

КВАЗІПРУЖНЕ РОЗСІЯННЯ ПОВІЛЬНИХ НЕЙТРОНІВ У ВОДНО-СПИРТОВИХ РОЗЧИНАХ

© 2010 Н. О. Атамась¹, Л. А. Булавін¹, О. А. Василькевич², Г. М. Вербінська¹,
В. В. Кротенко², В. І. Слісенко²

¹ Фізичний факультет Київського національного університету імені Тараса Шевченка, Київ

² Інститут ядерних досліджень НАН України, Київ

Методом квазіпружного розсіяння повільних нейтронів проведено дослідження динаміки молекул розчинів “вода – пропиловий спирт” різної концентрації при температурі 281 К. Одержано значення ефективного коефіцієнта самодифузії молекул указаних розчинів. На основі ієрархії часових масштабів проведено розділення коефіцієнтів самодифузії на одночастинковий і колективний внески, розраховано час осілого життя молекул у положенні рівноваги. Виявлено особливості концентраційної залежності коефіцієнта самодифузії та його одночастинкового внеску: наявність двох мінімумів в областях концентрацій (0,04 ÷ 0,05) м.д. і (0,18 ÷ 0,22) м.д. спирту та монотонне зростання коефіцієнта самодифузії при концентраціях, більших за 0,4 м.д. спирту. Показано, що виділені області концентрації відповідають певним локальним структурам дослідженого розчину.

Ключові слова: коефіцієнт самодифузії, час осілого життя, одночастинковий і колективний внески, квазіпружне розсіяння нейтронів.

Вода займає особливе місце в природі. Про значення цієї хімічної сполуки кисню з воднем чудово сказав В. І. Вернадський: “Вода стоїть окремо в історії нашої планети. Немає природного тіла, яке могло б зрівнятися з нею за впливом на хід основних геологічних процесів. Немає земної речовини – мінералу, гірської породи, живого тіла, до якого б вона не входила. Вся земна речовина... нею проникнута і охоплена”. Властивості води обумовлюють особливості живої та неживої матерії Землі. Вода утворює велику кількість природних, біологічних та виробничих розчинів, властивості яких потребують подальшого вивчення. Дослідженню структурних і динамічних властивостей одного з таких розчинів – вода і пропиловий спирт – присвячена дана експериментальна робота.

Теорія кристалоподібної будови рідин припускає, що молекули коливаються навколо своїх положень рівноваги, але ці положення не фіксовані. У результаті флуктуацій біля деякої молекули з’являється вільне місце (вакансія), куди ця молекула перестрибує. Таким чином, при статичному розгляді розташування молекул у рідині переважає ближній порядок, але кожна дана упорядкована область нестабільна. Молекули рідини утворюють послідовний ряд неупорядкованих конфігурацій і певну кількість упорядкованих областей (кластерів), і вони постійно обмінюються молекулами. Частота цього обміну визначає коефіцієнт самодифузії в рідині. Тому експериментально вимірюючи коефіцієнти самодифузії, можна судити про міру квазікристалічності рідини та встановити співвідношення між колективними та індивідуальними рухами молекул шляхом розділення коефіцієнта самодифузії на колективний та одночастинковий внески.

Методом квазіпружного розсіяння повільних нейтронів одержано значення коефіцієнтів самодифузії молекул води та пропилового спирту, а також ефективні коефіцієнти самодифузії указаних водно-спиртових розчинів різної концентрації при температурі 281 К. На основі ієрархії часових масштабів нейтронного експерименту проведено розділення коефіцієнта самодифузії на колективний та одночастинковий внески в усьому діапазоні досліджених концентрацій.

Теорія методу

Метод квазіпружного розсіяння повільних нейтронів має ряд специфічних особливостей при дослідженні динаміки рідин, до складу яких входить водень. Перша особливість пов’язана з дуже малим значенням когерентної амплітуди розсіяння нейтронів на протонах, що обумовлює некогерентний характер розсіяння нейтронів на водневмісних рідинах. Друга особливість проявляється в аномально великому перерізі розсіяння повільних нейтронів на протонах - близько 80 б у зв’язаному стані, що приблизно в 10 - 20 разів більше перерізів розсіяння на інших атомах. Це приводить до того, що при розсіянні на молекулах, що містять водень, нейтрони “відчують” головним чином рухи протонів і тому дають відомості про динаміку рідини лише в тій мірі, в якій ця динаміка відображується в рухах протонів. Саме тому вода й спирти є дуже зручними рідинами для дослідження динаміки молекул нейтронним методом.

Некогерентну складову двічі диференціального перерізу розсіяння повільних нейтронів на системі з N атомів можна представити у вигляді [1]

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} \right)_{\text{HK}} = N \left(\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2 \right) \frac{\vec{k}}{\hbar \vec{k}_0} S_{\text{HK}}(\vec{Q}, \varepsilon), \quad (1)$$

де b - амплітуда розсіяння нейтронів; $\varepsilon = \hbar\omega$ - зміна енергії нейтрона при розсіянні; \vec{k}_0, \vec{k} - хвильовий вектор падаючого та розсіяного нейтрона; $\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}_0$ - переданий хвильовий вектор; $S_{\text{HK}}(\vec{Q}, \varepsilon)$ - закон некогерентного розсіяння. Експериментальні дані аналізувались в рамках певних моделей дифузії для некогерентного закону розсіяння [2].

1. Модель неперервної дифузії. Згідно з цією моделлю молекула коливається в оточенні своїх сусідів, а саме оточення плавно переміщується в просторі. Для некогерентного закону розсіяння $S_{\text{HK}}(\vec{Q}, \omega)$ одержано вираз

$$S_{\text{HK}}(\vec{Q}, \omega) = \frac{D Q^2}{\pi (\omega^2 + D Q^2)}, \quad (2)$$

який при фіксованому \vec{Q} має вигляд функції Лоренца з напівшириною

$$\Delta E = 2\hbar Q^2 D, \quad (3)$$

де D - коефіцієнт самодифузії.

2. Модель дифузії стрибком Сінгві - Селандера. У цій моделі передбачається, що молекула протягом деякого часу τ_0 коливається в оточенні своїх сусідів, потім стрибком переходить зовсім у нове оточення і продовжує там коливатись до нового стрибка. При чому час стрибка молекули τ_1 набагато менше часу її осілого життя τ_0 . Закон некогерентного квазіпружного розсіяння записується у вигляді

$$S_{\text{HK}}(\vec{Q}, \omega) = \frac{P(\vec{Q}) \cdot \exp\{-2W\}}{\pi \left(\omega^2 + [P(\vec{Q})]^2 \right)}, \quad (4)$$

де $\exp\{-2W\}$ - фактор Дебая - Валлера для коливного руху молекул навколо свого положення рівноваги, пов'язаний з середньоквадратичним зміщенням $\langle u^2 \rangle$ від положення рівноваги виразом $2W = \frac{1}{6} Q^2 \langle u^2 \rangle$. При цьому уширення квазіпружного піка некогерентного розсіяння повільних нейтронів, яке задається функцією Лоренца, має вигляд

$$\Delta E = 2\hbar P(\vec{Q}) = \frac{2\hbar}{\tau_0} \left[1 - \frac{\exp\{-2W\}}{1 + D Q^2 \tau_0} \right], \quad (5)$$

де τ_0 - час осілого життя молекули в положенні рівноваги.

3. Модель Оскотського - Іванова. Крім стрибків молекули з одного центра коливань в інший у даній моделі враховано неперервну дифузію центрів коливань, D^* - коефіцієнт дифузії центра коливань.

$$P(Q) = \frac{1}{\tau_0} \left[1 + D^* Q^2 \tau_0 - \frac{\exp\{-2W\}}{1 + D Q^2 \tau_0} \right]. \quad (6)$$

У нейтронному експерименті можна виділити дві області енергій розсіяних нейтронів: область $|\Delta E| \leq 10^{-3}$ еВ, де проявляються властивості повільних дифузійних рухів молекул, і область $|\Delta E| \geq 0,01$ еВ, де проявляються швидкі рухи атомів чи молекул. Згідно з цим виділяються два внески в коефіцієнт самодифузії: колективний ("лагранжев") і одночастковий ("френкелівський"), які формуються відповідно на великих і малих часах спостереження за дифундуючою молекулою. Повний коефіцієнт самодифузії подається у вигляді суми цих внесків

$$D = D_L + D_F. \quad (7)$$

Час спостереження за молекулою в нейтронному експерименті

$$t_{\text{сп}} = \frac{1}{6DQ^2}. \quad (8)$$

Для великих значень Q час спостереження за дифундуючою молекулою малий ($t_{\text{сп}} \sim 10^{-12}$ с) і спостерігаються, в основному, швидкі одночасткові рухи. При зменшенні Q час спостереження за молекулою збільшується і нейтрон "відчуває" більш повільні колективні рухи молекул ($t_{\text{сп}} < 10^{-11}$ с).

Виходячи з ієрархії часових масштабів, уширення квазіпружного піка може бути подано у вигляді

$$\Delta E = \Delta E_K + \Delta E_o, \quad (9)$$

де ΔE_K , ΔE_o - колективний та одночастковий внески в уширення квазіпружного піка відповідно. Тоді уширення квазіпружного піка, що спостерігається в експерименті, можна описати формулою Булавина - Оскотського - Іванова

$$\Delta E = 2\hbar D_L Q^2 + \frac{2\hbar}{\tau_0} \left[1 - \frac{\exp\{-2W\}}{1 + Q^2 (D - D_L) \tau_0} \right], \quad (10)$$

де D_L, D_F – колективний та одночастковий внески в коефіцієнт самодифузії; τ_0 – час осілого життя молекули в положенні рівноваги.

Для визначення параметрів D, D_L, τ_0 експериментальні залежності уширення квазіпружного піка від квадрата переданого хвильового вектора $\Delta E = \Delta E(Q^2)$ апроксимувались теоретичною кривою (10).

Таким чином, за допомогою методу некогерентного квазіпружного розсіяння повільних нейтронів, базуючись на ієрархії часових масштабів молекулярних рухів, можна провести розділення коефіцієнта самодифузії на одночастковий і колективний внески, що дає змогу не тільки якісно намалювати картину самодифузії молекул, але й кількісно оцінити співвідношення індивідуальних і колективних рухів у рідинах.

Експеримент

Вимірювання розсіяння повільних нейтронів у розчинах електролітів проводились на багатодетекторному нейтронному спектрометрі за часом прольоту на атомному реакторі ВВР-М в Інституті ядерних досліджень НАН України. В експерименті використовувався монохроматичний пучок нейтронів з енергією $E_0 = 13,26$ МеВ. Енергетичне розділення спектрометра становило 0,66 МеВ. Спектр нейтронів, розсіяних зразком у

діапазоні кутів від $9,5$ до $101,3^\circ$, аналізувався на багатоканальному часовому аналізаторі АІ-4096. Досліджувані розчини знаходились у плоскому контейнері розміром 140×60 мм² з вікнами для проходження нейтронів з титанової фольги товщиною 0,07 мм. Товщина шару дослідженого електроліту становила ~ 1 мм, що дозволило знехтувати вкладом багатократного розсіяння при інтерпретації даних експерименту. На рис. 1 представлено спектри квазіпружного розсіяння повільних нейтронів у розчині “вода – пропилловий спирт” для концентрації 0,05 м.д. для різних кутів розсіяння.

Було досліджено розсіяння нейтронів у розчинах “вода – пропиловий спирт” у широкому діапазоні концентрацій при температурі 281 К. Отримані спектри квазіпружного розсіяння нейтронів з урахуванням роздільної здатності спектрометра апроксимувались функцією Лоренца

$$S(\vec{Q}, \varepsilon) = \frac{\exp(-2W) 2\hbar \Delta E(\vec{Q})}{\pi (\varepsilon^2 + \Delta E(\vec{Q})^2)}, \quad (11)$$

у результаті чого нами одержано енергетичні уширення квазіпружного піка ΔE для кожного кута розсіяння, тобто для кожного Q^2 (рис. 2). Докладно процедуру розрахунків викладено в роботі [3].

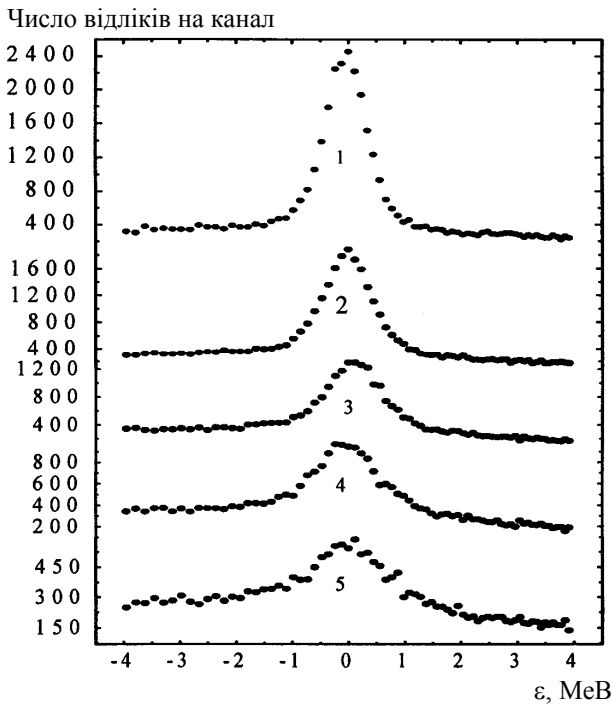


Рис. 1. Спектри квазіпружного розсіяння повільних нейтронів у розчині $H_2O - C_3H_7OH$ концентрації 0,05 м.д. для кутів розсіяння θ : 1 – $\theta = 25,1^\circ$; 2 – $\theta = 40,5^\circ$; 3 – $\theta = 55,7^\circ$; 4 – $\theta = 70,9^\circ$; 5 – $\theta = 86,1^\circ$.

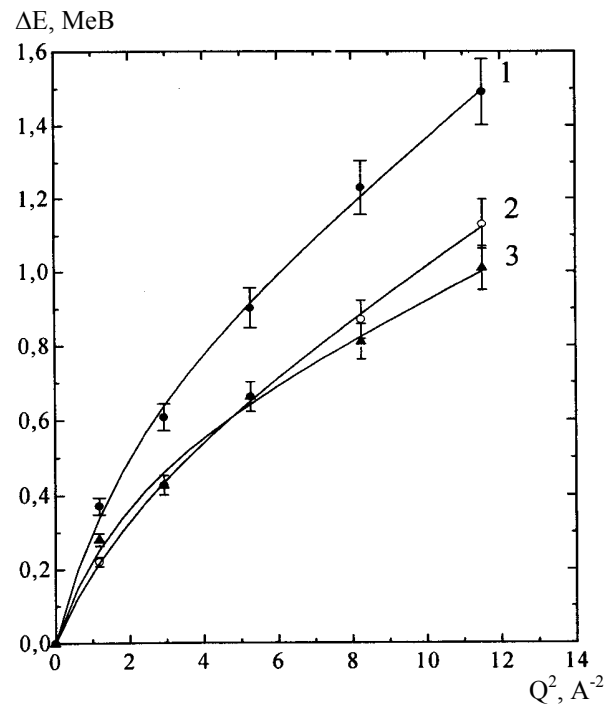


Рис. 2. Енергетичне уширення квазіпружних піків залежно від Q^2 системи $H_2O - C_3H_7OH$ для концентрацій (м. д.): 1 – 0,01; 2 – 0,05; 3 – 0,08.

Експериментальні залежності $\Delta E = \Delta E(Q^2)$ методом найменших квадратів апроксимувались теоретичною формулою (10), що дало змогу одержати значення коефіцієнта самодифузії D , колективного внеску D_k і часу осілого життя τ_o . Для уточнення результату апроксимації повний коефіцієнт самодифузії молекул D визначався спочатку з нахилу лінійної частини залежності $\Delta E = \Delta E(Q^2)$ при малих значеннях Q^2 .

Результати досліджень та їхнє обговорення

За описаною вище методикою було проведено виділення колективних та одночастинкових внесків у коефіцієнт самодифузії молекул розчинів “вода – пропилловий спирт” у широкому діапазоні концентрацій (рис. 3).

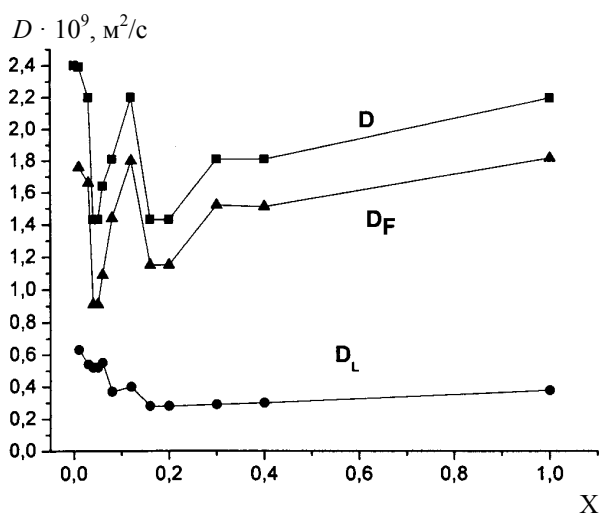


Рис. 3. Концентраційна залежність ефективного коефіцієнта самодифузії D молекул розчину “вода – пропиловий спирт”, його колективного D_L та одночастинкового D_F внесків. X - концентрація (м.д.) пропилового спирту у водному розчині.

Як видно з рис. 3, концентраційна залежність ефективного коефіцієнта самодифузії D молекул розчину “вода – пропиловий спирт” та його одночастинкової складової D_F мають два мінімуми, відповідно при концентраціях спирту $x = (0,04 \div 0,05)$ м.д. та $x = (0,18 \div 0,22)$ м.д., що свідчить про значне сповільнення дифузійних рухів та зменшення одночастинкового внеску за указаних концентрацій. Мінімум при більшій концентрації спирту має більшу ширину.

Як було зазначено вище, переріз розсіяння повільних нейтронів на атомах водню приблизно в 20 разів більше перерізів розсіяння на інших атомах. Тому при концентрації 0,04 м.д. пропилового спирту у воді, де співвідношення протонів у молекулах спирту та молекулах води дорівнює 1 : 6, нейтрони відображують, головним чином, динаміку молекул води у розчині. При концентрації 0,2 м.д. спирту, де кількість протонів у молекулах спирту та води є однаковою, внесок в уширення квазіпружного піка від дифузійних рухів молекул спирту і води майже однаковий. При концентраціях, вищих за 0,4 м.д. пропилового спирту, значною мірою проявляється динаміка молекул пропилового спирту.

В області концентрацій спирту $x = (0,18 \div 0,22)$ м.д. колективна складова D_L у коефіцієнт самодифузії досягає мінімального значення, після чого монотонно зростає. Монотонне зростання повного коефіцієнта самодифузії та його складових характерне при концентраціях, більших за 0,4 м.д. спирту.

Суттєве сповільнення дифузійних рухів та збільшення часу осілого життя в області вказаних концентрацій (див. рис. 3) пов'язано, на нашу думку, з утворенням стійких водно-спиртових комплексів.

Молекули води, утворюючи квазікристалічну льодоподібну структуру, беруть участь у коливальному й обертовому русі. Стану рівноваги відповідає мінімум потенціальної енергії молекули води. Коли енергія коливального руху досягає значення, достатнього для подолання потенціального бар'єра, що розділяє сусідні положення рівноваги, молекула стрибкоподібно переміщується в інше положення рівноваги. Такі стрибкоподібні рухи відображуються на значеннях коефіцієнта самодифузії та середнього часу осілого життя молекул у положенні рівноваги, які ми визначаємо з нейтронного експерименту.

Поява молекул спирту в розчині приводить до зміни енергії активації трансляційного руху молекул води поблизу молекул спирту. Час перебування молекул води в такому оточенні зменшується порівняно з відповідною величиною у воді, що приводить до зменшення коефіцієнта самодифузії молекул води при додаванні молекул спирту. Як видно з рис. 3, коефіцієнт самодифузії молекул у водно-спиртовому розчині за будь-якої концентрації нижче, ніж коефіцієнт самодифузії молекул чистої води.

Зростання енергії активації ускладнює стрибкоподібне переміщення молекул води, і число стрибків у розчині значно менше порівняно з водою. Саме це відбувається в області концентрацій спирту $x = (0,04 \div 0,05)$ м.д. та $x = (0,18 \div 0,22)$ м.д., де спостерігаються мінімуми на концентраційній залежності коефіцієнта самодифузії. Це означає, що молекули спирту за даних концентрацій ефективно зв'язують молекули води, створюючи гідратні комплекси, що змен-

шує їхню рухливість. Таке значне зменшення коефіцієнта самодифузії та збільшення часу осілого життя вказує на локальну структурну перебудову розчинів при вказаних концентраціях, а ширина максимумів - на структурні особливості утворених водно-спиртових комплексів для двох наведених концентрацій.

Порівняння результатів нейтронного експерименту з проведеними методом Монте-Карло розрахунками структури розчинів "вода – пропиловий спирт" [4, 5] дає змогу виділити декілька областей концентрацій водно-спиртових розчинів з характерною для кожної області локальною структурою.

Концентрація пропанолу у водному розчині	Характерна локальна структура розчину
$X < 0,04$ м.д.	Уведення молекул пропанолу у воду в межах цієї області концентрацій не призводить до розриву сітки водневих зв'язків, яка утворена молекулами води. Навколо молекули пропанолу знаходиться (7÷8) молекул води, а взаємодія між молекулами спирту на великих відстанях майже відсутня. Кластери води складаються з шести молекул води. При цьому коефіцієнт самодифузії молекул води у спиртовому розчині близький до коефіцієнта самодифузії чистої води.
$X \sim (0,04 \div 0,1)$ м.д.	У межах цієї області концентрацій відбувається перебудова водних кластерів та зменшення числа молекул у них до п'яти. Утворення комплексів з молекул води і спирту призводить до значного сповільнення дифузійних рухів та збільшення часу осілого життя молекул у положенні рівноваги.
$X \sim (0,1 \div 0,25)$ м.д.	В області концентрацій $X \sim (0,1 \div 0,18)$ м.д. відбувається подальша перебудова водних кластерів та зменшення числа молекул, що їх утворюють, до чотирьох. За рахунок цього утворюються системи, що складаються з двох молекул води та, як мінімум, однієї молекули пропанолу. При досягненні концентрації $X \sim (0,18 \div 0,22)$ м.д. за рахунок гідрофобної взаємодії молекул пропанолу між собою та взаємодії між молекулами води та пропанолу відбувається формування кластерів з шести молекул пропанолу, оточених (18 - 20) молекулами води.
$X \sim (0,25 \div 0,4)$ м.д.	Відбувається формування структури кластерів з молекул пропанолу, які в околі концентрацій, більших за $X \sim 0,3$ м.д., складаються з п'яти молекул пропанолу, що оточені вісьма молекулами води. Кластери з молекул пропанолу нагадують за будовою міцели, усередині яких знаходяться гідроксильні, а зовні алкільні групи молекул пропилового спирту.
$X > 0,4$ м.д.	У наведеній області концентрації спостерігається монотонне зростання коефіцієнта самодифузії і його складових та монотонне зменшення часу осілого життя з ростом концентрації спирту у воді. Зростання колективного внеску в коефіцієнт самодифузії свідчить про наявність у розчинах центрів коливань, оточених гідратними оболонками. Центрами коливань можуть слугувати міцелоподібні комплекси з молекул спирту, що оточені первинною і вторинною гідратними оболонками. У той же час зростання одночастинкової складової в коефіцієнт самодифузії з ростом концентрації спирту в розчині вказує на наявність у розчинах вільних молекул води або тимчасово звільнених молекул води, що з'являються під час їхнього переходу з однієї гідратної оболонки до іншої.

Таким чином, методом квазіпружного розсіяння повільних нейтронів проведено дослідження динаміки молекул у системі "вода – пропиловий спирт" різної концентрації. Виявлені мінімуми на концентраційних залежностях коефіцієнта самодифузії D і його одночастинкової складової D_F при концентраціях $x = (0,04 \div 0,05)$ м.д. та $x = (0,18 \div 0,22)$ м.д. спирту вказують на структурні перебудови у розчині в межах зазначених

концентрацій. Існування виділених областей концентрацій у системі "вода – пропиловий спирт" підтверджують теоретичні розрахунки структури розчинів, проведені методом Монте-Карло. Аналіз одержаних експериментальних результатів та теоретичних розрахунків дає змогу стверджувати існування в указаних рідинних системах певних областей концентрацій з характерною для кожної області локальною структурою.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Гуревич И., Тарасов Л. В. Физика нейтронов низких энергий. - М.: Наука, 1965. - 608 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. Булавин Л.А., Вербинська Г.М., Вишневецький І.М. Квазіпружне розсіяння повільних нейтронів в рідинах: Навч. посібн. - Полтава: "АСМІ", 2004.
4. Atamas N.A., Atamas A.A., Bulavin L.A. Monte Carlo calculations of energetic and structural properties of aqueous ethanol solutions // Russian J. Phys. Chem. - 2004. - Vol. 78 (6). - P. 1080 - 1085.
5. Atamas N.A. The Investigations of Water-ethanol Mixture by Monte Carlo Method // World Academy of Science, Engineering and Technology. - 2009. - Vol. 55. - P. 2070 - 3724.

**КВАЗУПРУГОЕ РАССЕЙНИЕ МЕДЛЕННЫХ НЕЙТРОНОВ
В ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ**

**Н. А. Атамась, Л. А. Булавин, А. А. Василькевич, Г. Н. Вербинская,
В. В. Кротенко, В. И. Слисенко**

Методом квазиупругого рассеяния медленных нейтронов проведено исследование динамики молекул растворов «вода – пропиловый спирт» различных концентраций при температуре 281 К. Получены значения эффективного коэффициента самодиффузии молекул указанных растворов. На основе иерархии временных масштабов проведено разделение коэффициента самодиффузии на одночастичный и коллективный вклады, определено время оседлой жизни молекул в положении равновесия. Обнаружены особенности концентрационной зависимости эффективного коэффициента самодиффузии и его одночастичного вклада, а именно: существование двух минимумов в областях концентрации (0,04 ÷ 0,05) м.д. и (0,18 ÷ 0,22) м.д. спирта и монотонное увеличение коэффициента диффузии при концентрациях спирта, больших, чем 0,4 м.д. Показано, что выделенные области концентрации соответствуют определенным локальным структурам исследуемого раствора.

Ключевые слова: коэффициент самодиффузии, время оседлой жизни, одночастичный и коллективный вклады, квазиупругое рассеяние нейтронов.

**QUASIELASTIC SCATTERING OF SLOW-NEUTRON
IN WATER-ALCOHOL SOLUTIONS**

N. O. Atamas, L. A. Bulavin, O. A. Vasilkevich, G. M. Verbinskaya, V. V. Krotenko, V. I. Slisenko

Research of molecules dynamics of solutions “water - propyl alcohol” of different concentration at the temperature 281 K is conducted by the method of slow-neutron quasi-elastic scattering. There were experimentally exposed the feature of effective self-diffusion coefficient of molecules of the indicated solutions. Based on the time- scale hierarchy the division of self-diffusion coefficient to one-particle and collective contributions was conducted, and the time of the molecules settled life in position of equilibrium was calculated. There were also exposed the feature of self-diffusion concentration dependence of coefficient of self-diffusion and his self-part contribution, namely: presence of two minimums is in the areas of concentrations (0,04 ÷ 0,05) of mass fraction and (0,18 ÷ 0,22) m.c. of the alcohol and continuous character of diffusion at concentrations higher then 0,4 m.c. of the alcohol. It is shown that the indicated concentration areas correspond the certain local structures of investigational solution.

Keywords: self-diffusion coefficient, the settle life time, one-particle and collective contributions, quasi-elastic scattering of neutron.

Надійшла до редакції 20.05.10,
після доопрацювання - 12.07.10.