на протонах має некогерентний характер оскільки амплітуда когерентного розсіяння значно менша від амплітуди некогерентного розсіяння. У зв'язку з цим буде доцільно розглядати тільки ДДП у некогерентному наближенні, який для системи з N атомів має вигляд [4]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = N\sigma_{nk} \frac{k}{\hbar k_0} S(\vec{Q}, \varepsilon), \quad (1)$$

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

де $\sigma_{\text{нк}}$ – переріз некогерентного розсіяння нейтронів; \vec{k}_0 , \vec{k} – хвильовий вектор падаючого та розсіяного нейтрона відповідно; $\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}_0$ – переданий імпульс при розсіянні нейтрона; $\varepsilon = \hbar\omega$ – зміна енергії нейтрона у процесі розсіяння; $S(\vec{Q}, \varepsilon)$ – закон розсіяння нейтронів.

Розрахунки на основі рівнянь руху частинок у рідині досить складні. Тому для спрощення інтерпретації даних нейтронного експерименту були розроблені різні моделі, що ґрунтуються на уявленнях про рідину як квазікристалічну структуру з ближнім порядком, який порушується на великій відстані внаслідок дифузійних рухів. У даній роботі аналіз експериментальних даних проводився у рамках моделі дифузії Оскотського - Іванова [5 - 7], в якій найбільш повно враховуються різноманітні дифузійні рухи молекул. В її основі лежать наступні уявлення. Молекула впродовж часу τ_0 (час осілого життя) коливається поблизу центра тимчасової рівноваги, який переміщується внаслідок неперервної дифузії. Після цього вона протягом часу τ_1 переміщується в інший центр рівноваги. При $\tau_0 \gg \tau_1$ закон розсіяння КПРН у формулі (1) згідно з цією моделлю записується у вигляді функції Лоренца [5 - 7]

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

з півшириною

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

Тут e^{-2w} – фактор Дебая - Валлера; D – повний коефіцієнт самодифузії.

У роботах [8 - 12] було запропоновано розділення повного коефіцієнта самодифузії на дві складові: одночастинкові D_F (френкелівську) і колективну (лагранжову), виходячи з ієрархії часових масштабів молекулярних рухів – швидких одночастинкових із характерним часом $t \approx 10^{-13}$ с і повільніших рухів з $t \approx 10^{-11}$ с, що мають місце відповідно при малих і великих часах спостереження за дифундуючою молекулою. Таким чином, повний коефіцієнт є сумою цих складових [12]

$$D = D_F + D_L, \quad (4)$$

де D_F і D_L – відповідно одночастинкова і колективна складова повного коефіцієнта самодифузії.

Для розрахунків параметрів дифузії D , D_F , D_L і τ_0 , як впливає із формул (2) і (3), спочатку необхідно визначити півширини квазіпружних спектрів залежно від Q^2 , тобто $\Delta E(Q^2)$. Для цього експериментальні спектри КПРН апроксимувалися методом найменших квадратів функцією Лоренца (2) з урахуванням функції роздільної здатності спектрометра. Отримані у такий спосіб експериментальні залежності розширення квазіпружної лінії $\Delta E = \Delta E(Q^2)$ апроксимувалися виразом (3) теж за допомогою методу найменших квадратів. При цьому D_L і τ_0 були підгончними параметрами. Докладно процедура розрахунків описана в роботі [13].

Експеримент

Дослідження спектрів КПРН проводилися на багатодетекторному нейтронному спектрометрі за часом прольоту, розміщеному на 1-му горизонтальному каналі дослідницького ядерного реактора ВВР-М ІЯД НАН України. Енергія падаючих на зразок нейтронів дорівнювала 13,2 меВ. Спектри розсіяних нейтронів вимірювалися в діапазоні 25,1 - 101,3° та реєструвалися системою багатомірного часового аналізу АІ-9216 [14]. Досліджуваний зразок знаходився у плоскому циліндричному контейнері діаметром 100 мм із дюралюмінієвими діафрагмами товщиною 0,5 мм. Для виключення внеску багатократного розсіяння нейтронів у спектри товщина зразка була вибрана рівною 0,9 мм. Контейнер із зразком розміщувався в термостаті, виготовленому на основі елементів Пельтьє. Точність термостатування становила $\pm 0,1$ °С. Концентрація розчину «важка вода - гліцерин» 0,046 мол. ч. Вибір цієї концентрації зумовлений тим, що саме при ній проявляються ефекти, згадані у вступній частині. Дослідження дифузійних процесів у даній системі проводилися в інтервалі температур (2 - 10) °С.

Результати досліджень та обговорення

Отже, у результаті проведених досліджень та розрахунків були одержані значення енергетичного розширення $\Delta E = \Delta E(Q^2)$, на основі яких отримано повний коефіцієнт самодифузії $D(T)$ молекул гліцерину та його складові – колективна $D_L(T)$ і одночастинкова $D_F(T)$, а також час осілого життя молекули в положенні рівноваги $\tau_0(T)$. Температурні залежності коефіцієнтів дифузії представлено на рис. 1, $\tau_0(T)$ на рис. 2. Із рис. 1 видно, що з пониженням температури від 10 до 2 °С повний коефіцієнт самодифузії $D(T)$ проходить через вузький мінімум при $T = 3$ °С.

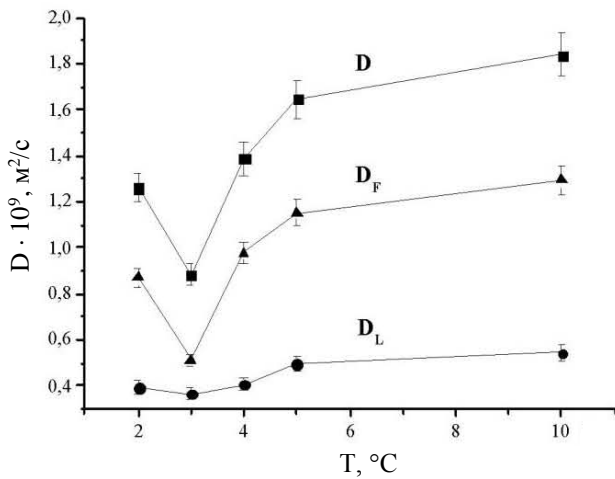


Рис. 1. Температурна залежність повного коефіцієнта самодифузії D та його внесків D_F і D_L розчину $D_2O - C_3H_5(OH)_3$ концентрації 0,046 мол. ч.

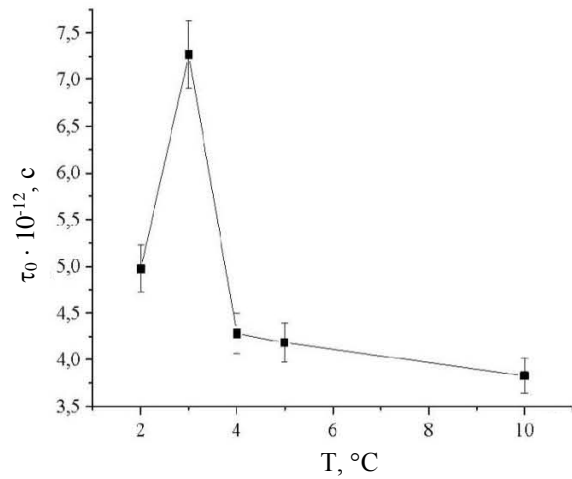


Рис. 2. Час осілого життя молекули у стані рівноваги розчину $D_2O - C_3H_5(OH)_3$ концентрації 0,046 мол. ч.

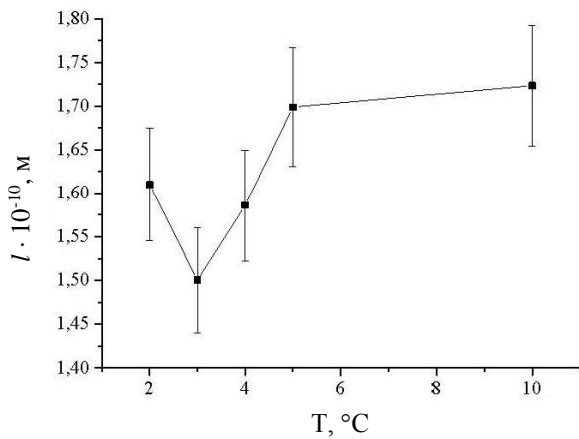


Рис. 3. Температурна залежність довжини стрибка l молекули в системі $D_2O - C_3H_5(OH)_3$ концентрації 0,046 мол. ч.

Аналогічний мінімум спостерігається при тій самій температурі також і в одночастинковій складовій $D_F(T)$ повного коефіцієнта. У колективній складовій $D_L(T)$ в інтервалі температур (2 - 5) °C виділяється широкий мінімум, проте значної меншої амплітуди. Таким чином, температурна поведінка повного коефіцієнта самодифузії більшою мірою визначається одночастинковою його складовою, а отже, активаційним механізмом дифузії молекул гліцерину. Значне зменшення коефіцієнта $D_F(T)$ при 3 °C указує на суттєве зменшення стрибкоподібних рухів молекул гліцерину при цій температурі. Це 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. 2) і одночасному зменшенню довжини стрибка молекули гліцерину, яка визначається як

$$l = \sqrt{6D_F \cdot \tau_0}. \quad (5)$$

Температурна залежність $l(T)$ показана на рис. 3.

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. Отже, з наближенням температури розчину «важка вода - гліцерин» із концентрацією 0,046 мол. ч. до 3 °C у ньому, очевидно, відбувається локальна структурна перебудова, що спричиняє виникнення комплексів (кластерів), в яких молекули гліцерину ефективніше зв'язують молекули води. Іншими словами, виходячи з концепції мікронеоднорідної структури системи «вода - гліцерин» [15] при даній температурі та концентрації, у ній відбувається інтенсивне кластероутворення і, таким чином, зростає кількість молекул гліцерину, задіяних у цьому процесі, що, як відзначалось вище, супроводжується пониженням інтенсивності одночастинкової дифузії та відповідно збільшенням часу осілого життя молекули гліцерину в коливному стані і також зменшенням довжини стрибка.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. М.Ф. Вукс. *Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах* (Ленинград: Изд-во Ленинград. унта, 1977) 318 с.
2. L. Van Hove. Correlation in space and time and Born approximation scattering in systems of interacting particles. *Phys. Rev.* 95(1) (1954) 249.

3. L. Van Hove. A remark on the time-dependent pair distribution. *Physika* 24 (1958) 404.
4. И.И. Гуревич, Л.В. Тарасов. *Физика нейтронов низких энергий* (Москва: Наука, 1965) 608 с.
5. В.С. Оскотский. К теории квазиупругого рассеяния холодных нейтронов в жидкости. *ФТТ* 5(4) (1963) 1082.
6. Г.К. Иванов. Неупругое и упругое рассеяние нейтронов молекулами. *ЖЭТФ* 50(3) (1966) 726.
7. Г.К. Иванов. О роли диффузионных процессов при рассеянии медленных нейтронов в жидкостях. *ЖЭТФ* 51(4) (1966) 1120.
8. Н.П. Маломуж, И.З. Фишер. Прямые вычисления коэффициента самодиффузии в жидком аргоне. *УФЖ* 14(5) (1974) 851.
9. С.А. Михайленко, В.В. Якуба. Вращательное движение, самодиффузия и ядерная магнитная релаксация в жидких смесях метан - криптон. *УФЖ* 24(5) (1979) 612.
10. С.А. Михайленко, В.В. Якуба. Самодиффузия и ядерная магнитная релаксация в жидких смесях CH_4 -Kr. *УФЖ* 26(5) (1981) 784.
11. С.А. Михайленко, В.В. Якуба. Самодиффузия и ядерная магнитная релаксация в жидком пропилене. *УФЖ* 27(5) (1982) 712.
12. Л.А. Булавин, Г.Н. Вербинская, В.Т. Кротенко. Одночастичный и коллективный вклады в коэффициент самодиффузии метилового спирта. *Физика жидкого состояния* 19 (1991) 40.
13. Л.А. Булавин, Т.В. Кармазина, В.В. Клепко, В.И. Слисенко. *Нейтронна спектроскопія конденсованих середовищ* (К.: Академперіодика, 2005) 635 с.
14. А.П. Войтер та ін. Багатоканальний аналізатор для нейтронного спектрометра за часом прольоту. *Ядерна фізика та енергетика* 11(1) (2010) 90.
15. V.Eu. Chechko et al. Clusterization and anomalies of fluctuations in water-alcohol solutions low concentrations. *Journal of Physical Studies* 7(2) (2003) 175.

А. А. Василькевич*, В. И. Слисенко

Институт ядерных исследований НАН Украины, Киев, Украина

*Ответственный автор: a.vas@i.ua

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДИНАМИКИ МОЛЕКУЛ РАСТВОРА «ТЯЖЕЛАЯ ВОДА - ГЛИЦЕРИН»

Методом квазиупругого рассеяния медленных нейтронов исследована динамика молекул раствора «тяжелая вода - глицерин» концентрации 0,046 мол. д. в интервале температур (2 - 10) °С. Обнаружены особенности в температурной зависимости полного коэффициента самодиффузии и его одночастичной составляющей: при 3 °С наблюдается глубокий минимум. При этом время оседлой жизни молекулы глицерина в колебательном состоянии существенно возрастает. Анализ показывает, что эти эффекты обусловлены ростом интенсивности процессов кластеризации при 3 °С.

Ключевые слова: квазиупругое рассеяние медленных нейтронов, коэффициент самодиффузии, одночастичная и коллективная составляющие коэффициента самодиффузии, длина прыжка молекулы.

O. A. Vasykivych*, V. I. Slisenko

Institute for Nuclear Research, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

*Corresponding author: a.vas@i.ua

TEMPERATURE FEATURES OF MOLECULES' DYNAMICS IN "HEAVY WATER - GLYCEROL" SOLUTION

By the method of quasi-elastic scattering of slow neutrons, the dynamics of molecules of the solution "heavy water - glycerol" with glycerol concentration of 0.046 molar fractions has been studied in the temperature range (2-10) °C. The features in the temperature dependence of total self-diffusion coefficient and its one-particle component are found: at 3 °C deep minimum is observed. In this case, the residence time of the molecule of glycerol in the vibrational state increases substantially. The analysis shows that these effects are due to increase in the intensity of the clustering processes at 3 °C.

Keywords: quasielastic scattering of slow neutrons, self-diffusion coefficient, single-particle and collective components of the coefficient of self-diffusion, molecule jump length.

REFERENCES

1. M.F. Vuks. *Scattering of Light in Gases, Liquids and Solutions* (Leningrad: Izdatelstvo Leningradskogo universiteta, 1977) 318 p. (Rus)
2. L. Van Hove. Correlation in space and time and Born approximation scattering in systems of interacting particles. *Phys. Rev.* 95(1) (1954) 249.

3. L. Van Hove. A remark on the time-dependent pair distribution. *Physika* 24 (1958)404.
4. I.I. Gurevich, L.V. Tarasov. *Physics of Low-Energy Neutrons* (Moskva: Nauka, 1965) 608 p. (Rus)
5. V.S. Oskotskij. To the theory of quasielastic scattering of cold neutrons in a liquid. *Fizika Tverdogo Tela* 5(4) (1963) 1082. (Rus)
6. G.K. Ivanov. Inelastic and elastic scattering of neutrons by molecules. *J. Exp. Theor. Phys. (USSR)* 50(3) (1966) 726. (Rus)
7. G.K. Ivanov. The role of diffusion processes in the scattering of slow neutrons in liquids. *J. Exp. Theor. Phys. (USSR)* 51(4) (1966) 1120. (Rus)
8. N.P. Malomuzh, I.Z. Fisher. Direct calculations of the self-diffusion coefficient in liquid argon. *Ukr. J. Phys.* 14(5) (1974) 851. (Rus)
9. S.A. Mikhajlenko, V.V. Yakuba. Rotational motion, self-diffusion and nuclear magnetic relaxation in liquid mixtures of methane-krypton. *Ukr. J. Phys.* 24(5) (1979) 612. (Rus)
10. S.A. Mikhajlenko, V.V. Yakuba. Self-diffusion and nuclear magnetic relaxation in liquid mixtures CH₄-Kr. *Ukr. J. Phys.* 26(5) (1981) 784. (Rus)
11. S.A. Mikhajlenko, V.V. Yakuba. Self-diffusion and nuclear magnetic relaxation in liquid propylene. *Ukr. J. Phys.* 27(5) (1982) 712. (Rus)
12. L.A. Bulavin, G.N. Verbinskaya, V.T. Krotenko. One-particle and collective contributions to the self-diffusion coefficient of methyl alcohol. *Fizika Zhidkogo Sostoyaniya* 19 (1991) 40. (Rus)
13. L.A. Bulavin, T.V. Karmazina, V.V. Klepko, V.I. Slisenko. *Neutron Spectroscopy of Condensed Environments* (Kyiv: Akadempriodyka, 2005) 635 p. (Ukr)
14. A.P. Voiter et al. Multichannel analyser for the neutron time-of-flight spectrometer. *Yaderna Fizyka ta Energetyka (Nucl. Phys. At. Energy)* 11(1) (2010) 90. (Ukr)
15. V.Eu. Chechko et al. Clusterization and anomalies of fluctuations in water-alcohol solutions low concentrations. *Journal of Physical Studies* 7(2) (2003) 175.

Надійшла 15.02.2018
Received 15.02.2018