08

Зондовая мёссбауэровская диагностика динамических свойств замороженных слоев воды в порах монтмориллонита

© А.А. Залуцкий, Е.Н. Школьников

Ярославский государственный технический университет,
Россия, Ярославль

E-mail: zalutskii-2017@mail.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2024 г.
В окончательной редакции 28 октября 2024 г.
Принята к публикации 30 октября 2024 г.

На базе мёссбуэровской спектроскопии разработан и апробирован методический подход, позволяющий эффективно выполнить оценку величины вязкости среды по измеренному коэффициенту диффузии зонда в тонких пленках связанной воды в глинистом минерале. Процедура восстановления конкретного вида потенциала основана на анализе коэффициентов вязкости и данных измерений подвижности ионов, связанных с диффузией соотношением Эйнштейна. Результаты эксперимента восполняют отсутствующую информацию, актуальную для построения теоретической модели по образованию природных нанотрубок.

Ключевые слова: Коэффициент диффузии, микровязкость, мёссбауэровский зонд, поры.

DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59587.6478PA

Смешанная пористость, которой обладают в основном природные глины, обусловлена наличием в них различных источников происхождения пор: первичный механизм обязан нарушению кристаллической структуры минерала, а вторичный — образованию зазоров и пустот между контактирующими частицами глин (рис. 1).

Цель работы — продемонстрировать специально созданные на базе зондовой мёссбауэровской спектроскопии (МС) подходы, способные применять физику вязкоупругих и динамических (энергетических) процессов к пленкам воды, адсорбированной в порах природного монтмориллонита.

Для решения поставленной задачи из четырех форм зонда ^{57}Fe (рис. 1) наиболее эффективными, как будет показано ниже, оказались две. Спектр первой формы характерен для Fe^{3+}, состоящего из димеров и аморфных полимерных пленок (кластеров) (*1* и *2* на рис. 2, *a*, соответственно). Экспериментальный спектр второй формы представлен в виде суперпозиции двух парциальных спектров с параметрами, типичными для катионов Fe^{2+}, находящихся в высокоспиновом состоянии в двух неэквивалентных положениях. (формы *1* и *2* на вставке рис. 2, *a*). Математическая обработка экспериментальных спектров (табл. 1), полученных с использованием стандартного спектрометра в геометрии пропускания в температурном диапазоне (90–330 K), осуществлялась с помощью программного комплекса MSTools, созданного на физическом факультете МГУ В.С. Русаковым. Число парциальных спектров определялось по результатам наложения „жестких“ и „нежестких“ связей на варьируемые мёссбауэровские параметры, при этом использовались условия типа неравенств и/или задания областей игнорирования (программа SPECTR из комплекса MSTools).

Поскольку пленки воды находятся в переохлажденном жидком состоянии, то диффузная и колебательные составляющие молекулярных движений не являются статистически независимыми, в противоположность тому, что обычно предполагается при описании простых жидкостей. В нашем случае, отправной точкой для качественного описания одновременного сочетания свойств упругости и текучести (вязкости) можно считать феноменологическую релаксационную теорию Максвелла. Если ее дополнить молекулярным механизмом, например, воспользоваться при этом „дырочной“ теорией жидкостей Френкеля [1], то имеется возможность описать с единых позиций данные, полученные из мёссбауэровского эксперимента (МЭ). Для удобства анализа достаточно большой по объему экспериментальных данных фактический материал был систематизирован по размерам пор r.

1. Применение МС для исследования пленок воды, локализованных в микропорах ($r < 0.6–0.7$ nm) и супермикропорах ($0.6–0.7 < r < 1.5–1.6$ nm) монтмориллонита. Математически движение зонда под действием случайных толчков со стороны среды описывается стохастическим дифференциальным уравнением Ланжевена, которое в одномерном случае имеет вид:

$$\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \frac{1}{m}\frac{\partial U(x)}{\partial x} = \xi(t). \qquad (1)$$

Здесь функция $\xi(t)$ представляет шум, свойства которого описываются автокоррелятором

$$\langle \xi(t)\xi(\tau)\rangle = 2D\gamma^2\delta(t-\tau),$$

$U(x)$ — потенциальная энергия, m — масса мёссбауровского зонда, D — коэффициент диффузии частиц в среде, а γ^{-1} — их подвижность. При этом коэффициент

Таблица 1. Сверхтонкие параметры парциальных мёссбауэровских спектров зондовых атомов ^{57}Fe, адсорбированных в монтмориллоните, при наличии в адсорбенте обычной и дейтерированной воды: химический сдвиг δ, квадрупольное расщепление Δ, ширина линии Γ, интенсивность I

T, K	Парциальный спектр		δ^*, mm/s	Δ, mm/s	Γ, mm/s	I, %
Монтмориллонит с H_2O						
150	Fe^{3+}	1	0.814(1)	1.650(2)	0.347(5)	57(1)
		2	0.742(2)	0.604(2)	0.526(7)	43(2)
100	Fe^{2+}	1	1.63(1)	3.43(1)	0.279(5)	44(4)
		2	1.63(2)	3.10(2)	0.458(5)	42(5)
Монтмориллонит с D_2O**						
149	Fe3+	1	0.797(1)	1.634(2)	0.369(5)	59(1)
		2	0.724(2)	0.636(1)	0.480(9)	41(1)
140	Fe^{2+}	1	1.66(1)	3.38(1)	0.252(4)	55(2)
		2	1.68(1)	3.08(1)	0.360(5)	45(3)

Примечания: * Химический сдвиг относительно нитропруссида натрия. ** Глина (после предварительного удаления из нее „свободной“ H_2O) выдерживалась в парах D_2O с последующим насыщением минерала раствором, приготовленного из $^{57}FeCl_3$ и D_2O.

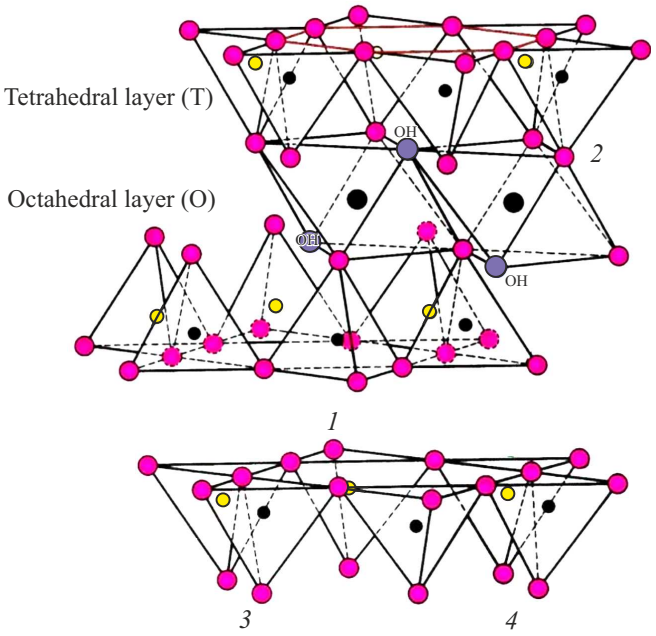

Рис. 1. Схематическое изображение пакета монтмориллонита, состоящего из элементарного структурного слоя типа 2:1 (октаэдрическая (O) Al- или Mg-кислородно-гидроксильная сетка заключена между двумя сетками кремнекислородных тетраэдров (T)) и межслоевого промежутка. Дополнительно указаны места локализации мёссбауровского зонда: *1* — межслоевое пространство минерала (кластеры и димеры Fe^{3+}); *2* — сколы пакета и лунки минерала (соединения Fe^{2+}); *3, 4* — внешняя поверхность и межпакетное пространство минерала (ионная форма Fe^{3+} (*3*) и акаганеит (*4*)).

диффузии, полученный из МЭ, и сила торможения (подвижность частицы) связаны соотношением Эйнштейна ($\gamma D = kT/m$).

Характер движения зонда и сама специфика процесса взаимодействия ионов Fe^{3+} с плотной окружающей средой (случай большого трения) позволяют смоделировать потенциал $U(x)$ в виде „частоколов“ из потенциальных барьеров, т. е. имеем своеобразную имитацию вязкой среды потенциальной „гребенкой“. Тогда аномально резкое уменьшение площади мёссбауэровского спектра $S(T)$ (нетипичное для твердого тела) без уширения спектральной линии (ширина линии Γ остается постоянной, что нетипично для жидкости (рис. 3, *a*)) во всей исследуемой области температур позволяет восстановить температурную зависимость динамической вязкости $\eta(T)$. В рамках предложенной в [2] модели ограниченной диффузии температурное поведение $S(T)$ (рис. 2, *b*) связано не с увеличением полной амплитуды движения зонда, а с сильной температурной зависимостью времени корреляции $\tau_c(T)$. Наличие временного параметра есть следствие решения уравнения (1), а его изменение с температурой $\tau_c(T) = \big(\gamma(T)\big)/\omega_0^2$ (здесь ω_0 частота гармонического осциллятора, которым моделируется движение мёссбауэровского зонда) позволяет из экспериментального поведения $S(T)$ получить зависимость $\eta(T)$ с возможностью последующей оценки искомой величины динамической микровязкости. Тогда полученное значение эффективной микровязкости „замороженной“ воды в присутствии минерала указывает на то, что свойства ближайшего окружения мёссбауэровской метки существенно отличаются от свойств „свободной“ замороженной воды без минерала (табл. 2).

2. Применение МС для исследования пленок воды, локализованных в мезопорах или переходных порах ($1.5-1.6 < r < 100-200$ nm) монтмориллонита. Использование масштабно-инвариантной теории для анализа параметров мёссбауэровских спектров зонда Fe^{3+} вблизи фазового перехода (или критической точки) показало, что скейлинг термодинамических характеристик при изменении температуры хорошо коррелирует с параметрами эффективного потенциала межчастичного взаимодействия (типа Леннарда–Джонса (Л–Д)). Тогда скейлинг параметров локальной динамики (τ или η) для 2D-льда с участием межмолекулярного отталкивающего потенциала $U(r) \sim (\sigma/r)^{3\gamma_{LJ}}$, где постоянная σ имеет смысл характерного расстояния, на котором исчезает взаимодействие, позволяет определить масштабирующий параметр γ_{LJ}. Он, в свою очередь, может быть связан с постоянной Грюнайзена γ_G, которая характеризует изменение частоты колебаний решетки в зависимости от изменения объема системы V; значение γ_G можно взять из данных проведенного нами ранее МЭ [3–5]. В нашем случае оценка γ_G осуществлялась в рамках

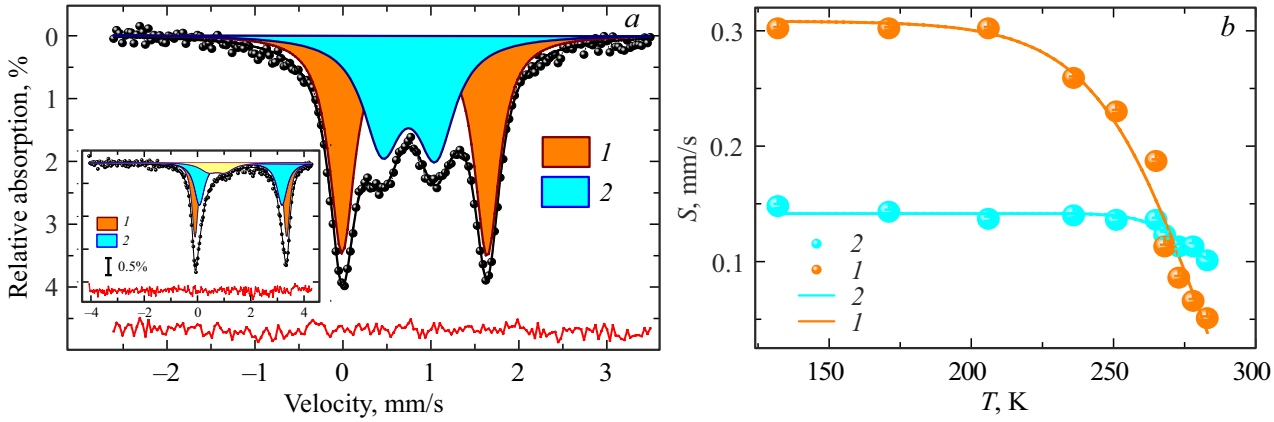

Рис. 2. (*a*) Результат модельной расшифровки мёссбауэровских спектров зондовых атомов ^{57}Fe в системе „монтмориллонит–H_2O“: *1* — зонд в форме ионов Fe^{3+}, образующих совместно с группами OH^- димеры железа $[Fe_2^{3+}(OH)_2^-]^{4+}$, *2* — зонд в форме полимерной пленки (кластеров) со структурой, подобной гидроксиду Fe^{3+}, и обладающей пространственной геометрией (2*D* или 3*D*) в зависимости от мест локализации в минерале. На вставке представлен результат аналогичного анализа данных для той же системы, но для зонда в форме соединений двухвалентного железа (желтым цветом выделен вклад зонда Fe^{3+} в форме полимерной пленки). (*b*) Температурная зависимость нормированных площадей мёссбауэровских спектров для димеров (*1*) и кластеров (*2*) железа, находящихся в пленке замороженной „связанной“ воды в глине (точки — эксперимент, линии — результат математической обработки спектров в рамках модели ограниченной диффузии).

Таблица 2. Значения коэффициентов эффективной вязкости η среды (нанопленок замороженной воды), окружающей мёссбауэровский зонд, по результатам метода МС

Объект исследования	η, P	Метод исследования*	T, K	Физическая модель**
Глицерин ($C_3H_8O_3$)	121.0 39.5 14.8	Широкий набор	273 283 293	Широкий набор
Вода (H_2O)	0.0175 0.0142 0.0082	Широкий набор	273 280 300	Широкий набор
Пограничный слой на „поверхности объемного“ льда	~ 0.80	Широкий набор	273	Широкий набор
Белок метмиоглобина	$6 \cdot 10^4$ 570	МС	196 300	Броуновский затухающий осциллятор
Препараты реакционных центров фотосинтетических мембран из *R.rubrum*.	10^4 10^2	МС	224 300	Броуновский затухающий осциллятор
Пленки замороженной воды (зонд в форме димеров Fe^{3+}) $P/P_0 = 0.98$** $P/P_0 = 0.50$	 67(3) 40(2)	МС	 250 267	Броуновский затухающий осциллятор
Пленки замороженной воды (зонд в форме кластеров Fe^{3+}) $P/P_0 = 0.98$ $P/P_0 = 0.50$	 1250(50) 840(40)	МС	 250 267	Броуновский затухающий осциллятор
Пленки замороженной воды (зонд в форме акваиона Fe^{2+}) $P/P_0 = 0.50$	 0.49(3)	МС	 273	Твердого тела (Дебай) или свободный (слабо затухающий) осциллятор

Примечания: * Информация в первых трех строках не приводится,по причине достаточно широкого набора экспериментальных методов исследования.Информацию можно найти в [2], а также см. ссылки в [3–5]. ** То же относится к физическим моделям. *** Равновесное относительное давление паров воды, при котором выдерживались образцы. Величина $P/P_0 = 0.98$ соответствует четырем, а $P/P_0 = 0.50$ двум монослоям воды, адсорбированной на поверхности монтмориллонита.

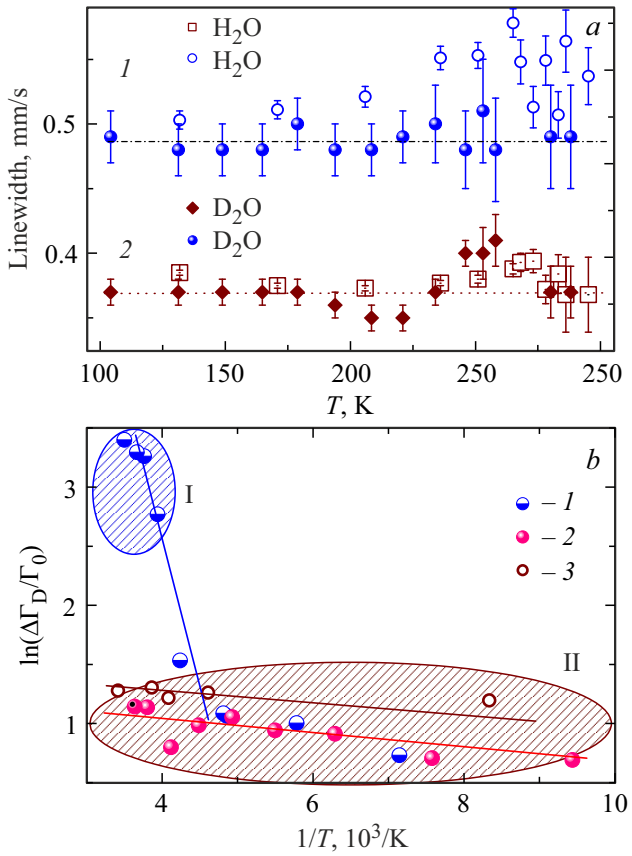

Рис. 3. (*a*) Температурные зависимости ширины мёссбауэровской линии спектров для соединений трехвалентного железа (в форме кластеров (*1*) и димеров (*2*)), находящихся в пленке обычной (H_2O) и дейтерированной (D_2O) связанной воды в природной глине (монтмориллоните). (*b*) Зависимость диффузионной составляющей ширины мёссбауэровской линии $\ln(\Delta\Gamma_D/\Gamma_0)$ от $1/T$ для ионов двухвалентного железа в модельных и природных системах (*1* — минерал с водой, *2* — $FeCl_3$ без воды, *3* — минерал без воды); I — область „розового“ шума, II — область „белого“ шума.

приближения Дебая ($\gamma_G = -d\ln\theta_D/d\ln V$, где θ_D есть дебаевская температура). Но в случае зонда Fe^{2+}, тестирующего поведение воды в лунках и сколах минерала, экспериментально установлено несоответствие параметров ($\gamma_{EOS} \gg \gamma_{LJ} \gg \gamma_G$). Здесь γ_{EOS} есть масштабный показатель при скейлинге плотности максимального энергетического барьера, полученный при использовании модифицированной модели Аврамова [6]. Такое поведение масштабированных параметров традиционно объясняется переходом от переохлажденных ван-дерваальсовых жидкостей к сильно H-связанным материалам. Ниже предлагается альтернативное объяснение, обусловленное сменой типа межмолекулярного потенциала в исследуемой системе.

Процедуру определения конкретного вида потенциала проведем по результатам детального анализа температурного поведения параметров мёссбауэровского спектра зонда Fe^{2+}. Температурное уширение линии поглощения имеет сложную зависимость с четко выраженной точкой перегиба, которая может разделять различные механизмы диффузии (рис. 3, *b*). При низких температурах (или в области II) диффузия происходит посредством прыжкообразного процесса, но приближение с внезапным скачком, свойственным диффузии в твердом состоянии, не описывает экспериментальные данные. Предлагается интерпретация полученных экспериментальных данных в рамках дырочной теории Френкеля [1]. Математическая обработка уширения линии поглощения спектра Fe^{2+} ($\Delta\Gamma = 2\hbar k^2 D$, где $\hbar$ — есть постоянная Планка, а k — волновой вектор гамма-лучей), включающая дополнительно и другие зонды (рис. 3, *b*), позволила получить величины коэффициентов диффузии D. Последующее применение соотношения Аррениуса ($\eta = C\exp(W/k_BT)$, где k_B — постоянная Больцмана, а W — энергия активации при диффузионном движении) дало возможность оценить эффективную микровязкость „замороженной“ воды в мезопорах монтмориллонита (табл. 2). Отметим, что для адекватной реализации теории Френкеля необходимо образование флуктуационной „дырки“ за счет коллективных динамических эффектов в конденсированной среде. Тогда полученная нами оценка размера дырки (с непосредственным использованием данных МС см. [5]) лишний раз говорит в пользу правильного выбора физической модели.

Рассмотренный выше диффузионный характер движения мёссбауэровского зонда позволяет наметить надежный путь поиска вида потенциала. Действительно, диффузионное движение частицы в предположении бистабильного потенциала $U(x)$ в поле случайных сил $\xi(t)$ (область белого шума диагностирована в [5]) можно описать уравнением (1). Полученное из него решение (задача Крамерса [7]) или так называемое крамерсовское время τ_D, т. е. среднее время диффузии частицы из одной ямы в другую, отделенную барьером высотой U_0 ($\tau_D = \tau_0\exp(U_0/\gamma mT)$), удовлетворительно согласовывалось с данными МЭ.

Проведенный анализ данных для высокотемпературной области I (рис. 3, *b*) в отличие от результатов работы [8], где был исследован подобный характер поведения $\Delta\Gamma(T)$ для глицерина, не потребовал смены механизма диффузии. Если предполагать по Френкелю [1], что энергия активации уменьшается по линейному закону ($W = W_0 - \alpha T$, где α — есть температурный коэффициент линейного расширения), то температурная зависимость вязкости $\eta(T)$ хорошо согласовывалась с данными МЭ. Отметим, что выражение для вязкости, предложенное в [8] и основанное без какого-либо физического обоснования на эмпирической формуле Литовица для энергии активации ($W = W_0/T^2$), нашим данным не соответствует. Но из-за наличия в области I „цветного“ шума [5] применение решения задачи Крамерса для поиска потенциала оказалось не совсем корректным. Тогда был реализован подход, основанный на использовании двух методов. Первый метод базировался на модельной системе уравнений Лоренца

(СЛ), которая позволяет эффективно отследить наличие в объекте стохастического резонанса (СР). Наши данные хорошо согласуются с теоретической зависимостью, предложенной в [9] для объяснения явления СР при помощи СЛ. Это, в свою очередь, подразумевает наличие бистабильного потенциала $U(x)$, количественно объясняющего присутствие СР в объекте. Второй метод более нагляден и заключается в том, что три уравнения СЛ могут быть преобразованы к виду бистабильного осциллятора с инерционной нелинейностью [10]. Тогда в случае больших значений нормированного числа Рэлея получается уравнение бистабильного осциллятора уже без нелинейного инерционного члена или осциллятора Дуффинга. Это не только гарантирует наличие эффекта СР в системе, но и достоверно подтверждает вид бистабильного потенциала $U(x)$.

Таким образом, апробированный выше подход (динамические параметры МС $\rightarrow$ параметры диффузии $\rightarrow$ коэффициенты вязкости) продемонстрировал адекватные результаты при исследовании вязкоупругих физических свойств систем, отличительной особенностью которых была недоступность получения подобной информации традиционным способом.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликтов интересов.

Список литературы

[1] J. Frenkel. Kinetic Theory of Liquids. Oxf. Univ. Press, Oxford (1946).
[2] К.В. Шайтан, А.Б. Рубин. Молекулярная биология **14**, 1323 (1980).
[3] A.A. Zalutskii. Crystallogr. Rep. **65**, 371 (2020).
[4] А.А. Залуцкий. Изв. вузов. Сер. химия и хим. технология **57**, 41 (2014).
[5] А.А. Залуцкий, В.В. Морозов, А.Ю. Соколов, Е.Н. Школьников. ФТТ **65**, 2139 (2023).
[6] I. Avramov. J. Non-Cryst. Solids **262**, 258 (2000).
[7] H.A. Kramers. Physica **7**, *4*, 284 (1940).
[8] A. Abras, J. G. Mullen. Phys. Rev. A, **6**, *6*, 2343 (1972).
[9] R. Benzi, A. Sutera, A. Vulpiani. J. Phys. A: Math. Gen. **14**, L453 (1981).
[10] Ю.И. Неймарк, П.С. Ланда. Стохастические и хаотические колебания. Либроком, М. (2009). 425 с.

Редактор Е.Ю. Флегонтова