

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ЯДЕРНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

---

На правах рукопису

УДК 539.171.4.162.2

Слісєнко Василь Іванович

НЕЙТРОННА СПЕКТРОСКОПІЯ НИЗЬКОЕНЕРГЕТИЧНИХ ЗБУДЖЕНЬ  
КОНДЕНСОВАНОГО СТАНУ

01.04.14 - теплофізика і молекулярна фізика

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора фізико-математичних наук

Київ - 1995

AB 33.613



00754971 (X)

Дисертація в рукописом.

Український інститут ядерних досліджень НАН України

Науковий консультант:

член - кореспондент НАН України,  
доктор фізико-математичних наук,  
професор Л.А.Булавін

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук,  
професор М.Ф.Головко  
доктор фізико-математичних наук,  
провідний науковий співробітник  
О.Я.Дзюблик  
доктор фізико-математичних наук,  
професор Ю.І.Шиманський

Провідна організація:

Український науковий центр "Харківський фізико-технічний інститут", м.Харків.

Захист відбудеться "19" грудня 1995 року о "14<sup>30</sup>" год. на засіданні спеціалізованої ради Д 01.01.26 по захисту дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора фізико - математичних наук при Київському університеті ім. Тараса Шевченка за адресою: 252022,Київ-22,МСП,пр. Глушкова 6, фізичний факультет, ауд. 500.

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

Автореферат розісланий "17" листопада 1995 року.

Вчений секретар спеціалізованої ради,

доктор фізико - математичних наук

Поперенко Л.В.

ЛННБ України ім. В. Стефаника  
АН України

ДВ - 33.613

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Емпіричні факти і теорії, які пов'язані з динамікою електронів, атомів та молекул в конденсованому стані речовини, приводять до більш глибокого розуміння макроскопічних явищ та їх взаємозв'язку, що сприяє розвитку фундаментальної науки і розробці найбільш економічних способів виробництва. Одним з потужних і добре розвинених методів дослідження динамічних властивостей конденсованої речовини на мікроскопічному рівні є спектроскопія теплових нейтронів. Для визначення структури речовини використовують пружне розсіяння нейтронів. Дослідження самодифузії атомів і молекул та флюктуацій спіну електронів здійснюють за допомогою квазіпружного ядерного та парамагнітного розсіяння теплових нейтронів (КРПН та КІПРПН). Коливні і обертові ступені свободи атомів і молекул можна досліджувати методом непружного розсіяння теплових нейтронів (НРПН), а розщеплення основного мультиплета рідкісноземельного (РЗ) іона в кристалічних електричних полях (КЕП) – методом непружного парамагнітного розсіяння теплових нейтронів (НПРПН).

Сполучення перерахованих методів спектроскопії теплових нейтронів при наявності потужних джерел нейтронів, експериментального устаткування і відповідного математичного забезпечення дозволяють отримувати вичерпну інформацію про низькоенергетичні збудження конденсованого стану речовини. Ця інформація використовується для виявлення та опису фундаментальних процесів, які відбуваються в речовині і стимулює розвиток таких галузей науки як фізика твердого тіла, фізика рідин, фізика магнітних явищ, фізична та колоїдна хімія, фізика та хімія полімерів, молекулярна фізика.

Актуальність досліджень конденсованого стану речовини

за допомогою методів спектроскопії теплових нейтронів як окремого напрямку підтверджується включенням його в координаційні плани найважливіших робіт НАН України в області природничих і суспільних наук в 1971-1975рр. (шифр 2.2), 1976-1980рр. (шифр 1.2.5), 1981-1985рр. (шифр 1.2.3.8), 1986-1990рр. (шифр 1.2.6), 1991-1994рр. (шифр 1.2.3.2), Державну програму фундаментальних досліджень ДКНТ України (напрямок 2, "Фізика", проєкт N 2/607, 1992-1993рр., напрямок 3, "Хімія", проєкт N 3/337, 1994-1995рр.), науково-технічну програму "Чиста вода" (2.02.02 /I20, 1992-1993рр.), ДКНТ СРСР по напрямку XI, програму "Екологічно чисті ПАР" (1991-1992рр.).

Мета роботи - за допомогою методів спектроскопії теплових нейтронів дослідити низькоенергетичні збудження в різних станах конденсованого середовища та одержати інформацію про фізичні властивості речовини, які визначаються динамікою електронів, атомів та молекул.

У відповідності з метою сформульовані наступні задачі:

1. Для з'ясування зв'язку різних фізичних властивостей з структурою спектрів нормальних коливань атомів дослідити НРГН в полікристалах.
2. Для одержання параметрів гамільтоніана КЕП і схеми рівнів енергії основного мультиплету "легких" рідкоземельних іонів в їх сполуках з металами використати метод НРГН.
3. Визначити зв'язок структури рівнів енергії основного мультиплету 4f-електронів РЗ іонів з аномальною поведінкою термодинамічних характеристик досліджуваних сполук.
4. Визначити вплив сорбентів на динаміку молекул водних розчинів поверхнево-активної речовини (ПАР) за допомогою КРГН.
5. Застосувати методи спектроскопії теплових нейтронів для дослідження впливу динаміки атомів і молекул на функціональні

власливості комплексних сполук металів з органічними лігандами.

6. Для вивчення впливу іонів на структуру розчинів дослідити концентровані водні розчини електролітів і відповідні кристалогідрати за допомогою НРГН.

7. Застосувати методи спектроскопії теплових нейтронів для дослідження адсорбованих шарів молекул поверхнево - активних речовин на твердих поверхнях.

Наукова новизна виконаної роботи полягає в використанні спектроскопії теплових нейтронів для одержання унікальної інформації про динаміку електронів, атомів і молекул в різних агрегатних станах речовини, а саме:

- виявленні зміни в спектрах нормальних коливань атомів, які пов'язані із зміною симетрії, в результаті фазових переходів;
- експериментально доведено існування двох найнижчих рівнів енергії впроваджених атомів водню в сполучі  $V_3Si$ ;

- визначено вплив стану 4f - електронів на термодинамічні характеристики сполук "легких" рідкоземельних іонів з алумінієм і одержані схеми рівнів енергії основного мультиплету цих іонів в даних сполуках;

виявлена залежність величини енергії повного розщеплення основного мультиплету "легких" рідкоземельних іонів в їх сполуках з металами від характеристик системи в цілому;

- встановлено, що динамічний стан системи вода - ПАР залежить від попереднього контакту з твердим сорбентом;

- запропонована емпірична формула для описання концентраційної залежності коефіцієнту самодифузії, який характеризує колективні рухи молекул у водних розчинах ПАР;

- виявлено відповідність положення максимуму в концентраційній залежності колективної частини коефіцієнту самодифузії

з критичною концентрацією міцелоутворення;  
- встановлено, що процес полімеризації комплексних сполук металів з органічними лігандами характеризується зміною в динаміці атомів і молекул в області малих енергій.

Практична і наукова цінність дисертаційної роботи полягає в наступному:

Методика отримання інформації зі спектрів розсіяння теплових нейтронів, за допомогою багатодетекторного нейтронного спектрометра за часом прольоту, базується на відповідному математичному забезпеченні, яке реалізовано у вигляді системи програм для ЕОМ, що дозволяє з високим ступенем надійності одержувати відомості про густину фононних станів речовини, характеристик взаємодії КЕП з  $4f$ -електронами РЗ іонів, кондовських флуктуаціях спіну електронів, характеристиках процесів самодифузії атомів і молекул в конденсованому стані речовини.

Результати експериментів по НПРГН, одержаних для РЗ сполук, були використані для передбачення їх макроскопічних властивостей, а запропонована емпірична формула для опису величини енергії повного розщеплення основного мультиплета дозволяє визначити величину цієї енергії без проведення трудомістких експериментальних досліджень.

Запропонована методика дослідження комплексної сполуки неюдима з ацетооцтовим ефіром дозволила пояснити причини неважливості розчинності комплексу з часом, а методика дослідження водних розчинів ПАР - запропонувати новий спосіб визначення критичної концентрації міцелоутворення (ККМ).

Основні положення, які виносяться на захист.

І. Нейтронна спектроскопія дозволяє адекватно визначити низькоенергетичні збудження в різних агрегатних станах конденсованої речовини, особливості яких можуть бути виявлені тільки

ки за допомогою розсіяння теплових нейтронів.

2. Енергія повного розщеплення основного мультиплета рідкісноземельного іона збільшується зі зменшенням числа елементів симетрії, повного момента кількості руху і ростом хвильового вектора Фермі.
3. Підвищення симетрії кристалічної ґратки характеризується зменшенням густини фононних станів в низькочастотній і високочастотній областях спектра нормальних коливань атомів.
4. Характер взаємодії молекул поверхнево - активної речовини в сорбентах визначається не тільки хімічною природою останніх, але й умовами контакту рідкої і твердої фаз.
5. Метод Булавина - Оскотського дозволяє розділити внески одностаткових та колективних рухів молекул водних розчинів поверхнево-активних речовин. Максимум внеску колективних рухів молекул у таких системах досягає при концентрації ПАР, рівній критичній концентрації міцелоутворення.
6. Сорбенти різної хімічної природи прискорюють процес міцелоутворення у водних розчинах неіонної поверхнево - активної речовини.

Апробація роботи. Результати, на основі яких написана дисертаційна робота, доповідались на семінарах відділів ядерної і теоретичної фізики ІЯД НАН України, секції вченої ради "Фізика твердого тіла" ІЯД НАН України, ІМФ НАН України, ІАЕ ім. Курчатова, ІФТГП АН Белорусії, щорічних наукових конференціях ІЯД НАН України, VII, VIII, IX Всесоюзних нарадах з використання розсіяння нейтронів в дослідженнях фізики твердого тіла (Гатчина, 1983р., Дрмала, 1985р., Зарічний, 1987р.), XIII, XIV, XV Всесоюзних нарадах з координації науково дослідних робіт з використанням дослідницьких ядерних реакторів (Томск, 1984р., Дмитровград, 1986р., Обнінск, 1988р.), у Всесоюзному

симпозіумі із спектроскопії кристалів, активованих рідкісними землями і елементами групи заліза (Казань, 1976р.), Всесоюзній конференції з фізики напівпровідників (Баку, 1982р.), Міжнародних конференціях "Структурно-динамічні властивості в неупорядкованих середовищах" (Самарканд, 1992р.), "Поверхнево-активні речовини і сировини для їх виробництва" (Шебекіно, 1992р.), "Структура і фізичні властивості неупорядкованих систем" (Львів, 1993р.), Physics in Ukraine (Kiev, 1993y.). "Благородні і рідкі метали" (Донецьк, 1994р.), "Фізика магнітних явищ" (Донецьк, 1994р.). Всеросійській нараді "Фізико-хімічні методи дослідження структури і динаміки молекулярних систем" (Йошкар-Ола, 1994р.).

Публікації. Основні результати дисертації опубліковано в 44 статтях і 16 тезах доповідей на Міжнародних і Всесоюзних наукових конференціях.

Особистий внесок автора полягає у виборі наукового напрямку досліджень, мети досліджень і конкретних завдань їх експериментального здійснення та теоретичного обґрунтування, обробці, аналізі, та узагальненні експериментальних результатів, формулюванні висновків і створення емпіричних формул для визначення величини енергії повного розщеплення основного мультиплету рідкісноземельного іона в кристалічних електричних полях різної симетрії та концентраційній залежності коефіцієнта самодифузії, який віддзеркаляє внесок колективних рухів молекул у водних розчинах поверхнево-активних речовин.

Обсяг і структура роботи. Дисертаційна робота викладена на 310 ст. машинописного тексту і складається з вступу, п'яти розділів, загальних висновків і списку цитованої літератури (389 назв на 39 ст.). Дисертація містить 106 рисунків і 18 таблиць.

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

## І. ВЗАЄМОДІЯ ТЕПЛОВИХ НЕЙТРОНІВ З РЕЧОВИНОЮ І МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ ІНФОРМАЦІЇ ПРО СТАН АТОМІВ І МОЛЕКУЛ

Методики одержання інформації про динаміку електронів, атомів і молекул із спектрів розсіяння теплових нейтронів речовиною, базуються на сучасних теоретичних уявленнях про взаємодію нейтронів з ядрами і електронами атомів і реалізовані у вигляді відповідних систем програм для ЕОМ. Наявність математичного апарата, досить потужного джерела нейтронів і відповідного експериментального устаткування дозволяють одержувати надійну інформацію про низькоенергетичні збудження (<200 мєВ) в конденсованому стані речовини.

Метод непружного розсіяння теплових нейтронів (НРТН) оснований на можливості одержання інформації про динаміку кристалічної ґратки в результаті обміну енергією нейтронів з коливними і обертовими ступенями свободи атомів і молекул. На відміну від більшості методів дослідження, які дають інформацію про фононий спектр через інші фізичні величини, усереднені по цьому спектру, метод НРТН дозволяє безпосередньо одержувати дані про характер окремих фононів (хвильовий вектор, енергія) по всій зоні Бріллуєна (дисперсійні криві), а також відомості про інтегральний частотний розподіл нормальних коливань атомів кристала (фононий спектр). Слід відзначити, що функцію густини фононних станів  $\rho(\omega)$  можна одержати безпосередньо лише для простих одноатомних кристалів з кубічною ґраткою.

Для складних кристалів із спектрів НРГН одержують функцію середньозваженої густини фононних станів  $g(\omega)$ .

$$g(\epsilon) = g(\epsilon) \left( \sum_{j=1}^N \frac{a_j}{\sqrt{M_j}} e^{-w_j} \frac{|\vec{e}_{j1} \cdot \vec{n}|}{|\vec{n}|} \right) = \frac{\epsilon}{h^2} \frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\epsilon} \frac{\epsilon k_0}{\Delta \varphi (\kappa_2^4 - \kappa_1^4)} \left( \exp(\epsilon/kT) - 1 \right) \quad (1)$$

де  $\epsilon$  - зміна енергії нейтрона в процесі розсіяння, яка відповідає енергії фонона,  $\Delta \varphi$  - кутові розміри детектора в площині, перпендикулярній площині розсіяння,  $M_j$  - маса розсіючого атома,  $\vec{e}_{j1}$  - вектор поляризації 1-ої моди  $j$ -го атома,  $k, h$  - сталі Больцмана і Планка,  $T$  - температура зразка,  $a_j$  - амплітуда когерентного розсіяння,  $e^{-2w_j}$  - тепловий фактор Дебая-Валлера,  $\kappa_1$  і  $\kappa_2$  - мінімальне і максимальне абсолютні значення зміни імпульсу нейтрона при розсіянні в області кутів  $\theta_1 - \theta_2$ ,  $\vec{n} = \vec{k} - \vec{k}_0$ ,  $\vec{k}_0$  і  $\vec{k}$  - хвильові вектори нейтрона до і після розсіяння,  $d^2 \sigma / d\Omega d\epsilon$  - двічі диференціальний переріз розсіяння нейтронів, який визначається із спектрів НРГН.

Квазіпружне розсіяння теплових нейтронів (КРГН) проявляється в розширенні спектральної лінії падаючих на зразок нейтронів і викликано наявністю трансляційних ступенів свободи атомів і молекул досліджуваної речовини. Ширина квазіпружного піка залежить від переданого, в результаті взаємодії нейтронів з речовиною, імпульсу і містить інформацію про самодифузію атомів і молекул в речовині. В моделі механізму самодифузії скачком (випадок кристалічних тіл) залежність  $\Delta E(\kappa^2)$  має вигляд:

$$\Delta E(\kappa^2) = \frac{2\hbar}{t_0} \left[ 1 - \frac{e^{-2W}}{1 + \kappa^2 D t_0} \right], \quad (2)$$

а в моделі неперервної самодифузії:

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

де  $t_0$  - час, на протязі якого атом або молекула коливається,

$D$  - коефіцієнт самодифузії атомів або молекул,  $e^{-2W_j}$  - тепло-  
вий фактор Дебая - Валлєра.

Метод КРТН не приводить до порушення структурних і енергетичних умов речовини і характеризується часом спостереження за формуванням коефіцієнта самодифузії  $\sim 10^{-(10-12)}$  с, що дозволяє робити висновки відносно характеру руху атомів і молекул, ступеня квазікристалічності цього руху і особливостей механізмів самодифузії.

Малі магнітний момент, нейтрони взаємодіють з електронами незаповнених оболонок атомів і несуть інформацію про тонку структуру основного мультиплета рідкісноземельного (РЗ) іона. Дана структура виникає в результаті дії кристалічного електричного поля (КЕП), створюваного оточенням магнітного іона і визначає аномальну поведінку магнітних, електричних і термодинамічних властивостей рідкісноземельних сполук при низьких температурах. Слід відзначити, що метод непружного парамагнітного розсіяння теплових нейтронів (НПРТН) є одним із ефективних методів дослідження ефектів КЕП, який дозволяє одержувати пряму інформацію про структуру рівнів енергії основного мультиплета РЗ іонів. Спектри НПРТН являють собою набір піків, положення яких співпадає з енергією переходів між рівнями, а інтенсивність - пропорційна ймовірності переходів:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_k} = \left[ \frac{\gamma e^2}{2m c} F(\vec{k}) g_j \right]^2 \frac{k'}{k} \sum_{\lambda, \lambda'} \rho_{\lambda} |\langle \lambda' | \hat{O} | \lambda \rangle|^2 \times \sqrt{\frac{41 n^2}{\pi \gamma_{\lambda\lambda'}}} \exp\left[-41 n^2 \left(\frac{E_{\lambda'} - E_{\lambda} - \epsilon}{\gamma_{\lambda\lambda'}}\right)\right], \quad (4)$$

де  $|\lambda\rangle$  і  $|\lambda'\rangle$  хвильові функції початкового і кінцевого станів зразка,  $\vec{k}$  і  $\vec{k}'$  - хвильові вектори нейтрона до і після розсіяння,  $\epsilon = E_k - E_{k'} = \frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - k'^2)$  - зміна енергії нейтрона при розсіянні,  $E_k, E_{k'}, E_{\lambda}, E_{\lambda'}$  - початкові і кінцеві енергії нейтрона

і розсіюваче відповіддю;  $\gamma = -1.01$ ,  $e$  і  $m_e$  - заряд і маса електрона,  $c$  - швидкість світла,  $F(\vec{k})$  - магнітний формфактор,  $g_j$  - фактор Ланде,  $\hat{J}_{1,d}$  - компонента оператора повного моменту кількості руху  $\hat{J}_{1,d}$ , яка перпендикулярна вектору розсіяння  $\vec{k}$ .

$$\rho_\lambda = \exp(-E_\lambda/kT) / \sum_\lambda \exp(-E_\lambda/kT) \quad (5)$$

-фактор заселеності рівнів основного мультиплету РЗ іона (розподіл Больцмана),  $\gamma_{\lambda\lambda'}$  - ефективна ширина піка НПРН:

$$\delta(\epsilon + E_{\lambda'} - E_\lambda) \rightarrow \sqrt{\frac{41n_2}{\pi\gamma_{\lambda\lambda'}}} \exp\left[-41n_2\left(\frac{E_{\lambda'} - E_\lambda - \epsilon}{\gamma_{\lambda\lambda'}}\right)\right] \quad (6)$$

Квазіпружне парамагнітне розсіяння теплових нейтронів (КПРН) викликане наявністю в досліджуваних системах кондовських флуктуацій спіну електронів і проявляється в розширенні пружного піку. Флуктуації спіну електронів виникають в результаті взаємодії електронів провідності з f-електронами (s-f взаємодія) в системах на основі церію і урану (системи з важкими ферміонами), де густина електронних станів на рівні Фермі при низьких температурах в 100-1000 раз більша, ніж у нормальних металах.

Кожен із перерахованих методів нейтронної спектроскопії, а також сполучення цих методів, дозволяють одержувати унікальну інформацію про низькоенергетичні збудження конденсованого стану речовини. Труднощі, що виникають при ідентифікації цих збуджень, вирішуються як конструкційними особливостями експериментального устаткування (можливість зміни початкової енергії нейтронів і одночасного вимірювання під різними кутами розсіяння, тобто при різних значеннях переданого імпульсу і т.д.) і методологією експерименту, так і технологією проведення експериментів.

## 2. ДОСЛІДЖЕННЯ ДИНАМІКИ АТОМІВ КРИСТАЛІЧНОЇ ГРАТКИ

Одержані нами методом НРГН спектри частот нормальних коливань атомів алімо - ітриєвого і ітрий - галієвого гранатів, вольфраматів кальція, барія і стронція, двоокису цирконію і твердих розчинів на його основі, сплавів міді з титаном і заліза з ванадієм, лужно - галоїдних кристалів, сполук лантану з алумінієм,  $\nu_3\text{Si}$  в звичайному і насиченому воднем станах,  $\text{TiSe}$  в полікристалічному стані і в порожнинах цеоліта, сегнетоелектриків  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  і  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ , високотемпературно - надпровідної кераміки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  містять унікальну інформацію про динаміку атомів в цих сполуках, яка полягає в наступному:

-Для вольфраматів кальцію, барія, стронцію, виявлені в області енергії 60-90 мєВ коливання, пов'язані з аномально великою дисперсією акустичних і оптичних гілок.

-Сильні міжмодові взаємодії виявлені і в  $\text{TiSe}$ .

-Введення оксидів-стабілізаторів в ґратку  $\text{ZrO}_2$ , яке приводить до фазового переходу із моноклінної сингонії в кубічну, а також перехід із розупорядкованого стану в упорядкований сплавів  $\text{Fe-Co-2}\% \text{V}$  і  $\text{Cu-4.5}\% \text{Ti}$  супроводжується зменшенням густини фононів в низькочастотній і високочастотній частинах спектру частот нормальних коливань атомів.

-В сполуках з помітно різними масами атомів ( $\text{NaI}, \text{CaCl}, \text{La}_x\text{Al}_y$ ) відбувається перціальне розділення густин коливань цих атомів.

-При введенні домішки легкого атому ( $\text{Cl}, \text{H}$ ) в матрицю із важких елементів ( $\text{CaI}, \nu_3\text{Si}$ ) за границей спектру коливань атомів вихідної матриці з'являються локальні коливання, які відповідають коливанням легкої домішки (рис.1).

-Виявлений в спектрі НРГН на  $\nu_3\text{Si}+\text{H}$  в районі 1,5 мєВ (рис.1) пік зв'язаний з переходами атомів водню між двома виродженими (або майже виродженими) найнижчими рівнями енергії, які відпо-

відають двом вузловим позиціям атомів водню.

-Густина фононних станів для селену, який знаходиться в порах цеоліту, у високочастотній частині спектру ідентична густині аморфного селену, а в низькочастотній ( $< 7$  мєВ) спостерігається помітне зменшення густини коливань.

-Виявлена незначна перебудова в спектрах густини фононних станів (рис.2)  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  при пониженні концентрації кисню  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  в області низьких частот ( $< 30$  мєВ) і значна у високочастотній області вказує на зміну симетрії (перехід ор-

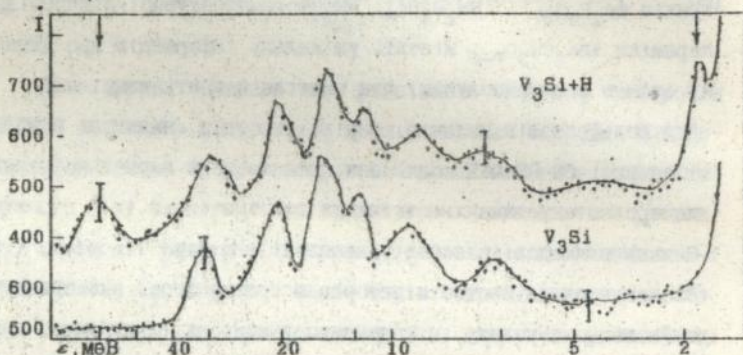


Рис.1. Спектри НРТН на  $V_3Si$  і  $V_3Si+H$ .  $I$  - число відліків,  $\epsilon$  - енергія передачі.

торомбічна - тетрагональна фаза), а також на суттєвий вклад коливань атомів кисню у високочастотну частину спектра і на зміни практично всіх силових констант.

Одержані нами результати, а також наявні в літературі дані, дозволяють зробити деякі узагальнення, а саме:

Структурні фазові переходи, які супроводжуються збільшенням елементарної комірки упорядкованої фази в ціле число раз (позиційне упорядкування) або кратне (модульовані або неспівровмірні структури) в порівнянні з вихідною неупорядкованою

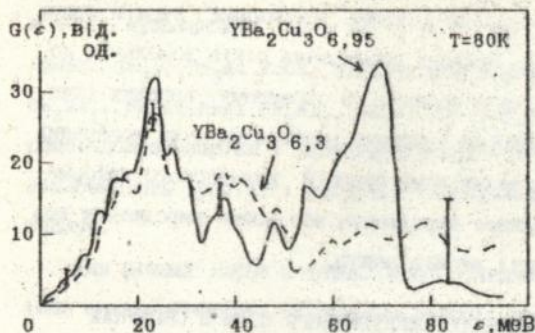


Рис. 2. Середньо-  
зважена густина  
фононних станів  
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

фазов, а також зміною симетрії в результаті стабілізуючих домішок, загартування або відшарування, характеризуються зміною вихідних спектрів нормальних коливань атомів. При пониженні симетрії досліджуваної сполуки відбувається значне збільшення густини фононних станів у високочастотній частині спектру при суттєвій різниці мас атомів і невелике при незначній різниці цих мас. У низькочастотній частині спектра при пониженні симетрії відбувається пом'якшення акустичних мод.

Співвідношення мас атомів помітно впливає на спектри густини фононних станів. Якщо досліджувана сполука складається із атомів приблизно однакової маси, то спектр нормальних коливань атомів не буде мати чітко виражених особливостей. Помітна різниця в масах атомів кристалічної ґратки приводить до розділу парціальних густин коливань цих атомів, тобто до утворення енергетичної щільності в спектрах нормальних коливань. Для таких сполук можливі міжмодові взаємодії різної інтенсивності.

При впровадженні в матрицю атомів приблизно такої ж маси як і атоми матриці, відбувається деформація спектрів нормальних коливань атомів вихідної матриці. При впровадженні легкої домішки за межами спектра коливань вихідної матриці з'являють-

ся локальні коливання, які відповідають коливанням атомів легкої домішки, причому полоси коливань домішкових атомів мають велику ширину (рис. I). Природа розширення піків локальних коливань до кінця ще не з'ясована. В окремому випадку (див. н-д, систему  $v_{3s1+n}$ ), однією з причин розширення піка локальних коливань є наявність таких конфігурацій випадкового деформаційного поля, яке залишає виродженим або майже виродженим два найнижчих рівня енергії атомів водню.

### 3. ЕФЕКТИ КРИСТАЛІЧНОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛЯ В СПОЛУКАХ З РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИМИ ЕЛЕМЕНТАМИ

Унікальні фізичні властивості сполук на основі РЗ елементів залежать, в значній мірі, від взаємодії  $4f$  - електронів з кристалічним електричним полем (КЕП), що створюється оточенням магнітного іона. Дія КЕП приводить до розщеплення основного мультиплету РЗ іона, структура енергетичних рівнів якого визначає аномалії магнітних, електричних і термодинамічних властивостей при низьких температурах.

Кристалічне поле кубічної симетрії приводить лише до часткового зняття виродження по повному моменту кількості руху  $J$ , а величина повного розщеплення основного мультиплету РЗ іона, характеризується невеликими значеннями енергії. З пониженням симетрії оточення РЗ іона число рівнів енергії основного мультиплету збільшується і для орторомбічної симетрії основний мультиплет магнітного іона повністю розщеплюється на  $2J + 1$  синглетних рівнів енергії у випадку парного числа  $4f$ -електронів і  $(2J+1)/2$  дублетів у випадку непарного. Величина енергії повного розщеплення основного мультиплету РЗ іона при цьому зростає.

Одержані нами параметри гамільтоніана кристалічного елек-

тричного поля дозволили побудувати схеми рівнів енергії основного мультиплету іонів  $Ce^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  в сполуках  $Ce_3Al$ ,  $Pr_3Al$ ,  $PrCu_5$ ,  $TbNi_5$ ,  $ErNi_5$  з гексагональною і  $CeAl$ ,  $Ce_3Al_{11}$ ,  $Pr_2Al$ ,  $PrAl$ ,  $Pr_3Al_{11}$ ,  $Nd_2Al$ ,  $NdAl$ ,  $Nd_3Al_{11}$  (рис.3) з орторомбічною симетрією і визначити вклад 4f-електронів в питому теплоємність (рис.4) і магнітну сприйнятливість (рис.5) цих сполук.

Для різних іонів в межах одної точкової групи симетрії РЗ іона спостерігається збільшення енергії повного розщеплення з ростом числа 4f-електронів для цілого і напівцілого значення J, зокрема.

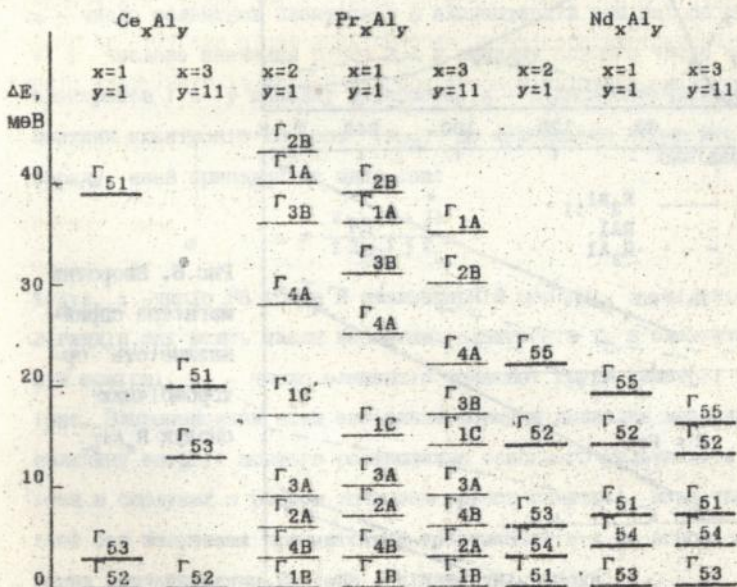


Рис.3.Схема рівнів енергії основного мультиплету іонів  $Ce^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$  в орторомбічних сполуках  $R_xAl_y$ .

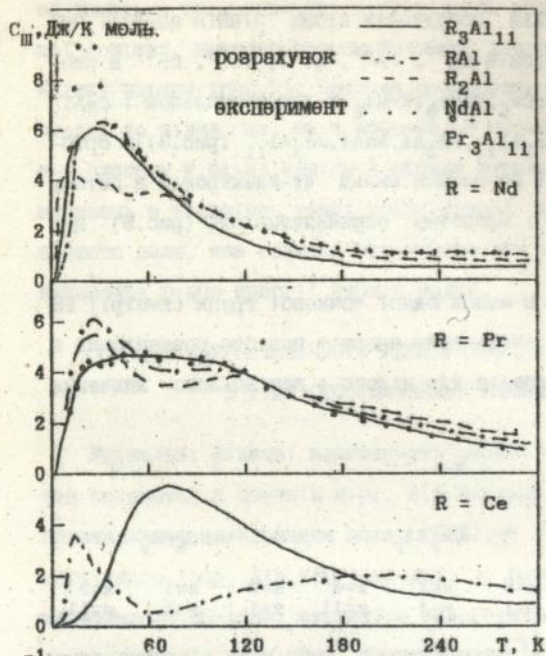


Рис. 4. Теплоемность Шоттки орторомбических сполук  $R_xAl_y$ .

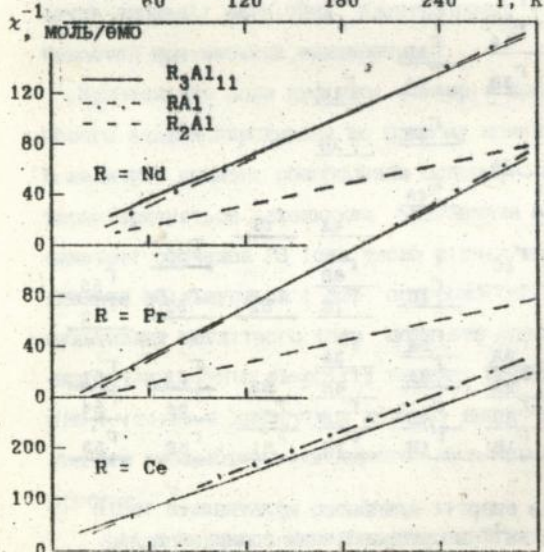


Рис. 5. Зворотня магнітна сприйнятливність орторомбических сполук  $R_xAl_y$ .

В результаті аналізу великого числа експериментальних значень величини енергії повного розщеплення основного мультиплету РЗ іона  $\Delta E_p$ , нами запропонована емпірична формула для одержання цього значення  $\Delta E_p$ :

$$\Delta E_p = \frac{J_z}{(2J+1)} \frac{ae^2 r_{4f}}{n_s (\sigma_J^2 J(J+1))^2} \left( \frac{\sigma_J^2 J(J+1)}{4r_{4f}^2} - \frac{\sigma_J J_z k_F}{r_{4f}} + k_F^2 \right), \quad (7)$$

де  $J$  - повний момент кількості руху,  $J_z$  - максимальне значення проекції вектора  $J$  на вісь  $z$ ,  $r_{4f}$  - радіус  $4f$ -оболонки,  $\sigma_J$  - фактор розщеплення Ланде,  $e$  - значення елементарного заряду,  $k_F$  - хвильовий вектор Фермі:

$$k_F = \sqrt{\frac{3\pi^2 z}{V}}, \quad (8)$$

$z$  - число валентних електронів в елементарній комірниці об'ємом  $V$ ,  $\gamma$  - числове значення рівне 2,4 у випадку парного числа  $4f$  - електронів і 3 - у випадку непарного,  $a$  - відношення числа валентних електронів РЗ іона ( $Z_{PZ}$ ) до середнього числа носіїв заряду, який припадає на один іон:

$$a = \frac{Z_{PZ}(1+j)}{1 Z_{PZ} + j Z_L}, \quad (9)$$

$1+j=z$ ,  $1$  - число РЗ іонів в елементарній комірниці,  $j$  - кількість лігандів, які мають число валентних електронів  $Z_L$  в елементарній комірниці,  $n_s$  - число елементів точкової групи симетрії РЗ іона. Запропонована нами емпірична формула дозволяє визначити величину енергії повного розщеплення основного мультиплету РЗ іона в сполуках з різном точковою групою симетрії магнітного іона без залучення працездатних експериментів і на основі відомих характеристик РЗ іона і цікавих сполук.

Для сполук преевдому з алумінієм спостерігається лінійна залежність параметрів гамільтоніана КЕП (табл. I) від числа

електронів провідності, які припадають на один магнітний іон. Для сполук церія і неодима з алюмінієм такої закономірності не виявлено. Помітна тенденція до зменшення абсолютного зна-

Таблиця I. Параметри гамільтоніана КЕП  $A_n^m$  для орторомбічних сполук Ce, Pr і Nd з Al в одиницях  $K \text{ \AA}^{-n}$ .

	CeAl	Ce <sub>3</sub> Al <sub>11</sub>	Pr <sub>2</sub> Al	PrAl	Pr <sub>3</sub> Al <sub>11</sub>	Nd <sub>2</sub> Al	NdAl	Nd <sub>3</sub> Al <sub>11</sub>
$A_2^0$	-939	-767	-1260	-1260	-1320	-1694	-1674	-1653
$A_2^2$	313	-470	1640	1370	750	1919	1752	1418
$A_4^0$	-4396	-1656	-270	-680	-2700	6208	5206	3604
$A_4^2$	-2006	2057	6620	5980	3310	2756	2598	1964
$A_4^4$	-4729	-679	320	160	-990	-2276	-3114	-1437
$A_6^0$	-	-	10	70	-950	74	51	12
$A_6^2$	-	-	600	420	-270	11	1,6	-14
$A_6^4$	-	-	1180	1120	620	79	-73	-84
$A_6^6$	-	-	12	-50	-390	73	19	-2,3

Похибка при визначенні параметрів гамільтоніана КЕП не перевищує 8%.

Зміна параметра гамільтоніана КЕП другого порядку (табл. I) від сполуки  $RZ_2Al$  до  $RZ_3Al_{11}$  ( $RZ = Ce, Pr, Nd$ ) і в ізоструктурних сполуках  $RZ_xAl_y$  від  $Nd_xAl_y$  до  $Ce_xAl_y$ . Із збільшенням числа 4f-електронів RZ іона в сполуках  $RZ_xAl_y$  збільшується вклад електронів провідності в параметр КЕП другого порядку. Модель ефективних точкових зарядів придатна для описання параметрів другого і четвертого порядків і непридатна для описання параметрів шостого порядку.

В спектрах розсіяних нейтронів сполуками церія з алюмінієм спостерігаються особливості, які зв'язані як з коливними ступенями свободи атомів і переходами між рівнями енергії ос-

новного мультиплетета 4f-електронів магнітного іона, що характерно для рідкісноземельних сполук, так і з кондовськими фліктуаціями спіну електронів.

Слід підкреслити, що орторомбічні сполуки празеодиму з алмінієм ( $\text{Pr}_3\text{Al}_{11}$ ,  $\text{PrAl}$ ) є досить характерними модельними об'єктами дворівневих систем. Магнітне упорядкування в цих сполуках виникає внаслідок індукування магнітного моменту першим збудженим рівнем основному стану.

#### 4. САМОДИФУЗІЯ МОЛЕКУЛ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

При розгляді процесів самодифузії молекул у водних розчинах для аналізу експериментальних даних нами використано метод Булавіна - Оскотського, в якому, виходячи з ієрархії часових масштабів рухів молекул, розширення квазіпружного піка може бути подано у вигляді:

$$\Delta E(\kappa^2) = \Delta E_{\text{Л}}(\kappa^2) + \Delta E_{\text{Ф}}(\kappa^2), \quad (\text{I})$$

де  $\Delta E_{\text{Л}}(\kappa^2)$ ,  $\Delta E_{\text{Ф}}(\kappa^2)$  - відповідно колективний та одночастковий внески рухів молекул в розширення квазіпружного піка.

Тоді рівняння для розширення квазіпружного піка, яке спостерігається в експерименті, можна представити у вигляді:

$$\Delta E = \frac{2\hbar}{t_0} \left[ 1 + \kappa^2 D_{\text{Л}} t_0 - \frac{e^{-2W}}{1 + \kappa^2 D_{\text{Ф}} t_0} \right], \quad (\text{II})$$

де  $D_{\text{Л}}$  - коефіцієнт самодифузії центрів коливань атомів і молекул,  $D_{\text{Ф}}$  - коефіцієнт самодифузії, який враховує рух (стрибки) атомів і молекул на протязі часу  $t_0$ ,  $D_{\text{Л}} + D_{\text{Ф}} = D$ .

Характеристики самодифузії молекул у водних розчинах негативноі (табл.2) і катіонної ПАР вказують на велику мобільність молекул, особливо при концентрації рівній критичній концентрації міцелотворення. В процесі міцелотворення гідрофобна час-

тина молекул ПАР вилучається із водного оточення завдяки колективним діям молекул води і в районі ККМ коефіцієнт самодифузії  $D_{\text{л}}$  досягає максимуму (рис.6). Подальше збільшення концентрації ПАР у воді приводить спочатку до зменшення значення  $D_{\text{л}}$ , а потім - до плавного зростання.

При концентраціях розчинів набагато менших ККМ значний вплив на динаміку молекул води має гідрофобна частина молекул ПАР, яка приводить до зменшення повного коефіцієнта самодифузії  $D$  (рис.6) і збільшення квазікристалічності води. Причому, чим більший об'єм займає гідрофобна частина молекули ПАР, тим виразніше це проявляється.

Для опису концентраційної залежності коефіцієнта самоди-

ммоль/л	С		D	$D_{\text{л}}$	$D_{\text{Ф}}$	$\tau_0$
	$10^{-2}\%$	ККМ				
	10000		0,15			
0	0	0	2,23	0,46	1,77	2,8
0,012	0,08	0,05	2,2	0,52	1,68	2,2
0,053	0,34	0,22	1,8	0,68	1,12	2,0
0,06	0,39	0,25	1,8	0,68	1,12	2,0
0,15	0,97	0,63	1,97	0,68	1,29	1,96
0,228	1,47	0,95	2,0	0,69	1,31	1,95
0,24	1,55	1,0	2,03	0,69	1,34	1,9
0,282	1,82	1,18	2,05	0,7	1,35	1,88
0,47	3,02	1,95	2,14	0,5	1,64	1,8
0,595	3,84	2,48	2,2	0,34	1,86	1,8
0,96	6,2	4	2,3	0,04	2,26	1,79
1,2	7,8	5	2,38	0,08	2,3	1,78
1,44	9,3	6	2,4	0,09	2,31	1,78
1,92	12,4	8	2,44	0,11	2,33	1,76
2,76	17,6	11,5	2,51	0,16	2,35	1,75
3,6	23,3	15	2,52	0,17	2,35	1,73
4,32	27,9	18	2,54	0,18	2,36	1,72

Таблиця 2. Характеристики процесу самодифузії молекул у водних розчинах тритону X-100.  $D, D_{\text{л}}, D_{\text{Ф}}$  - повний коефіцієнт самодифузії і внески в нього від колективних і одностаткових рухів молекул.

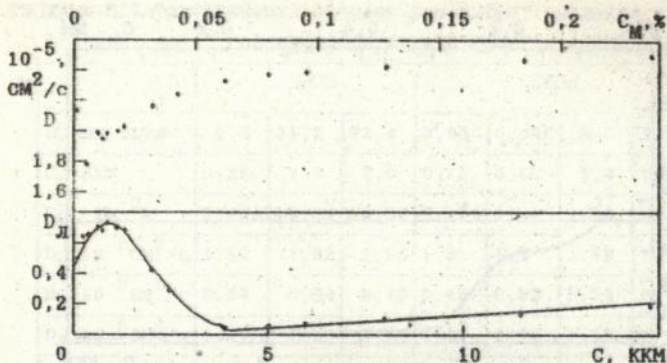


Рис.6. Концентраційна залежність загального коефіцієнта само-  
дифузії і внеску від колективних рухів молекул  $D_L$  у во-  
дних розчинах тритону X-100.

фузії, який відзеркалює внесок колективних рухів молекул у водних розчинах поверхнево-активних речовин в загальний коефіцієнт самодифузії, нами запропонована емпірична формула:

$$D_L = D_{LH_2O} \frac{100 - C_M}{100} e^{\ln \alpha \left[ 1 - \left( \frac{C_M - K_1}{K_1} \right)^2 \right]} + D_{LTX} \frac{C_M}{100} e^{\beta \left[ 1 - \left( \frac{C_M - K_2}{100 - K_2} \right)^2 \right]} \quad (12)$$

де  $D_{LH_2O}$  і  $D_{LTX}$  - внесок колективних рухів молекул в загальний коефіцієнт самодифузії для чистої води і тритону X-100,  $C_M$  - концентрація ПАР у воді в мас.%,  $K_1$ ,  $K_2$  - критичні концентрації міцелотворення і агрегування, для тритону X-100  $\alpha=1.47$ ,  $\beta=-53.9$ , для гексадецилпиридинію броміду  $\alpha=1.16$ ,  $\beta=0$  для додецилпиридинію броміду  $\alpha=1.31$ ,  $\beta=0$ .

Присутність у водних розчинах неіонної ПАР сорбентів гідрофобної і гідрофільної (рис.7) природи приводить до різного

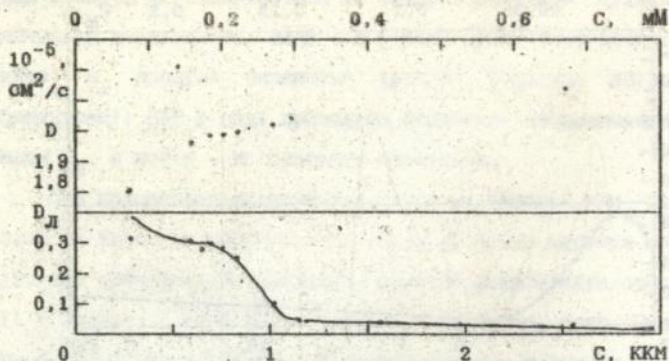


Рис. 7. Концентраційна залежність загального коефіцієнта самодифузії і внеску від колективних рухів молекул  $D_L$  у водних розчинах тритону X-100 після контакту з силікагелем.

впливу їх на динаміку молекул розчину при концентраціях менше і більше ккм. Для концентрацій  $< 1.0$  ккм дія графітованої сажі приводить до зсуву  $K_1$  на  $c = 0,0207$  мас.%, тобто до прискорення процесу міцелутворення внаслідок адсорбції молекул ПАР на цьому сорбенті. При концентраціях  $> 1.0$  ккм графітована сажа, взаємодіючи з гідрофобними ділянками оксигетильних ланцюгів молекул ПАР, які знаходяться в міцелярному стані, приводить до збільшення гідрофобності міцел і їх ущільненню. Гідрофільний сорбент при концентраціях  $< 1.0$  ккм також сприяє прискоренню процесу міцелутворення (зсуває  $K_1$  на  $c = 0,0305$  мас.%). При концентраціях ПАР  $\geq 1.0$  ккм силікагель адсорбує міцели.

Збільшення алкільної частини молекул катіонної ПАР приводить до зменшення загального коефіцієнта самодифузії молекул у водних розчинах ПАР (табл.3), а також зменшення часу існування молекул в коливному стані  $\tau_0$ . Зростання концентрації катіонної ПАР приводить до збільшення внеску колективних рухів молекул в повний коефіцієнт самодифузії, роль яких зменшується після перевищення ККМ.

Таблиця 3. Характеристика процесу самодифузії молекул в водних розчинах до- і гексацеллпиридиній броміда (ДДПБ і ГДПБ).

	ДДПБ			ГДПБ			
C, ммоль/л	2,8	11,2	22,4	0,15	0,396	0,6	1,18
C, ККМ	0,25	1,0	2,0	0,25	0,66	1,0	1,97
C <sub>н</sub> , 10 <sup>-2</sup> %	7,485	29,94	59,88	0,485	1,28	1,94	3,82
D, 10 <sup>-5</sup> см <sup>2</sup> /с	1,94	1,92	1,86	1,8	1,7	1,69	1,68
D <sub>л</sub> , 10 <sup>-5</sup> см <sup>2</sup> /с	0,53	0,64	0,46	0,48	0,52	0,54	0,49
D <sub>ф</sub> , 10 <sup>-5</sup> см <sup>2</sup> /с	1,41	1,28	1,4	1,32	1,18	1,15	1,19
t <sub>0</sub> , 10 <sup>-12</sup> с	1,84	1,86	2,3	2,1	2,16	2,18	2,2

### 5. ДОСЛІДЖЕННЯ ДИНАМІКИ АТОМІВ МАКРОМОЛЕКУЛ І СТАНУ АДСОРБЦІЙНИХ ШАРІВ

Результати досліджень, які приведені в даній роботі стосуються молекул, сполуки яких одержали широке застосування в практиці завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям і функціональній ролі їх специфічного складу.

Одна із примітних властивостей комплексних сполук органічних лігандів з металами-наявність мігруючих атомів водню, які беруть участь в утворенні комплексів і сприяють підсиленню зв'язку між макромолекулами. Так, в сполуках металів з енантгидроксамовою кислотою таким атомом є водень при азоті цієї кислоти, рухливість якого залежить від маси і заряду металу в комплексі (табл.4). В сполуках неодиму з віттоодтовим ефіром (табл.4), як було показано нами, водень приймає участь в утворенні зв'язків між макромолекулами, що сприяє полімеризації даного комплексу.

Дослідження концентрованих водних розчинів електролітів, а також кристалогідрату хлориду кобальту дозволяють припусти-

Таблиця 4. Характеристики процесу самодифузії атомів водню в комплексних сполуках металів з органічними лігандами.

Комплекси	L=CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -CO <sub>2</sub> -NH				Nd(AУЭ) <sub>2</sub>			
	NiL <sub>2</sub>	CuL <sub>2</sub>	ZrL <sub>2</sub>	NdL <sub>3</sub>	t= 59	37	8	0.1
D, 10 <sup>-6</sup> см <sup>2</sup> /с	1,77	1,67	1,52	1,36	1,9	2,8	4,5	6,1
τ <sub>0</sub> , 10 <sup>-12</sup> с	4,39	4,61	5,1	5,49	7,7	5,9	5,2	4,7
l, Å	0,68	0,68	0,68	0,67	0,94	1,0	1,19	1,31

t-місяців пройшло з дня синтезу до проведення експерименту.

ти, що зі зростанням концентрації електроліту відбувається руйнування структури розчинника та утворення нової, яка має симетрію рівноважних положень атомів водню нижчу, ніж у воді.

Результати досліджень адсорбційних шарів вказують на значний вплив динаміки молекул розчину ПАР на їх стан. Так, різні

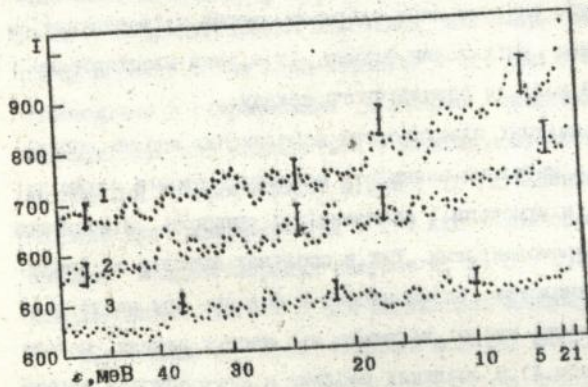


Рис.8. Спектри НРТН молекулами тритону х-100, адсорбованими на силікагелі (спектри 1 і 2) і силікагелю (3).

способи контакту, а саме, статичні умови (рис.8, спектр 1) і умови неперервного підводу рідкої фази (спектр 2) гідрофільного сорбенту силікагелю (спектр 3) з водним розчином ПАР приводить до того, що на поверхні силікагелю, відділеного від розчину, молекули ПАР закріплюються різними частинами -гідрофільною (на рис.8 пік в районі 2,56 мєВ зумовлений коливанням

гідрофобної частини молекул ПАР) і гідрофобов (на рис.8 пік в районі 1,42 меВ зумовлений коливанням гідрофільної частини молекул ПАР). Різні способи відділення (швидкий декантацією і повільний фільтруванням) також приводять до різних станів адсорбційних шарів молекул неіонної ПАР.

#### ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Нейтронна спектроскопія низькоенергетичних збуджень конденсованого стану дає можливість за допомогою єдиного методу розсіяння теплових нейтронів прослідкувати низькоенергетичні процеси руху в різних агрегатних станах конденсованого середовища.

2. При дослідженні речовини в кристалічному стані встановлено:

2.1. Параметри гамільтоніана кристалічного електричного поля другого порядку в орторомбічних сполуках  $\text{Ce}$ ,  $\text{Pr}$  і  $\text{Nd}$  з  $\text{Al}$  збільшуються за абсолютним значенням із зростанням хвильового вектору Фермі і числа  $4f$ -електронів.

2.2. Енергія повного розщеплення основного мультиплету рідкісноземельного іона збільшується з зменшенням числа елементів симетрії, повного момента кількості руху і зростанням хвильового вектора Фермі.

2.3. Магнітне впорядкування в орторомбічних сполуках  $\text{Pr}_3\text{Al}_{11}$  і  $\text{PrAl}$  настає внаслідок індукування магнітного моменту першим збудженим рівнем основному стану.

2.4. Різниця в низькочастотній частині спектрів НРТН на  $\nu_3\text{Si}$  і  $\nu_3\text{Si}+\text{n}$  зумовлена переходами атомів водню між (квазі) вивродженими найнижчими рівнями енергії, що відповідають різним міжвузловим позиціям атомів водню.

2.5. Підвищення симетрії кристалічної ґратки характеризується зменшенням густини фононних станів в низькочастотній і ви-

сокочастотній областях спектра нормальних коливань атомів.

3. При дослідженні речовини в рідкому стані виявлено:

3.1. Метод Булавіна-Оскотського дозволяє проаналізувати деталі теплового руху молекул в складних розчинах, таких як розчини поверхнево-активних речовин.

3.2. Вклад колективних рухів в коефіцієнт самодифузії молекул водних розчинів поверхнево-активних речовин досягає максимуму при концентрації ПАР рівній критичній концентрації міцелутворення.

3.3. Сорбенти різної хімічної природи прискорюють процес міцелутворення у водних розчинах неіонної поверхнево-активної речовини.

3.4. При концентраціях розчинів набагато менших ККМ гідрофобна частина молекул ПАР сприяє додатковому структуруванню води і приводить до зменшення повного коефіцієнта самодифузії і внеску в нього одночасткових рухів молекул.

3.5. Збільшення концентрації електроліту у воді і перехід до кристалогідрату приводить до зниження симетрії рівноважних положень атомів водню в системі.

4. При дослідженні речовини в стані адсорбційних шарів встановлено, що характер взаємодії молекул поверхнево-активної речовини з сорбентами визначається не тільки хімічною природою останніх, але й умовами контакту рідкої і твердої фаз.

5. При дослідженні складних молекулярних систем показано, що процес комплексоутворення сполук металів з органічними лігандами супроводжується підвищенням симетрії рівноважного положення атомів водню і зближенням макромолекул.

ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНІ В РОБСТАХ:

1. Василькевич А.А., Горбачев Б.М., Зотеев О.В., Іваніцкая П.Г.,

Кротенко В.Т., Минков Б.И., Пасечник М.В., Слисенко В.И. Фононный спектр аллюмо-иттриевого граната//ФТТ.-1976.-18, в.1.-С. 3195-3199.

2. Василькевич А.А., Горбачев Б.И., Зотеев О.Е., Иваницкий П.Г., Козлов В.Д., Кротенко В.Т., Крылов В.С., Пасечник М.В., Слисенко В.И. Фононный спектр решетки двуокиси циркония и твердых растворов на его основе//УФЖ.-1976.-21, №9.-С.1564-1566.

3. Василькевич А.А., Горбачев Б.И., Иваницкий П.Г., Кротенко В.Т., Пасечник М.В., Слисенко В.И. Фононный спектр кристалла NaI//УФЖ.-1976.-21, №9.-С.1446-1448.

4. Василькевич А.А., Горбачев Б.И., Зотеев О.Е., Иваницкий П.Г., Кротенко В.Т., Минков Б.И., Пасечник М.В., Скоробогатов Б.С., Слисенко В.И. Изучение неупругого рассеяния медленных нейтронов на вольфраматах кальция, бария и стронция//УФЖ.-1980.-25, №3.-С.381-385.

5. Василькевич А.А., Зотеев О.Е., Иваницкий П.Г., Кротенко В.Т., Нестеренко Е.Г., Пасечник М.В., Слисенко В.И. Изучение влияния упорядочения на спектр колебаний атомов решетки сплава Fe-Co<sub>2</sub>xv при помощи неупругого рассеяния медленных нейтронов//Металлофизика.-1981.-3, №2.-С.55-58.

6. Пасечник М.В., Иваницкий П.Г., Нестеренко Е.Г., Василькевич А.А., Зотеев О.Е., Кротенко В.Т., Слисенко В.И. Изучение динамики атомов сплава Cu-4,5%Ti методом неупругого рассеяния медленных нейтронов//Металлофизика.-1983.-5, №5.-С.50-54.

7. Алексеев П.А., Василькевич А.А., Иваницкий П.Г., Кротенко В.Т., Пасечник М.В., Садиков И.П., Слисенко В.И. Влияние замещения парамагнитного иона в системе  $\text{Pr}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{Al}_3$  на кристаллическое электрическое поле//УФЖ.-1983.-28, №2.-С.295-297.

8. Василькевич А.А., Горемичкин Е.А., Иваницкий П.Г., Кротенко В.Т., Мале Э., Матц В., Пасечник М.В., Слисенко В.И. Изучение неуп-

ругого парамагнитного рассеяния нейтронов с помощью времяпро-  
летного спектрометра//УФЖ.-1993.-28,№2.-С.272-275.

9.Вахрушев С.В., Квятковский Б.Е., Окунева Н.М., Аллахвердиев  
К.Р.,Сардарлы Р.М.,Бахышев М.А.,Василькевич А.А., Иваницкий  
П.Г., Кротенко В.Т., Слисенко В.И.Неупругое рассеяние нейтро-  
нов в  $\text{t1Se}$ // ФТТ.-1984.-26,№4.-С.1225-1228.

10.Goremuchkin E.A., Myhle E., Ivanitskii P.G.,Krotenko V.T.,  
Pasechnik M.V., Slisenko V.I., Vasilkevich A.A., Lippold B.,  
Chbstyakov O.D.,Savitskii E.M. Crystal electric field split-  
ting in  $\text{TbNi}_5$  and  $\text{ErNi}_5$  studied by inelastic neutron scatter-  
ring//Phys.St.Sol.(b).-1984.-121.-P.623-631.

11.Булавин Л.А., Василькевич А.А.,Дорош А.К., Иваницкий П.Г.,  
Кротенко В.Т., Слисенко В.И. Самодиффузия воды в водных рещ-  
торах одно-однозарядных электролитов// УФЖ.-1986.-31,№11.-С.  
1703-1707.

12.Иваницкий П.Г.,Слисенко В.И.,Василькевич А.А.,Кротенко В.Т.  
Литвин С.Е.,Морововский А.Е.,Пан В.М., Пасечник М.В. Исследо-  
вание кристаллического электрического поля в орторомбическом  
соединении  $\text{Pr}_3\text{Al}_{11}$  методом неупругого рассеяния нейтронов //  
ФТТ.-1988.- 30,№5.-С.1436-1442.

13.Baryakhtar V.G., Vasilkevich A.A., Ivanitsky P.G.,Krotenko  
V.T.,Maistrenko A.N.,Morozovsky A.E.,Pan V.M.,Pasechnik M.V.,  
Slisenko V.I. Phonon density of states in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ // Physica  
C.-1989. -162-164.-P.466-467.

14.Иваницкий П.Г., Пан В.М., Слисенко В.И., Василькевич А.А.,  
Кротенко В.Т.,Майстренко А.Н.,Морововский А.Е.Локальные коле-  
бания атомов водорода в  $\text{v}_3\text{Si}$ //ФТТ.-1990.-16,№11.-С.1459-1462.

15.Булавин Л.А.,Вербицкая Г.Н.,Василькевич А.А.,Иваницкий П.Г.  
Кротенко В.Т.,Майстренко А.Н., Слисенко В.И. Обобщенный час-  
тотный спектр раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в  $\text{D}_2\text{O}$ //Физика жидкого состояния.

16. Василькевич А.А., Иваницкий П.Г., Клепко В.В., Кротенко В.Т., Майстренко А.Н., Мельниченко Ю.В., Слисенко В.И. Динамика макромолекул желатин в твердом и гелеобразном состоянии // Физика жидкого состояния. - 1990. - 18-С.102-105.

17. Иваницкий П.Г., Слисенко В.И., Василькевич А.А., Кротенко В.Т. Майстренко А.Н. Средневзвешенная плотность фоновых состояний соединений лантана с алюминием//УФЖ.-1991.-36,№2.-С.291-292.

18. Кармазина Т.В.; Клименко Н.А., Слисенко В.И., Иваницкий П.Г., Василькевич А.А.; Кротенко В.Т., Майстренко А.Н. Применение неупругого рассеяния медленных нейтронов для исследования силикагеля после контакта с раствором ПАВ//Коллоид. ж.-1991.-53, №2. -С.356-359.

19. Кармазина Т.В., Клименко Н.А., Слисенко В.И., Иваницкий П.Г., Василькевич А.А., Кротенко В.Т., Майстренко А.Н. Исследование графитированной сажи после контакта с водным раствором ПАВ методом рассеяния медленных нейтронов//Химия и технология воды.- 1991.-13, №8.-С.678-681.

20. Слисенко В.И., Иваницкий П.Г., Василькевич А.А., Кротенко В.Т., Майстренко А.Н. Исследование кристаллического электрического поля в соединениях  $Pr_2Al$  и  $PrAl$  методом неупругого рассеяния нейтронов// УФЖ.-1993.-38,№4.-С.601-606.

21. Василькевич А.А., Иваницкий П.Г., Слисенко В.И. Кротенко В.Т., Майстренко А.Н., Маркив В.Я. Кристаллическое электрическое поле и динамика спиновых флуктуаций в соединении  $CeAl$  //ФНТ.-1993.-19,№9.-С.1008-1012.

22. Василькевич А.А., Иваницкий П.Г., Слисенко В.И. Кротенко В.Т., Майстренко А.Н., Ризак В.М., Ризак И.М. Эффекты кристаллического электрического поля в соединениях  $NdAl$ //ФНТ.-1993.-35, №4.-С.947-952.

23. Иваницкий П. Г., Василькевич А. А., Слисенко В. И., Кротенко В. Т., Майстренко А. Н. Тонкая структура основного мультиплета иона  $Nd^{3+}$  в кристаллическом электрическом поле  $Nd_2Al$  // *Металлофизика*. - 1993. - 15, №8. - С. 83-86.
24. Слисенко В. И., Иваницкий П. Г., Кармазина Т. В., Клименко Н. А., Кротенко В. Т., Василькевич А. А., Майстренко А. Н. Квазиупругое рассеяние медленных нейтронов на тритоне X-100 и его водных растворах // *Укр. хим. жур.* - 1993. - 59, №6. - С. 563-567.
25. Терновая Т. В., Мирошник Г. И., Слисенко В. И., Иваницкий П. Г., Кротенко В. Т., Василькевич А. А., Майстренко А. Н. Рассеяние медленных нейтронов энантигидроксаматами никеля и неодима // *Укр. хим. жур.* - 1993. - 59, №3. - С. 259-263.
26. Василькевич А. А., Высочянский Ю. М., Иваницкий П. Г., Ризак В. М., Ризак И. М., Сливка В. Ю., Слисенко В. И. Плотность фононных состояний и термодинамические свойства сегнетовольтиков  $Sn_2P_2S_6$  и  $Sn_2P_2Se_6$  // *ФТТ*. - 1994. - 36, №5. - С. 1205-1212.
27. Василькевич О. А., Иваницкий П. Г., Пасичник М. В., Слисенко В. И., Кротенко В. Т., Майстренко О. Н. Температурные изменения уровней энергии основного мультиплета иона  $Ce^{3+}$  в концентрированной Кондо-системе  $Ce_3Al$  // *Доп. АН України*. - 1994. - №2. - С. 65-68.
28. Василькевич А. А., Иваницкий П. Г., Слисенко В. И., Кротенко В. Т., Майстренко А. Н., Маркив В. Я. Неупругое рассеяние медленных нейтронов в системе с тяжелыми фермионами  $Ce_3Al_{11}$  // *УФЖ*. - 1994. - 39, №2. - С. 150-154.
29. Василькевич А. А., Иваницкий П. Г., Слисенко В. И., Кротенко В. Т., Майстренко А. Н., Маркив В. Я. Расщепление основного мультиплета иона  $Nd^{3+}$  в кристаллическом электрическом поле соединенной  $NdAl$  и  $Nd_3Al_{11}$  // *ФНТ*. - 1994. - 20, №8. - С. 810-814.
30. Клеинко В. В., Мельниченко Ю. В., Булзувин Л. А., Иваницкий В. В., Слисенко В. И. Самодиффузия этанола в кремниевых гелях // *УФЖ*.

31. Клименко Н.А., Кармазина Т.В., Слисенко В.И., Мироник А.Г. Изменение состояния системы вода-ионное ПАВ после адсорбции на гидрофильном сорбенте//Укр.хим.ж.-1995.-Т.61, №1.-С.597-602.
32. Слисенко В.И., Мироник Г.И., Ильницькая Е.Л., Дзюба В.И., Иванецкий П.Г., Василькевич А.А. Изменения в динамике атомов водорода в процессе полимеризации бисгидроксоэтилэцетатов неодиме//Укр.хим.журн.-1995.-Т.61, №10.
33. Слисенко В.И. Кристаллические электрические поля в соединениях Pr и Al с орторомбической точечной группой симметрии редкоземельного иона.-Киев, 1987.- (Препр./КИИИ-87-53).
34. Слисенко В.И., Иванецкий П.Г., Пасечник М.В., Кротенко В.Т., Эффекты кристаллического электрического поля в соединениях  $Pr_2Al$  и  $PrAl$ .- Киев, 1987.- (Препр./КИИИ-87-30).
35. Василькевич А.А., Иванецкий П.Г., Кротенко В.Т., Майстренко А.Н., Слисенко В.И. Метод неупругого рассеяния медленных нейтронов в исследованиях эффектов кристаллического электрического поля.-Киев, 1990.-12с. (Препр./АН Украины, КИИИ-90-16).
36. Слисенко В.И., Иванецкий П.Г., Кармазина Т.В., Кротенко В.В., Василькевич А.А., Майстренко А.Н., Мироник А.Г. Квазиупругое рассеяние медленных нейтронов в исследованиях динамики молекул растворов.-Киев, 1993.-20с.- (Препр./АН Украины, КИИИ-93-13).
37. Аллахвердиев К.Р., Вахрушев С.Б., Иванецкий П.Г., Калтковский Б.Е., Кротенко В.Т., Окуньва Н.М., Сардарлы Р.М., Сеид-Раева С.М., Слисенко В.И. Исследование фононного спектра  $TiSe$  методом неупругого рассеяния нейтронов/Труды Всесоюзной конференции по физике полупроводников.-Баку, 1982.-Т.2.-С.47-48.
38. Булавин Л.А., Иванецкий П.Г., Кармазина Т.В., Клименко Н.А., Слисенко В.И. Динамика молекул воды в водных растворах ПАВ // Структурно-динамические процессы в неупорядоченных средах:Мат.

39. Кармезина Т. В., Якименко Н. А., Слисенко В. И., Иваницкий П. Г. Развитие представлений об адсорбции, образованных при адсорбции ПАВ из водных растворов на твердых сорбентах/В сб. Поверхностно - активные вещества и сырье для их производства. - Белгород: Изд. - во Везелица, 1992. - С. 53-54.

40. Ivanitsky P. G., Koryh I. A., Slisenko V. I., Krotenko V. T., Vasilkevich A. A. The slow neutron spectrometry investigations low energetic exites in condensed matter // Nuclear physics: Inter. Conf. Physics in Ukraine (Kiev, 22- 27 June, 1993). - Kiev, 1993. - P. 74-77.

41. Melnichenko Yu. B., Klepko V. V., Slisenko V. I., Ivanitsky V. V., Bulavin L. A. Mass transfer and liquid dynamics in porous polymer medium // Statistical Physics and Phase Transitions: Inter. Conf. Physics in Ukraine (Kiev, 22-27 June, 1993). - Kiev, 1993. - P. 95-99.

42. Василькевич О. А., Иваницкий П. Г., Слисенко В. И., Корж І. О., Кротенко В. Т., Майстренко О. Н. Кристалічне електричне поле в системах з важкими ферміонами  $CeAl$ ,  $Ce_3Al_{11}$ ,  $Ce_3Al$  // Сбірник статей: Матеріали щорічної наукової конференції ІЯД НАН України. Київ, 1994. - С. II6-II8.

43. Кармезина Т. В., Слисенко В. И., Мироник Г. И. Исследование динамики молекул в системах вода-ПАВ-твердые сорбенты с помощью рассеяния медленных нейтронов/В сб. Физико - химические методы исследования структуры и динамики молекулярных систем. - Йошкар - Ола, 1994.

44. Слисенко В. И., Кармезина Т. В., Мироник Г. И. Спектрометрия тепловых нейтронов в исследованиях динамики молекул /В сб. Физико-химические методы исследования структуры и динамики молекулярных систем. - Йошкар-Ола, 1994.

## АННОТАЦІЯ

Слисенко В.И. Нейтронна спектроскопія низькоенергетических возбуждений конденсированного состояния.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.14 - теплофизика и молекулярная физика. ИНИ НАН Украины, Киев, 1995.

Защищено 44 научные работы, в которых изложены результаты систематических исследований колебательных и трансляционных движений атомов, молекул в поликристаллах, сплавах, сложных молекулярных системах и водных растворах поверхностно-активных веществ, а также эффектов кристаллического электрического поля в орторомбических соединениях церия, празеодима и неодима с алюминием с помощью неупругого, квазиупругого ядерного и парамагнитного рассеяния тепловых нейтронов. Показано существенное влияние динамики электронов, атомов и молекул на макроскопические и функциональные свойства вещества.

## ABSTRACT

Vasil Slisenko. Neutron spectroscopy of low-energy excitation of condensed state.

Manuscript. Dissertation is submitted in fulfillment of requirement for a scientific degree of Philosophy Doctor (Physics) in the field of 01.04.14 - physics of heat and molecular physics. Institute for Nuclear Research, Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 1995.

44 scientific papers are comprising the systematic research the atomic and molecular oscillation and translation in polycrystals, complex molecular systems, surfactant in water water solvents and effects of crystal electric field in orthorhombic compounds Ce, Pr and Nd with Al by inelastic, quasielastic nuclear and paramagnetic thermal neutron scattering are performed. Strong of influence dynamics of electrons, atoms, molecules on the macroscopic and functional properties of the matter it has been shown.

Ключові слова: нейтронна спектроскопія, динаміка електронів, атомів та молекул, густина фононних станів, мультиплет.

Слисенко Василий Иванович  
НЕЙТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ  
ВОЗБУЖДЕНИЙ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

---

Подписано в печать: 13.11.95 Формат 60x90 16 Бум.офс.Офс.печ.  
Усл.печ.л. 2,1 Тираж 100 экз. Заказ 59

---

СКТБ с ЭП Института ядерных исследований НАН Украины  
252028, Киев-28, пр. Науки, 47





452559

AB 33.613