

КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМ. ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

УДК 532.536

ВЕРБІНСЬКА Галина Миколаївна

*ДОСЛІДЖЕННЯ САМОДИФУЗІЇ В РОЗЧИНАХ
ЕЛЕКТРОЛІТІВ МЕТОДОМ КВАЗІПРУЖНОГО
РОЗСІЯННЯ ПОВІЛЬНИХ НЕЙТРОНІВ*

Спеціальність 01.04.14

Теплофізика і молекулярна фізика

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ – 1995



Робота виконана в Київському університеті ім. Тараса Шевченка

Науковий керівник:доктор фізико-математичних наук,
професор Булавін Л.А.Офіційні опоненти:доктор фізико-математичних наук,
професор Головка М.Ф.
кандидат хімічних наук Клепка В.В.Провідна установа –Одеський державний університет
ім.І.Мечнікова.

Захист дисертації відбудеться "13" червня 1995 р. о 14 год. на засіданні спеціалізованої ради Д 068.1822 по захисту дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук при Київському університеті ім. Тараса Шевченка за адресою: 252022, Київ-22, МСП, проспект Глушкова, 6, фізичний факультет, ауд. 500.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Київського університету ім. Тараса Шевченка.

Автореферат розісланий "11" травня 1995 р.

Вчений секретар спеціалізованої ради
доктор фізико-математичних наук

Поперенко Л.В.



Актуальність проблеми. Вивчення природи розчинів і рідкого стану речовини викликає великий інтерес в теоретичному і практичному відношенні. Особлива увага останнім часом приділяється дослідженню води і водних розчинів електролітів, що обумовлено як загальнонауковим значенням таких досліджень, так і практичною необхідністю знання властивостей і структури такого типу рідин. Науковий інтерес до розчинів електролітів полягає в наступному. В технології різноманітних виробництв, біохімічних реакціях і в багатьох інших явищах, з якими приходиться зустрічатись в практичній діяльності, розчини відіграють величезну роль, оскільки більшість хімічних процесів протікає безпосередньо у водних розчинах. З другого боку, знання мікроструктури цього типу рідин важливо для розвитку загальної теорії рідкого стану. А вивчення кінетичних характеристик розчинів необхідно для більш глибокого розуміння явища сольватації – зміни структури розчинника. Одною з таких характеристик є самодифузія молекул розчинника у розчинах електролітів, дослідженню якої і присвячена ця робота.

До існування нейтронних методів самодифузії не піддавалась прямому експериментальному дослідженню, оскільки неможливо було відрізнити даний атом чи молекулу від інших, залишаючи їх властивості незмінними і слідкуючи в точності за їх переміщеннями. Спостереження самодифузії ставало можливим, якщо замістити невелику частинку атомів рідини ізотопами, що використовувалось у методі мічених атомів. Але в цьому випадку не виключна можливість, що вимірний коефіцієнт самодифузії залежить від атомного числа міченого атома. Використання метода ЯМР для дослідження самодифузії обмежено вибором ядер, на яких спостерігається резонанс. Нейтронний метод дослідження самодифузії, який не приводить до зміни енергетичних і геометричних умов руху молекул, дозволяє безпосередньо спостерігати за тепловим рухом частинок в речовині і є унікальним інструментом дослідження динаміки атомів в рідинах.

Крім того, завдяки суттєвому зменшенню, порівнянно з ЯМР, часу спостереження за молекулами ($10^{-10} \div 10^{-13}$ с) повільні нейтрони значно більш чутливі до динаміки молекул рідини. Саме тому метод квазіпружного розсіяння повільних нейтронів був використаний нами для отримання додаткової

інформації про процеси самодифузії в рідинах, яку не можливо одержати іншими існуючими методами.

Представляє також інтерес перевірка сучасних теоретичних уявлень про існування індивідуальних і колективних внесків в коефіцієнт самодифузії молекул. В даній роботі за допомогою методу квазіпружного розсіяння повільних нейтронів одержано експериментальне підтвердження справедливості цих теоретичних припущень. Показано, що нейтронний експеримент дає можливість не тільки якісно намалювати картину руху молекул, але й кількісно оцінити співвідношення індивідуальних і колективних рухів молекул в рідинах.

Мета роботи. За допомогою методу квазіпружного розсіяння повільних нейтронів (КРПН) провести дослідження самодифузії молекул розчинника та іонів у водних і спиртових розчинах електролітів. Виявити залежність одержаних коефіцієнтів самодифузії від складу і концентрації розчинів електролітів.

Експериментально перевірити справедливості теоретичних припущень про існування двох внесків в коефіцієнт самодифузії рідин і кількісно оцінити відносну роль колективного та індивідуального рухів у загальній картині теплового руху молекул.

Наукова новизна досліджень. Різні методи досліджень самодифузії мають різну чутливість до характеру теплового руху молекул в рідинах і значною мірою взаємно доповнюють один одного. Вперше за допомогою КРПН проведені систематичні дослідження впливу розчинених іонів на трансляційний рух молекул розчинника та іонів у розчинах електролітів. Особлива увага приділена вивченню рухів молекул в рідинах і розчинах на малих часах спостереження ($10^{-10} \div 10^{-13}$ с), які недоступні іншим методам.

Вперше на основі експериментальних залежностей розширення квазіпружного піка ΔE від квадрата переданого хвильового вектора Q^2 проведено розділення коефіцієнта самодифузії на колективний і одночастковий внески. Показано, що тепловий рух частинок в рідинах складається з колективних та індивідуальних рухів, часовий масштаб яких різний; перевага того чи іншого механізму руху визначається характером взаємодії між молекулами і структурою рідини.

Науково-практичне значення роботи. Значення одержаних нових результатів по самодифузії молекул у розчинах електролітів визначається як загальнонауковим інтересом до таких досліджень для

більш правильного розуміння кінетичних процесів, так і необхідністю отримання для практичного використання відомостей про коефіцієнти переносу в рідинах і їх розчинах. Результати проведеного експерименту мають велике значення для вирішення практичних питань з молекулярної фізики і теплофізики, фізичної хімії і біофізики, служать для більш глибокого розуміння фізичних процесів, які відбуваються при тепловому русі у розчинах: Одержані нові відомості про характер самодифузії у розчинах електролітів розширюють і поглиблюють уявлення про термодинаміку процесу іонної сольватації і дають матеріал для подальшого розвитку теорії розчинів.

Проведені дослідження з використанням методу КРПН мають не менш важливе значення і для розвитку нового перспективного напрямку в молекулярній фізиці – нейтронна спектроскопія рідин.

На захист виносяться такі основні положення:

1. Результати нейтронних досліджень самодифузії молекул розчинника та іонів у розчинах електролітів.
2. Загальні закономірності зміни коефіцієнту самодифузії молекул розчинника в різних розчинах електролітів під впливом розчиненого іона.
3. Показано, що при дослідженні самодифузії води у водних розчинах електролітів при часах спостереження за молекулою $t_{сп} > 10^{-10}$ с справедлива модель неперервної дифузії, а для $t_{сп} < 10^{-10}$ с необхідно враховувати активаційний механізм дифузії (модель Оскотського-Іванова). Самодифузія іонів в указаних розчинах описується моделлю неперервної дифузії у всьому діапазоні переданого хвильового вектора.
4. Методика розділення коефіцієнта самодифузії на колективний і одночастковий внески, заснована на ієрархії часових масштабів молекулярних рухів.
5. Відносна роль колективного і одночасткового внесків в коефіцієнт самодифузії визначається природою дослідженої рідини. Для водних і спиртових розчинів електролітів доля колективного внеску зростає із збільшенням зарядності іонів та залежить від концентрації електроліта.

Апробація роботи і публікації. Основні результати досліджень по темі дисертації висвітлені у доповідях: на VIII

Всесоюзному симпозиумі по міжмолекулярній взаємодії і конформаціям молекул (Новосібірск, 1990), на X Міжнародній конференції відділу конденсованої матерії Європейського фізичного товариства (Португалія, Ліссабон, 1990), IX теплофізичній конференції країн СНГ (Махачкала, 1992), на Міжнародній конференції "Структурно-динамічні процеси в неупорядкованих середовищах" (Самарканд, 1992), на I Українській конференції "Структура і фізичні властивості неупорядкованих систем" (Львів, 1993), на XII Міжнародному семінарі по міжмолекулярній взаємодії і конформації молекул (Харків, 1994).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 5 робіт і 5 тезів доповідей.

Об'єм і структура дисертації. Дисертація викладена на 153 сторінках машинописного тексту, містить 34 малюнки і 20 таблиць. Бібліографія містить 100 найменувань.

Дисертація складається з вступу, 4 розділів, висновків, списку літератури і додатка, який містить таблиці з первинними експериментальними даними.

КОРОТКИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дослідження, сформульовані мета роботи і винесені на захист положення, їх наукова новизна і практичне значення.

У першому розділі представлений огляд теоретичних і експериментальних досліджень кінетичних властивостей води та водних розчинів. Обговорюються сучасні уявлення про структуру і динаміку води, розглядаються питання впливу розчинених у воді іонів на структурні та динамічні властивості розчинника. В зв'язку з цим в центрі уваги поставлені питання сольватації, оскільки саме цей тип взаємодії між іонами і молекулами розчинника завжди має місце в розчині і в значній мірі визначає їх термодинамічні властивості. Далі у першому розділі дана загальна характеристика процесу самодифузії в рідинах і розглянуті особливості механізму самодифузії молекул води у водних розчинах електролітів.

У другому розділі описані експериментальна техніка і методика проведених вимірів; викладені основи методу квазіпружного розсіяння повільних нейтронів; розглянуто динамічні моделі

самодифузії, що використовувались при аналізі її інтерпритації одержаних результатів.

Вимірювання розсіяння повільних нейтронів у розчинах електролітів проводились на багатодетекторному нейтронному спектрометрі за часом прольоту на атомному реакторі ВВР-М в Інституті ядерних досліджень АН України. В експерименті використовувався монохроматичний пучок нейтронів з енергією $E_0 = 13.26$ меВ. Енергетичне розділення спектрометра, яке визначалось напівшириною піка пружного розсіяння на ванадії, становило 0.66 меВ. Нейтрони, розсіянні зразком під різними кутами, реєструвалися системою з восьми детекторів, розміщених у вертикальній площині по колу з радіусом $R=2.82$ м, в центрі якого знаходився зразок. Енергетичні спектри розсіяних нейтронів вимірювались методом за часом прольоту одночасно під декількома кутами в діапазоні $9^\circ - 117^\circ$, що відповідає передачі імпульса нейтрона $0.3 \text{ \AA}^{-1} \leq Q \leq 3.4 \text{ \AA}^{-1}$. Спектр нейтронів 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 слоя дослідженого електроліта складала ~1мм. Доля нейтронів, розсіяних зразком, не перевищувала 20 % від загального їх числа, що дозволило знехтувати внеском багатократного розсіяння при інтерпритації даних експеримента.

В теорії розсіяння повільних нейтронів в рідинах показано, що квазіпружне розсіяння як частина повного розсіяння нейтронів пов'язано з обміном енергії нейтрона та досліджуваної молекули, причому ця зміна енергії молекули витрачається на збудження дифузійних рухів. В експериментах по дослідженню самодифузії спостерігається розширення квазіпружного піка в спектрі розсіяних нейтронів в порівнянні з аналогічною величиною в спектрі падаючих нейтронів. Зв'язок між розширенням квазіпружного піка і коефіцієнтом самодифузії може бути одержаний в рамках певних моделей для самодифузії. Зупинимось коротко на кожній з них.

Оскільки переріз розсіяння на водні в основному некогерентний, то для рідин з вмістом водню головний внесок в переріз розсіяння вносить некогерентне розсіяння. Тому ми будемо розглядати некогерентний закон розсіяння $S^{\text{нк}}(Q, \epsilon)$, оскільки об'єктами проведе ного дослідження були водні та спиртові розчини

електролітів. Тоді виміряний в нейтронному експерименті двічі диференціальний переріз розсіяння повільних нейтронів на системі з N атомів представляється у вигляді :

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

де b – амплітуда розсіяння нейтронів; \bar{k} , \bar{k}_0 – хвильові вектори падаючого і розсіяного нейтронів; $\bar{Q} = \bar{k} - \bar{k}_0$ – зміна хвильового вектора нейтрона; $\varepsilon = \hbar\omega$ – зміна енергії нейтрона при розсіянні.

Отже експериментальні дані некогерентного перерізу розсіяння можуть бути проаналізовані в рамках певних моделей для $S^{\text{нк}}(\bar{Q}, \omega)$.

1. *Модель неперервної дифузії* (безактиваційний механізм дифузії). Згідно з цією моделлю молекула коливається в оточенні своїх сусідів, а само це оточення плавно переміщується в просторі. Вважаючи, що рух молекул рідини підкоряється макроскопічному рівнянню дифузії, для некогерентного закону розсіяння $S^{\text{нк}}(\bar{Q}, \omega)$ одержаний вираз

$$S^{\text{нк}}(\bar{Q}, \omega) = \frac{D Q^2}{\pi(\omega^2 + D Q^2)} \quad (2),$$

який при фіксованому \bar{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* (активаційний механізм дифузії). В цій моделі передбачається, що молекула протягом деякого часу τ_0 коливається в оточенні своїх сусідів, потім стрибком переходить зовсім в нове оточення і продовжує там коливатись до нового стрибка. При чому час стрибка молекули τ_1 набагато менше часу її осілого життя τ_0 . В цьому випадку розширення квазіпружного піка некогерентного розсіяння повільних нейтронів, яке задається функцією Лоренца, має вигляд

$$\Delta E = \frac{2\hbar}{\tau_0} \left[1 - \frac{\exp\{-2W\}}{1 + D Q^2 \tau_0} \right] \quad (4),$$

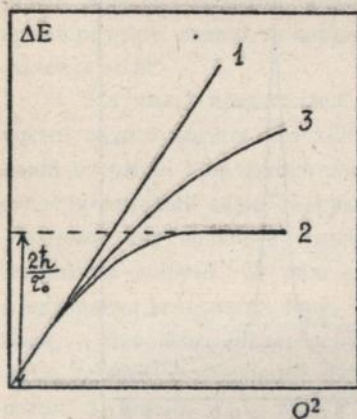
де $\exp\{-2W\}$ – фактор Дебая-Валлера.

3. *Модель Оскотського-Іванова*. Подальший розвиток моделі Сінгві-Селандера з одночасним урахуванням активаційного і без-активаційного механізмів дифузії проведений Оскотським і Івановим.

В квазікристалічній моделі рідини, крім стрибків молекули з одного центра коливань в інший, Оскотський урахував і неперервну дифузію центрів коливань. В моделі Оскотського-Іванова

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

де D^* - коефіцієнт дифузії центру коливань.



Мал.1 Залежність розширення квазіпружного піка ΔE від Q^2 для 1) моделі неперервної дифузії; 2) моделі дифузії стрибком Сінгві-Селандера; 3) моделі Оскотського-Іванова.

На мал.1 схематично зображена залежність розширення квазіпружного піка ΔE від квадрата переданого хвильового вектора Q^2 для трьох приведених вище динамічних моделей рідини. У випадку неперервної дифузії ця залежність лінійна, кут нахилу прямої 1 визначає коефіцієнт само-дифузії D . Для моделі дифузії стрибком Сінгві-Селандера (крива 2) при досить великих Q^2 залежність ΔE від Q^2 зникає: ΔE наближається до сталого значення $2\hbar/\tau_0$.

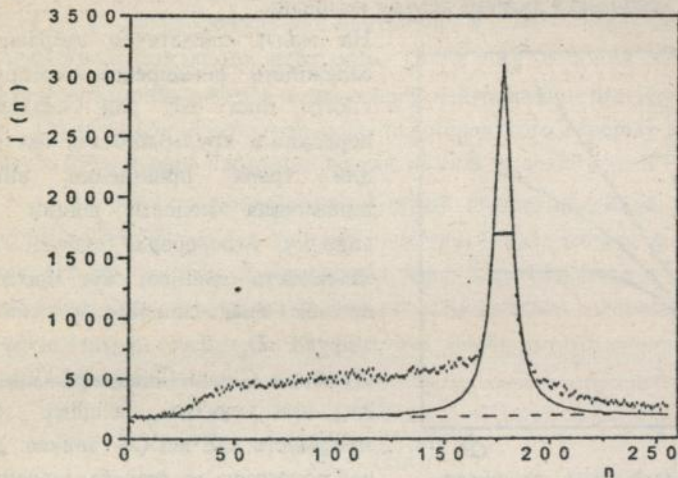
Для моделі Оскотського-Іванова розширення квазіпружного піка ΔE відрізняється від дифузійного розширення для моделі Сінгві-Селандера наявністю

доданку $Q^2 D_0 \tau_0$, завдяки якому ΔE не прямує до насичення при великих Q^2 .

Таким чином, для різних моделей теорія передбачає якісно різні залежності розширення квазіпружного піка ΔE від квадрата переданого хвильового вектора Q^2 в умовах нейтронного експерименту. Досліджуючи експериментальні залежності $\Delta E = \Delta E(Q^2)$, можна визначити коефіцієнт самодифузії D і провести аналіз адекватності тій чи іншій моделі дифузії.

В третьому розділі представлені результати вимірювання коефіцієнтів самодифузії молекул розчинника у водних та спиртових розчинах електролітів. За допомогою методу квазіпружного розсіяння

повільних нейтронів в даній роботі вивчалась самодифузія молекул води у водних розчинах NaCl , NaNO_3 , CsCl , CsI , KI , LiCl , CoCl_2 , ZnCl_2 , NiCl_2 , MgCl_2 , CrCl_3 , самодифузія іонів NH_4^+ у водних розчинах NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, а також самодифузія молекул спирту в спиртових розчинах LiCl і CoCl_2 різної концентрації. Всі виміри проводились при температурі $T=298\text{ K}$.



Мал.2

На мал.2 приведений типовий спектр нейтронів, розсіяних розчином $\text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$ для кута розсіяння 40.5° , де n – номер часового каналу аналізатора, який визначає енергію розсіяних нейтронів, $I(n)$ – кількість нейтронів, зареєстрованих в n -му каналі аналізатора. За допомогою метода найменших квадратів результуюча інтенсивність $I(n)$ для кожного кута розсіяння апроксимувалась кривою Лоренца (суцільна лінія). Штрихова лінія відповідає фону. Горизонтальним відрізком помічена напівширина квазіпружного піка. Дифузійне розширення квазіпружного піка ΔE для кожного значення Q^2 визначалось відніманням від напівширини відповідних функцій Лоренца напівширини функції розділення спектрометра.

В спектрі розсіяних нейтронів не існує чіткого розділення між власно непружним і квазіпружним розсіянням. Внесок непружного розсіяння в збільшення ефективної напівширини квазіпружного піка зростає із збільшенням Q , тому що при цьому інтенсивність квазіпружного розсіяння зменшується. В зв'язку з цим нами була

розроблена методика виділення квазіпружного розсіяння з спектру повного розсіяння нейтронів [1].

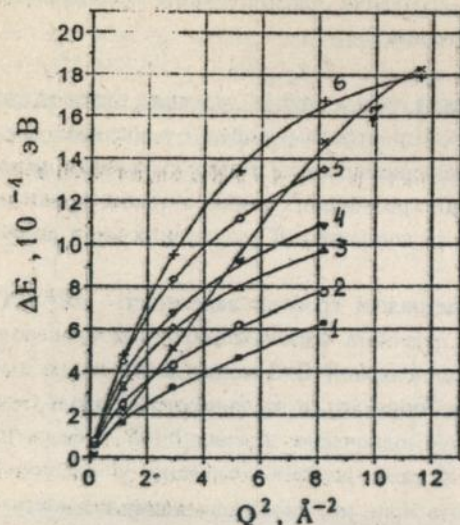
Самодифузія молекул води у водних розчинах електролітів.

На основі вивчення коефіцієнтів самодифузії у розчинах електролітів були одержані нові експериментальні підтвердження зміни структури рідкої води під впливом розчинених іонів, а також проаналізований вплив розміру, заряду та концентрації розчинених іонів на рухливість молекул води.

На мал.3 представлені графіки залежності $\Delta E = \Delta E(Q^2)$ для чистої води і водних розчинів одно-однозарядних електролітів. Всі дані одержані при концентрації $C=3$ моль/л. Як видно з малюнку, експериментальні дані описуються за допомогою моделі Оскотського-Іванова, яка враховує одночасно активаційний і безактиваційний механізми дифузії. У ролі центрів коливань у водних розчинах електролітів виступають іони, які зв'язуючи певну кількість молекул води, утворюють більш-менш стійкі гідратні комплекси. Молекули води, зв'язані в первинній гідратній оболонці, рухаються неперервно разом з іонами і в той же час, виконуючи стрибки, постійно обмінюються з молекулами іншого оточення або з вільними мономерними молекулами води в об'ємі рідини.

З нахилу лінійної частини залежності $\Delta E = \Delta E(Q^2)$ при малих значеннях Q^2 нами одержані значення коефіцієнтів самодифузії молекул води у приведених розчинах електролітів, які представлені в табл.1.

Розчинені у воді однозарядні іони, які мають різні розміри та форму, по-різному впливають на структуру і транспортні характеристики води. Так, залежності $\Delta E = \Delta E(Q^2)$ для водних розчинів NaCl, NaNO₃, LiCl розміщені нижче аналогічної залежності для чистої води, а для розчинів CsCl, CsI, KI – вище, ніж для чистої води. Відповідно, для розчинів NaCl, NaNO₃, LiCl коефіцієнт самодифузії молекул води менший, а для розчинів CsCl, CsI, KI більший, ніж коефіцієнт самодифузії у чистій воді.



Мал.3 Залежність розширення квазіпружного піка від квадрата переданого хвильового вектора $\Delta E = \Delta E(Q^2)$ для води (3) і водних розчинів NaCl (1), NaNO₃ (2), CsCl (4), CsI (5), KI (6), LiCl (7) при температурі 298 К і концентрації 3 моль/л.

Згідно теорії Самоїлова, це відповідає випадкам позитивної і негативної гідратації. Обмін найближчих до іонів Na⁺, Li⁺ молекул води в розчині відбувається рідше, ніж обмін найближчих молекул у чистій воді, в цьому випадку має місце позитивна гідратація і спостерігається зменшення коефіцієнту самодифузії. Поблизу іонів Cs⁺, K⁺ молекули води стають більш рухливими, ніж в чистій воді, що пояснюється від'ємною гідратацією. Коефіцієнт самодифузії молекул води при цьому збільшується в порівнянні з чистою водою.

Ефекти позитивної і негативної гідратації, очевидно, залежать головним чином від розмірів розчинених іонів. Іони з кристалографічними радіусами $< 1.3 \text{ \AA}$ ($R_{\text{Na}^+} = 0.98 \text{ \AA}$, $R_{\text{Li}^+} = 0.78 \text{ \AA}$) можуть проникнути у структурні порожнини води без суттєвої зміни їх розмірів. Під впливом відносно невеликих одиозарядних іонів спостерігається розширення протяжності областей упорядкованої структури і її укріплення.

Табл.1

Речовина	Радіус катіона R, Å	Коефіцієнт самодифузії D, $10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$
H ₂ O	-	2.30 ± 0.15
LiCl-H ₂ O	0.78	1.38 ± 0.10
NaCl-H ₂ O	0.98	1.52 ± 0.10
NaNO ₃ -H ₂ O	0.98	1.87 ± 0.10
CsCl-H ₂ O	1.65	2.58 ± 0.15
CsI-H ₂ O	1.65	2.73 ± 0.15
KI-H ₂ O	1.33	2.84 ± 0.10

Великі іони (Cs⁺, K⁺), проникаючи в структурні порожнини води, деформують їх в чисто геометричному розумінні, викликаючи розрив водневих зв'язків між молекулами води, що приводить до збільшення коефіцієнту самодифузії. В табл.1 показано, як змінюється коефіцієнт само-дифузії води у розчинах одноподозарядних електролітів в залежності від кристалографічного радіуса катіона.

Особливий інтерес становить дослідження процесів самодифузії для водних розчинів, що складаються з іонів різного заряду. Для проведення аналізу впливу заряду розчинених іонів на рухливість молекул води нами були виміряні коефіцієнти самодифузії у розчинах ZnCl₂, CoCl₂, NiCl₂, MgCl₂, AlCl₃, CrCl₃ при концентрації 3 моль/л. Залежності $\Delta E = \Delta E(Q^2)$ для указаних розчинів представлені на мал.4, відповідні коефіцієнти самодифузії – в табл.2.

Як видно з таблиці, спостерігається значне зменшення коефіцієнта самодифузії молекул води при збільшенні заряду розчинених іонів, що свідчить про сильну взаємодію багатозарядних іонів з молекулами води у розчинах. Під впливом багатозарядних іонів не тільки зменшується значення коефіцієнту само-дифузії, але змінюється і характер самодифузії. Як видно з мал.3 і мал.4, при розчиненні у воді однозарядних іонів і деяких більших за розміром двохзарядних іонів (Zn²⁺, Co²⁺) процес самодифузії описується за допомогою моделі Оскотського-Іванова. Для малих за розміром

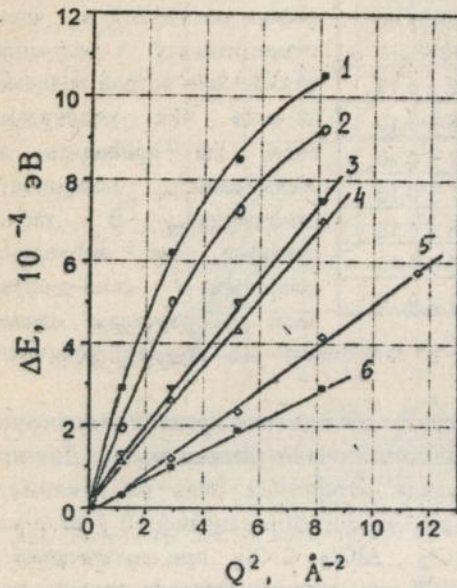
Табл.2

Речовина	Радіус катіона R, Å	Коефіцієнт самодифузії D×10 ⁹ м ² /с
ZnCl ₂ -H ₂ O	0.74	1.43 ± 0.15
CoCl ₂ -H ₂ O	0.80	1.29 ± 0.10
NiCl ₂ -H ₂ O	0.74	0.68 ± 0.05
MgCl ₂ -H ₂ O	0.74	0.63 ± 0.05
CrCl ₃ -H ₂ O		0.39 ± 0.05
AlCl ₃ -H ₂ O		0.27 ± 0.05

Як видно з таблиці, спостерігається значне зменшення коефіцієнта самодифузії молекул води при збільшенні заряду розчинених іонів, що свідчить про сильну взаємодію багатозарядних іонів з молекулами води у розчинах. Під впливом багатозарядних іонів не тільки зменшується значення коефіцієнту само-дифузії, але змінюється і характер самодифузії. Як видно з мал.3 і мал.4, при розчиненні у воді однозарядних іонів і деяких більших за розміром двохзарядних іонів (Zn²⁺, Co²⁺) процес самодифузії описується за допомогою моделі Оскотського-Іванова. Для малих за розміром

змінюється і характер самодифузії. Як видно з мал.3 і мал.4, при розчиненні у воді однозарядних іонів і деяких більших за розміром двохзарядних іонів (Zn²⁺, Co²⁺) процес самодифузії описується за допомогою моделі Оскотського-Іванова. Для малих за розміром

двохзарядних і для всіх досліджених трьохзарядних іонів спостерігається лінійна залежність ΔE від Q^2 , що відповідає моделі неперервної дифузії.



Мал.4 Залежність розширення квазіпружного піка від квадрата переданого хвильового вектора $\Delta E = \Delta E(Q^2)$ для водних розчинів $ZnCl_2$ (1), $CoCl_2$ (2), $NiCl_2$ (3), $MgCl_2$ (4), $CrCl_3$ (5), $AlCl_3$ (6) при концентрації $C=3$ моль/л і температурі $T=298$ К.

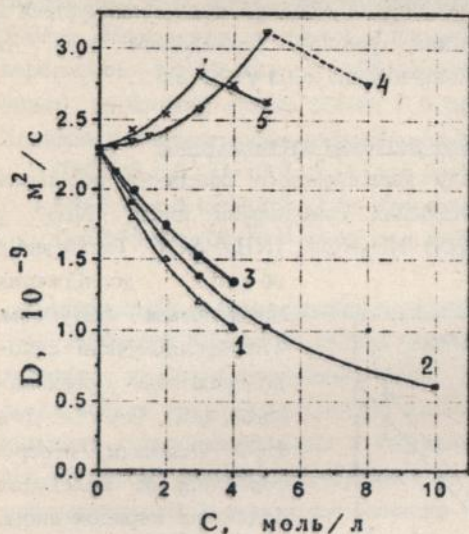
Оскільки концентрації досліджених розчинів однакові і вони мають спільний аніон Cl^- , то відміна в характері самодифузії може бути зумовлена неодинаковою структурою ближнього оточення катіонів. Можна припустити, що в явищах переносу разом з однозарядними іонами рухаються головним чином молекули води, зв'язані в первинній гідратній оболонці. В той час як маленькі багатозарядні іони взаємодіють досить сильно і з більш віддаленими молекулами води. Це приводить до формування навколо багатозарядного іона другого гідратного шару

(вторинна гідратация). Тому молекули розчинника, зв'язані в цих гідратних оболонках, майже не приймають участь у самодифузії самостійно, а рухаються разом з іоном, що і відповідає моделі неперервної дифузії.

Слід зауважити, що явище від'ємної гідратції характерне тільки для великих однозарядних іонів і не спостерігається у розчинах дво- і трьохзарядних солей. Коефіцієнт самодифузії молекул води у даних розчинах завжди менший коефіцієнта самодифузії в чистій воді. Рухливість молекул розчинника зменшується в декілька разів при переході від одновалентних солей до трьохвалентних, тобто

коефіцієнт самодифузії молекул води зменшується при збільшенні заряду розчинених у воді іонів.

Коефіцієнт самодифузії в розчинах електролітів істотно залежить від концентрації іонів у розчині. Причому в залежності від типу розчиненого іона коефіцієнти самодифузії можуть як збільшуватись, так і зменшуватись з ростом концентрації розчинів електролітів (мал.5).



Мал.5 Концентраційна залежність коефіцієнта самодифузії для водних розчинів CoCl_2 (1), LiCl (2), NaCl (3), CsCl (4), KI (5).

$D=D(C)$ змінює знак: коефіцієнт самодифузії збільшується з ростом концентрації солі в певному інтервалі концентрацій. Це пов'язано з структуроруйнуючим впливом негативно гідратованих іонів на структуру води. Як видно з мал.5, на кривих $D=D(C)$ для розчинів CsCl і KI спостерігається чітко виражений максимум при певних значеннях концентрації ($C=5$ моль/л для CsCl , $C=3$ моль/л для KI). При подальшому збільшенні концентрації вище цих граничних значень для кожного розчину коефіцієнт самодифузії молекул води починає зменшуватись. Очевидно, при великих концентраціях солі взаємодія іонів між собою превалює над взаємодією іонів з

Так, коефіцієнт самодифузії водних розчинів NaCl , LiCl , CoCl_2 зменшується за експоненційним законом з ростом концентрації солі. При великих концентраціях позитивно гідратовані іони зв'язують все більшу кількість молекул води в гідратних оболонках, що приводить до значного укріплення структури води і зменшення коефіцієнту самодифузії молекул розчинника.

Для розчинів CsCl — H_2O , KI — H_2O з негативно гідратованими катіонами нахил кривих

молекулами розчинника, тому коефіцієнт самодифузії розчинника при цьому починає зменшуватись з ростом концентрації.

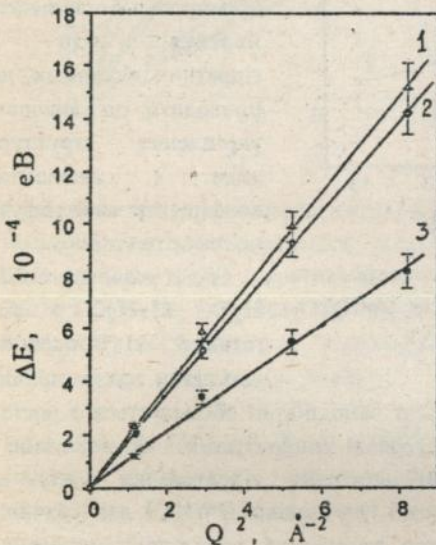
Таким чином, результати дослідження коефіцієнтів самодифузії молекул води у водних розчинах електролітів показали, що розчинені речовини змінюють структуру води, причому в залежності від умов розчинення іони можуть як укріпити, так і розрихлити структуру води. Виявлено, що коефіцієнт самодифузії молекул води зменшується з ростом заряду і зменшенням розміру розчиненого іона, та експоненційно залежить від концентрації іонів у розчині.

Самодифузія іонів у водних розчинах електролітів.

За допомогою методу квазіпружного розсіяння повільних нейтронів проведені дослідження самодифузії іонів NH_4^+ у важководних розчинах NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Такий вибір об'єктів дослідження

пояснюється наступним.

Ми досліджували самодифузію води у розчинах NaCl , LiCl , CsCl і т. д. в H_2O . Оскільки переріз розсіяння на молекулах водню на порядок вище, ніж перерізи розсіяння на розчинених іонах, то розсіяння відбувалось, в основному, на молекулах H_2O , що дозволяло визначити коефіцієнт самодифузії води. В данному випадку об'єкти дослідження підібрані так, щоб розсіяння відбувалось головним чином на іонах NH_4^+ , які містять в собі водень. Розсіяння на молекулах D_2O складає



Мал.6 Залежність $\Delta E = \Delta E(Q^2)$ для розчинів NH_4Cl (1), NH_4NO_3 (2), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (3) в D_2O при концентрації $C=3$ моль/л і температурі $T=298$ К.

незначну частину. Отже, при такому виборі об'єктів дослідження, аналізуючи залежності $\Delta E = \Delta E(Q^2)$ можна одержати інформацію про самодифузію іонів.

Як видно з мал.6, для досліджених розчинів електролітів залежність розширення квазіпружного піка від квадрата переданого хвильового вектора лінійна. Отже, для визначення коефіцієнта самодифузії іонів може бути використана модель неперервної дифузії. Дійсно, знаходячись в центрі гідратної оболонки, іони здійснюють переміщення тільки разом з найближчими молекулами води, і, таким чином, приймають участь тільки в колективному механізмі дифузії. Знайдені коефіцієнти самодифузії іонів NH_4^+ мають значення [3]:

$$D = (1.45 \pm 0.15) \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с} \text{ для розчину } \text{NH}_4\text{Cl} - \text{D}_2\text{O};$$

$$D = (1.35 \pm 0.15) \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с} \text{ для розчину } \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{D}_2\text{O};$$

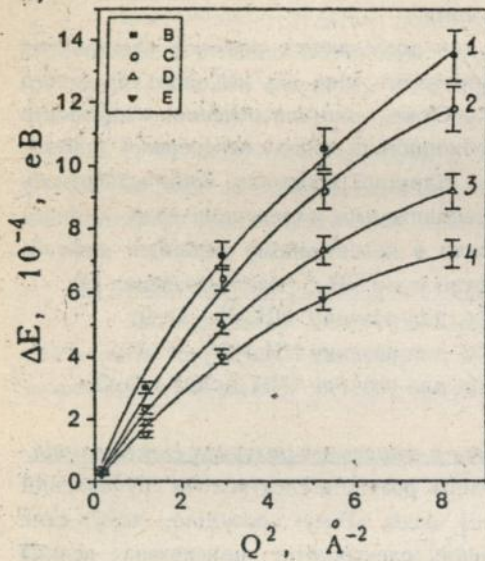
$$D = (0.75 \pm 0.10) \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с} \text{ для розчину } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{D}_2\text{O}.$$

Самодифузія молекул спирту у спиртових розчинах електролітів.

Науковий інтерес до водних розчинів електролітів обумовлений життєво важливим значенням води. Тому зрозуміло, чому саме дослідженню водних розчинів електролітів присвячена велика кількість експериментальних і теоретичних праць. Проте вивчення тільки водних розчинів електролітів не може дати повного уявлення про властивості і структуру розчинів електролітів. Самодифузія у розчинах електролітів залежить, очевидно, не лише від геометрії та заряду іонів, а також від природи розчинника. Для того, щоб простежити вплив розчинника на властивості розчинів електролітів, ми вибрали розчинники з добре вивченою молекулярною будовою, такі як метиловий і етиловий спирти. За допомогою метода КРПН було проведено дослідження самодифузії у спиртових розчинах одно- і двохвалентних солей LiCl , CoCl_2 різної концентрації.

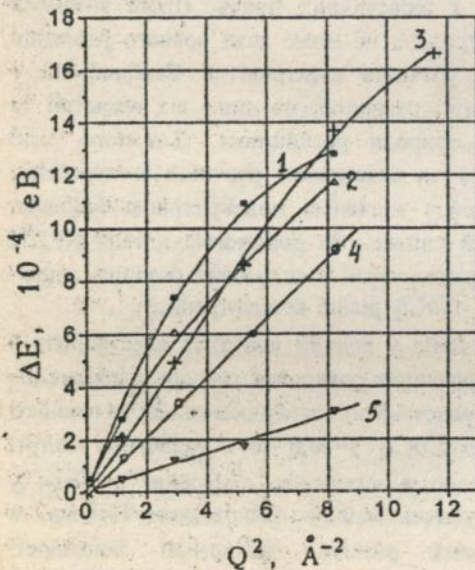
Порівняння гідратації іонів у водних розчинах електролітів з сольватацією їх у спиртових розчинах розкриває хімічну індивідуальність останніх. На мал.7, 8 представлені експериментальні залежності $\Delta E = \Delta E(Q^2)$ для розчинів CoCl_2 у воді та в етиловому спирті різних концентрацій. Як видно з малюнків, дифузійні процеси у водних розчинах CoCl_2 описуються моделлю Оскотського-Іванова, в той час як для спиртових розчинів аналогічні залежності спостерігаються тільки при малих концентраціях ($C < 1$ моль/л). При концентраціях спиртових розчинів LiCl , CoCl_2 вищих, $C > 1$ моль/л

характер самодифузії молекул спирту відповідає моделі неперервної дифузії.



Мал.7.

Залежність розширення квазіпружного піка від квадрата переданого хвильового вектора $\Delta E = \Delta E(Q^2)$ для водних розчинів CoCl_2 при концентраціях
 1 - $C=1$ моль/л;
 2 - $C=2$ моль/л;
 3 - $C=3$ моль/л;
 4 - $C=4$ моль/л.



Мал.8

Залежність розширення квазіпружного піка від квадрата переданого хвильового вектора $\Delta E = \Delta E(Q^2)$ для розчинів CoCl_2 в етиловому спирті при концентраціях
 1 - $C=0.1$ моль/л;
 2 - $C=0.5$ моль/л;
 3 - $C=1$ моль/л;
 4 - $C=1.5$ моль/л;
 5 - $C=3$ моль/л.

Співставляючи ці експериментальні данні можна зробити висновок про значно більшу упорядкованість спиртових розчинів під впливом розчинених іонів в порівнянні в аналогічними водними системами. Причому упорядкованість системи тим більше, чим вище концентрація розчину і чим більше заряд розчиненого іона. Про це свідчать значення коефіцієнтів самодифузії у водних та спиртових розчинах $LiCl$, $CoCl_2$, приведені в табл.3 і 4.

Концентраційні залежності коефіцієнта самодифузії молекул розчинника для систем $LiCl$ і $CoCl_2$ у воді та в етанолі мають якісно схожий вигляд і можуть бути описані виразом типу $D = D_0 \exp(kC)$, де D_0 – коефіцієнт самодифузії молекул чистого розчинника, C – концентрація розчину. Введення одно- і двохзарядних іонів в обох випадках викликає помітне зменшення коефіцієнту самодифузії молекул розчинника. Але коефіцієнт самодифузії для всіх концентрацій в системах $LiCl$ – етанол і $CoCl_2$ – етанол значно менший, ніж для відповідних розчинів у воді. Це свідчить про те, що величина енергії взаємодії між іонами солі і молекулами розчинника закономірно змінюється при переході від водних до спиртових розчинів електролітів. Між іонами та молекулами спиртів поряд з електро статичною взаємодією виникає донорно–акцепторний зв'язок типу

$$R - O - H \dots Cl^- \quad \text{та} \quad R - \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{O}} - H$$

Li

на іон–дипольну

взаємодію. Це й приводить до значного збільшення ближнього орієнтаційного порядку при введенні іонів до спирту в порівнянні з аналогічними водними розчинами електролітів.

В четвертому розділі вперше на основі метода квазіпружного розсіяння повільних нейтронів проведено розділення коефіцієнта самодифузії на одночастковий і колективний внески, визначені значення відповідних внесків в коефіцієнт самодифузії та час "осілого" життя молекул розчинника для всіх указаних вище розчинів електролітів.

Згідно сучасним уявленням рух атомів рідини являє собою сукупність рухів двох типів: швидкі одночасткові рухи коливального характеру і повільні колективні рухи, які приводять до дифузії і відсутності упорядкованості у розміщенні молекул. В 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 в роботах Фішера І.З. і Маломужа Н.П. подається у вигляді суми цих внесків:

$$D = D^A + D^F \quad (6)$$

Час спостереження за молекулою в нейтронному експерименті

$$t_{\text{сп}} = \frac{1}{6DQ^2} \quad (7)$$

Отже, змінюючи умови нейтронного експерименту можна змінювати і час спостереження за молекулою. Для великих значень Q час спостереження за дифундуючою молекулою малий ($t_{\text{сп}} \sim 10^{-13}$ 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 розширення квазіпружного піка може бути подано у вигляді:

$$\Delta E = \Delta E_k + \Delta E_o \quad (8)$$

де ΔE_k , ΔE_o – відповідно колективний і одночастковий внески в розширення квазіпружного піка.

Тоді рівняння Оскотського-Іванова (5) для розширення квазіпружного піка, яке спостерігається в експерименті, можна представити у вигляді, запропонованому Булавіним Л.А. :

$$\Delta E = 2\hbar D_k Q^2 + \frac{2\hbar}{\tau_0} \left[1 - \frac{\exp\{-2W\}}{1 + Q^2 D_o \tau_0} \right] \quad (9)$$

де D_k, D_o – колективний і одночастковий внески в коефіцієнт самодифузії $D = D_k + D_o$, τ_0 – час осілого життя молекули в положенні рівноваги.

Для водних розчинів електролітів в ролі лагранжевої частинки виступає гідратований іон. А молекули води приймають участь як в одночасткових рухах в середині гідратної оболонки і переміщуючись з одної оболонки в іншу, так і в колективному русі разом зі своєю гідратною оболонкою.

Для визначення параметрів D , D_k , τ_0 експериментальні данні апроксимувались відповідною теоретичною кривою (9) у всьому діапазоні зміни квадрата переданого хвильового вектора. Одержані таким чином значення колективного внеску в коефіцієнт самодифузії і часу "осілого" життя представлені в таблицях 3 і 4.

Табл.3 Коефіцієнти самодифузії молекул спирту у розчинах $LiCl$ і $CoCl_2$ в етиловому спирті.

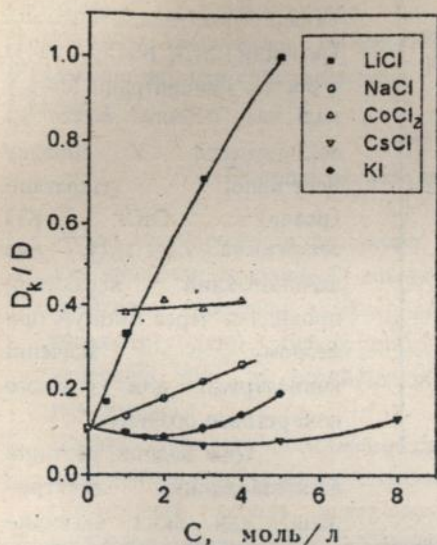
Речовина	Концентрація, С моль/л	Коефіцієнт самодифузії $D \cdot 10^9$, м ² /с	Колективний внесок в кое- фіцієнт само- дифузії $D_k \cdot 10^9$, м ² /с	$\frac{D_k}{D}$ ×100%
$LiCl$ – етанол	0.1	2.50	–	~ 0
	0.6	2.21	0.85	38 %
	1.1	1.96	1.02	52 %
	2.2	1.35		~ 100 %
	4.4	1.04		~ 100 %
$CoCl_2$ – етанол	0.1	2.2	0.41	19 %
	0.5	1.8	0.69	38 %
	1	1.34	0.95	71 %
	1.5	0.85		~ 100 %
	3	0.28		~ 100 %

Для розчинів $NaCl-H_2O$, $LiCl-H_2O$ з ростом концентрації (табл.4) величина колективного внеску в коефіцієнт самодифузії збільшується при одночасному зменшенні повного коефіцієнту самодифузії, що пов'язано з ефектом гідратації. Молекулам води, які знаходяться в гідратних оболонках, важко приймати участь в самодифузії, в процесі обміну між молекулами вільної води і молекулами сусідніх гідратних оболонок. Крім того, з ростом концентрації в результаті гідратації збільшується число і розмір "лагранжевих" частинок, що збільшує ефект перешкод і приводить до росту колективного внеску в коефіцієнт самодифузії молекул води.

Табл.4 Коефіцієнти самодифузії і час "осілого" життя молекул води у водних розчинах електролітів при температурі $T=298\text{ K}$

Речовина	Концентрація, С моль/л	Коефіцієнт самодифузії $D \cdot 10^9$, $\text{м}^2/\text{с}$	Колективний внесок в кое- фіцієнт само- дифузії $D_k \cdot 10^9, \text{м}^2/\text{с}$	$\frac{D_k}{D}$ $\times 100\%$	Час осілого життя τ_0 , 10^{-12} с
H_2O	—	2.30 ± 0.10	0.26 ± 0.04	11 %	1.73 ± 0.10
$NaCl - H_2O$	1	2.0 ± 0.10	0.27 ± 0.01	13.5 %	1.91 ± 0.05
	2	1.73 ± 0.09	0.31 ± 0.02	18 %	2.05 ± 0.05
	3	1.52 ± 0.10	0.33 ± 0.03	22 %	2.41 ± 0.04
	4	1.34 ± 0.08	0.35 ± 0.02	26 %	2.80 ± 0.03
$LiCl - H_2O$	0.5	2.13 ± 0.09	0.36 ± 0.05	17 %	—
	1	1.91 ± 0.10	0.63 ± 0.03	33 %	
	3	1.38 ± 0.10	0.97 ± 0.10	71 %	
	5	1.03 ± 0.05		~100 %	
	10	0.61 ± 0.05		~100 %	
$CoCl_2 - H_2O$	1	1.80 ± 0.10	0.74 ± 0.03	41 %	1.98 ± 0.07
	2	1.52 ± 0.09	0.63 ± 0.02	42 %	2.30 ± 0.08
	3	1.23 ± 0.10	0.48 ± 0.02	40 %	2.96 ± 0.06
	4	1.05 ± 0.10	0.42 ± 0.02	41 %	3.6 ± 0.05
$CsCl - H_2O$	1	2.35 ± 0.10	0.21 ± 0.03	10 %	1.20 ± 0.05
	3	2.58 ± 0.15	0.18 ± 0.02	7 %	1.22 ± 0.04
	5	3.12 ± 0.10	0.25 ± 0.03	8 %	1.33 ± 0.06
	8	2.77 ± 0.15	0.36 ± 0.03	13 %	1.56 ± 0.05
$KI - H_2O$	1	2.43 ± 0.10	0.24 ± 0.02	10 %	0.83 ± 0.05
	2	2.54 ± 0.10	0.23 ± 0.03	9 %	0.79 ± 0.06
	3	2.84 ± 0.10	0.31 ± 0.03	11 %	0.89 ± 0.05
	4	2.74 ± 0.15	0.38 ± 0.04	14 %	1.02 ± 0.05
	5	2.63 ± 0.15	0.50 ± 0.04	19 %	1.5 ± 0.07

Треба відмітити надзвичайно сильне збільшення колективного внеску в коефіцієнт самодифузії з ростом концентрації для розчину $LiCl-H_2O$ (мал.9). При концентрації $C \geq 5$ моль/л одночастковий внесок в коефіцієнт самодифузії молекул води відсутній. Для катіона Li^+ внаслідок малої величини його радіуса і великої напруженості електричного поля поблизу його поверхні гідратна оболонка



Мал.9 Концентраційна залежність колективного внеску D_k в коефіцієнт самодифузії для водних розчинів електролітів.

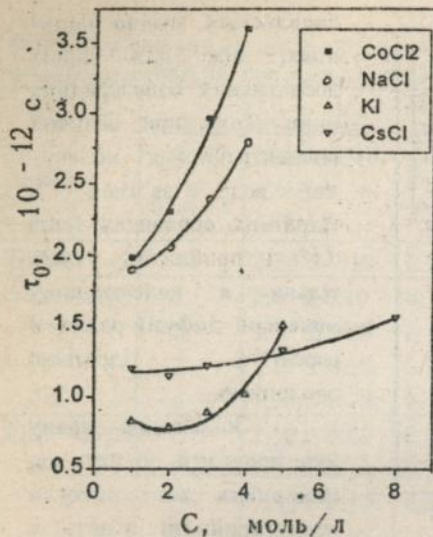
часткового і росту колективного внеску в коефіцієнт самодифузії. Дійсно, D_k для $CoCl_2$ більше, ніж D_k для $NaCl$ для всіх концентрацій. Причому, з ростом концентрації іонів Co^{2+} у розчині колективний внесок в коефіцієнт самодифузії в межах похибки експерименту не змінюється і складає $\approx 40\%$ від повного коефіцієнта самодифузії.

Для розчинів $CsCl$ і KI в H_2O концентраційна залежність колективного внеску в коефіцієнт самодифузії має немонотонний характер (мал.9). Очевидно, в концентрованих розчинах $CsCl$ і KI при зростанні кількості розчинених у воді іонів ефект перешкод переважає над структуроруйнуючою дією негативно гідратованих іонів. Крім того, при високих концентраціях електролітів стають суттєвими прямі зв'язки між розчиненими іонами.

На основі експериментальних даних по КРПН за допомогою виразу (9) була зроблена оцінка середнього часу перебування молекули води в гідратних оболонках іона (табл.4).

виявляється значно щільніша, ніж для інших досліджених однозарядних іонів. Тому при великих концентраціях всі молекули води зв'язані в гідратних оболонках іонів Li^+ і приймають участь тільки в колективному механізмі дифузії разом зі своєю гідратною оболонкою.

Збільшення заряду іона приводить до того, що імовірність для молекули води приймати участь в колективному русі, як однієї з частинок оточення іона, зростає. Тому збільшення заряду іона приводить до зменшення одно-



Мал.10 Концентраційна залежність часу осілого життя молекул води τ_0 для водних розчинів електролітів.

дозволяє визначити час "осілого" життя. Молекули води в гідратних оболонках багатозарядних іонів здійснюють обмін з молекулами сусідніх гідратних оболонок в часовому масштабі, не доступному для даного методу. Тому час зв'язку протонів води з указаними іонами $> 10^{-10}$ с. Аналогічні висновки можна зробити і для досліджених спиртових розчинів електролітів (табл.3)

Із зростанням концентрації $LiCl$ і $CoCl_2$ в етиловому спирті одностактний внесок в коефіцієнт самодифузії поступово зменшується і при концентрації $C > 1.5$ моль/л наближається до нуля. При концентраціях $C > 1.5$ моль/л експериментальні данні повністю відповідають моделі неперервної дифузії і молекули спирту приймають участь тільки в колективному механізмі дифузії. Отже при великих концентраціях у спиртових розчинах області локального порядку утворюють сильно скорельовану систему з характерною довжиною, більшою середньої міжіонної відстані.

Таким чином, за допомогою методу некогерентного квазіпружного розсіяння повільних нейтронів базуючись на ієрархії часових масштабів молекулярних рухів нами було проведено розділення коефіцієнту

Як і треба було чекати, у випадку позитивної гідратації (розчини $LiCl$, $NaCl$, $CoCl_2$) з ростом концентрації іонів у воді час "осілого" життя τ_0 збільшується. У випадку негативної гідратації (розчини $CsCl$, KI) залежність $\tau_0 = \tau_0(C)$ має немонотонний характер, проходячи через мінімум при певному значенні концентрації для кожного конкретного розчину.

Для водних розчинів багатозарядних електролітів, для яких експериментальні данні відповідають моделі неперервної дифузії, даній метод не

самодифузії на одночастковий і колективний внески, що дозволяє не тільки якісно намалювати картину самодифузії молекул розчинника, але й кількісно оцінити співвідношення індивідуальних та колективних рухів в рідинах.

Основні результати і висновки

1. Метод квазіпружного розсіяння повільних нейтронів використаний для вивчення самодифузії молекул розчинника та іонів у водних і спиртових розчинах електролітів. Експериментально одержані абсолютні двічі диференційні перерізи розсіяння повільних нейтронів для 14 розчинів різної концентрації при кімнатній температурі.
2. Показано, що при дослідженні самодифузії води у водних розчинах електролітів при часах спостереження за молекулою $t_{сп} > 10^{-10}$ с справедлива модель неперервної дифузії, а для $t_{сп} < 10^{-10}$ с необхідно враховувати активаційний механізм дифузії (модель Оскотського-Іванова). Самодифузія іонів в указаних розчинах описується моделлю неперервної дифузії у всьому діапазоні переданого хвильового вектора.
3. На основі указаних вище моделей визначені значення коефіцієнта самодифузії D в досліджених розчинах та час "осілого" життя молекул у положенні рівноваги τ_0 . Виявлено, що коефіцієнт самодифузії молекул розчинника зменшується з ростом заряду і зменшенням розміру розчиненого іона, та експоненційно залежить від концентрації іонів у розчині.
4. Проведені дослідження підтвердили справедливність сучасних теоретичних уявлень про наявність одночасткового "френкелівського" і колективного "лагранжевого" внесків в коефіцієнт самодифузії молекул як в індивідуальних рідинах, так і в розчинах, причому відносна роль цих внесків залежить від складу розчину.
5. Вперше на основі нейтронного експерименту проведено розділення коефіцієнта самодифузії на одночастковий і колективний внески, базуючись на ієрархії часових масштабів молекулярних рухів. Встановлено, що доля колективного внеску в коефіцієнт самодифузії збільшується з ростом зарядності розчинених іонів і залежить від концентрації розчину.

6. З метою з'ясування впливу іонів на молекули різних розчинників зіставлені і проаналізовані експериментальні данні по самодифузії молекул розчинника у водних і спиртових розчинах електролітів. Експериментально доказано, що введення іонів в спирти визиває більшу упорядковуючу дію на їх структуру, ніж на структуру води.

**Основні положення дисертації
опубліковані в таких роботах**

1. Булавин Л.А., Иваницкий П.Г., Ляскова Г.Н., Кротенко В.Т. Нейтронные исследования самодиффузии в растворах электролитов // ЖФХ.-1987.-61, №2.-с.3220-3225.
2. Булавин Л.А., Вербинская Г.Н., Иваницкий П.Г., Кротенко В.Т. Обобщенный частотный спектр раствора NH_4NO_3 в D_2O // Физика жидкого состояния.-1989.-вып.17.-с.78-80.
3. Булавин Л.А., Вербинская Г.Н., Кротенко В.Т., Иваницкий П.Г. Самодиффузия ионов в тяжеловодных растворах электролитов // УФЖ.-1991.-т.36, №2.-с.217-219.
4. 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.
5. Булавин Л.А., Вербинська Г.М. Нейтронні дослідження впливу іонів на трансляційну рухливість молекул води у водних розчинах електролітів // Вісник КУ. Фізика.-1994.-Вип.35.
6. Булавин Л.А., Вербинская Г.Н. Одночастичный и коллективный вклады в коэффициент самодиффузии молекул воды в двух-однозарядных растворах электролитов // В кн.: Тезисы докладов Теплофизической конференции СНГ. Махачкала. 24-28 июня. 1992.-с.81.
7. Булавин Л.А., Вербинська Г.М. Нейтронні дослідження само-дифузії молекул спирту в спиртових розчинах електролітів // В кн.: Тези доповідей Першої Української конференції "Структура і фізичні властивості неупорядкованих систем". Львів. 12-16 жовтня. 1993.-с.151.
8. One-particle and collective contribution in the self-diffusion coefficient of water in aqueous electrolyte solutions // In book the General Conf. of the Condensed Matter Division. Lissabon. 1990, v.2.

Вербинская Г.Н. Исследование самодиффузии в растворах электролитов методом квазиупругого рассеяния медленных нейтронов.

Дисертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.14. – теплофизика и молекулярная физика, Киевский университет им.Тараса Шевченко, Киев, 1995.

Защищается 8 научных работ, в которых проведены систематические исследования процесса самодиффузии в водных и спиртовых растворах электролитов методом квазиупругого рассеяния медленных нейтронов. Предложена методика выделения одночастичного и коллективного вкладов в коэффициент самодиффузии жидкостей. Установлено, что величина коллективного вклада в коэффициент самодиффузии зависит от размера и заряда растворенного иона, а также от концентрации электролита. Показано, что растворение ионов в воде приводит как к увеличению, так и к уменьшению времени оседлой жизни молекул воды в интервале $\tau_0 = (0.7 \div 4.5) \times 10^{-12}$ с.

Verbinskaya G.N. Quasi elastic neutron scattering study of self-diffusion in electrolyte solutions.

The dissertation is applied for candidate degree in physic-mathematical sciences according to the speciality 01.04.14. – physics of heat and molecular physics, Kiev Tarasa Shevchenko University, 1995.

8 scientific papers are maintained in which the systematic investigation of the self-diffusion in aqueous and alcohol electrolyte solutions are performed by quasi-elastic scattering of slow neutrons. The method permitted to divide the self-diffusion coefficient into one-particle and collective contributions is proposed. It is shown, that value of collective contribution into self-diffusion coefficient of different electrolyte solutions depends on size and charge number of ions as soon as on concentration of electrolyte. Dissolution of ions leads to decrease as well as to increase the settle life time in the range $\tau_0 = (0.7 \div 4.5) \times 10^{-12}$ s.

Ключові слова: самодифузія, сольватація, електроліти, час осілого життя, квазіпугне розсіяння.

Г. В. Ш.

Підп. до друку 27.04.95, формат 60:84/16. Папір офс.
друк. офс. Умов. друк. л. 1,68. Умов. фарб.-відб. 1,7
Обл.-вид. л. 1,22. Тираж 80. прил. Зам. 447.

Дільниця Оперативної поліграфії
Інституту проблем матеріалознавства
ім. І.М.Францевича АН УРСР
252680 Київ 680, ДСН, вул.Крижанівського,3.

AB 32.385

AB 32.385