

## Квазиупругое рассеяние нейтронов водной дисперсией наноалмазов

© Н.М. Благовещенский, А.Г. Новиков, Е. Осава\*, Н.Н. Рожкова\*\*

Государственный научный центр РФ — Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского, Обнинск, Россия

\* Исследовательский институт наноуглерода, Чиба, Япония.

\*\* Институт геологии Карельского научного центра РАН, Петрозаводск, Россия

E-mail: novikov@ipre.ru

Проводится анализ данных по нейтронному рассеянию на водной дисперсии наноалмазов и чистой воде как опорной системе. Обнаруженную разницу в спектрах квазиупругого рассеяния нейтронов предложено интерпретировать с использованием двух разных подходов, к настоящему времени развитых для описания поведения растворителя в случае низкой и средней концентрации растворенных наночастиц углерода (например, фуллеренов, нанотрубок, ультрадисперсных алмазов). В первом подходе предполагается, что влияние растворенных наночастиц приводит к незначительному изменению свойств растворителя; второй подход позволяет считать свойства растворителя неизменными по сравнению с чистой жидкостью, за исключением узкой приграничной области вблизи поверхности наночастиц порядка 2–3 атомных слоев, где свойства растворителя меняются радикально. Объяснение эффекта на основе второго подхода представляется нам проработанным более достоверно, несмотря на кажущееся усложнение математической обработки эксперимента.

Работа поддержана грантом РФФИ № 06-08-96316.

Специфические свойства веществ в наносостоянии и многообещающие перспективы их практического использования стимулировали бурное развитие работ, направленных на изучение этих веществ и методов их получения. Одним из активных направлений таких работ являются исследования, связанные с изучением наночастиц углерода (УНЧ): фуллеренов, углеродных нанотрубок, ультрадисперсных алмазов. Оказалось, что материалы на их основе обладают повышенной прочностью и долговечностью, их высокоразвитая поверхность обуславливает ускоренное протекание физико-химических процессов и повышенную реакционную способность. В то же время следствием высокоразвитой поверхности УНЧ оказывается их избыточная поверхностная энергия, что приводит к самопроизвольной агрегации УНЧ, являющейся серьезным препятствием на пути их практического применения.

Существует ряд методов, позволяющих стабилизировать УНЧ по размерам и предотвратить их спонтанную агрегацию, среди которых важное место занимает перевод УНЧ в дисперсионное состояние (перевод в водную дисперсию) и использование возникающих при этом эффектов гидратации. Изучение процессов гидратации позволяет подойти к пониманию механизмов агрегации УНЧ. Оно проявляет роль воды как дисперсионной среды и регулятора межмолекулярных взаимодействий УНЧ. Оказывается, что устойчивость дисперсионной системы и кинетика агрегационных процессов в ней определяются структурно-динамическими особенностями гидратной сферы, которые в свою очередь связаны как со свойствами собственной сетки водородных связей в воде, так и с характером силового взаимодействия углерод–вода. Следует подчеркнуть, что необходимость

исследований гидратационных процессов в водных дисперсиях УНЧ не ограничивается лишь агрегационными проблемами, отмеченными выше. С водными дисперсиями фуллеренов, например, связаны их практические применения медико-биологического характера, и в этом смысле строение, поведение и свойства комплекса „фуллерен + гидратная оболочка“ сами по себе заслуживают пристального изучения.

Некоторое время тому назад в Исследовательском институте наноуглерода (Чиба, Япония) была приготовлена водная дисперсия наноалмазов весьма высокой концентрации ( $\sim 80$  mg/ml, средний размер УНЧ  $\sim 8$  nm). Далее излагаются результаты по исследованию этой дисперсии методом неупругого рассеяния нейтронов.

Эксперимент был выполнен на спектрометре неупругого рассеяния нейтронов ДИН-2ПИ (реактор ИБР-2, Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, ОИЯИ, Дубна) [1] при начальной энергии нейтронов  $E_0 = 3$  meV и разрешении прибора по начальной энергии  $\Delta E_0 \sim 140$   $\mu$ eV. Область передач волнового вектора нейтрона  $0.5 < Q < 2.2$   $\text{\AA}^{-1}$ . Измерения были проведены на образцах дисперсии УНЧ и на чистой воде как опорной системе. Исследуемые жидкости помещались в алюминиевый контейнер, выполненный в форме цилиндрического слоя толщиной  $\sim 0.5$  mm, диаметром  $\sim 90$  mm и высотой  $\sim 110$  mm. Толщина каждой из алюминиевых стенок контейнера также составляла  $\sim 0.5$  mm. Температура исследуемой жидкости поддерживалась на уровне  $\sim 12^\circ\text{C}$ .

В процессе предварительной обработки результатов первичные спектры рассеянных нейтронов с использованием стандартной процедуры превращались в экспериментальные дваждыдифференциальные сечения

рассеяния. Затем с помощью программного комплекса SLOWN [2] рассчитывались многократная и неупругая компоненты этих сечений (рис. 1), после чего из них выделялся вклад квазиупругого рассеяния, который затем трансформировался в представление  $Q = \text{const}$  ( $Q$  — передача волнового вектора нейтрона в процессе рассеяния) и равномерную энергетическую шкалу. Примеры полученных таким образом пиков квазиупругого рассеяния для нескольких  $Q$  показаны на рис. 2.

Предполагая, что как трансляционный, так и вращательный закон рассеяния имеет лоренцевскую зависимость от  $\varepsilon$ , для экспериментального закона квазиупругого рассеяния использовали следующую формулу:

$$S_{\text{КВ}}^{\text{exp}}(Q, \varepsilon) = \left\{ \frac{1}{\pi} j_0^2(Qa) \left[ \frac{\Delta E_T(Q, \varepsilon)}{\varepsilon^2 + \Delta E_T^2(Q, \varepsilon)} \right] + 3j_1^2(Qa) \frac{1}{\pi} \left[ \frac{\Delta E_T(Q, \varepsilon) + \Delta E_{R1}(\varepsilon)}{\varepsilon^2 + (\Delta E_T(Q, \varepsilon) + \Delta E_{R1}(\varepsilon))^2} \right] + 5j_2^2(Qa) \frac{1}{\pi} \left[ \frac{\Delta E_T(Q, \varepsilon) + \Delta E_{R2}(\varepsilon)}{\varepsilon^2 + (\Delta E_T(Q, \varepsilon) + \Delta E_{R2}(\varepsilon))^2} \right] \right\} \otimes R(Q, \varepsilon). \quad (1)$$

Здесь  $\Delta E_T(Q, \varepsilon)$  — полуширина трансляционной компоненты,  $\Delta E_{R1}(\varepsilon)$  — полуширина первой вращательной компоненты,  $\Delta E_{R2}(\varepsilon)$  — полуширина второй вращательной компоненты,  $j_1(Qa)$  — сферические функции Бесселя,  $a$  — расстояние от центра тяжести молекул до рассеивающего центра (протона),  $\varepsilon = E - E_0$  и  $Q = k - k_0$  — передача энергии и волнового вектора нейтрона в процессе рассеяния.

В предположении, что переориентация молекул происходит по закону простой диффузии,  $\Delta E_{R2}(\varepsilon) = 3\Delta E_{R1}(\varepsilon)$ .  $R(Q, \varepsilon)$  — функция разрешения спектрометра при начальной энергии нейтронов  $E_0 = 3 \text{ meV}$ , измеряемая в эксперименте со стандартным ванадиевым образцом.

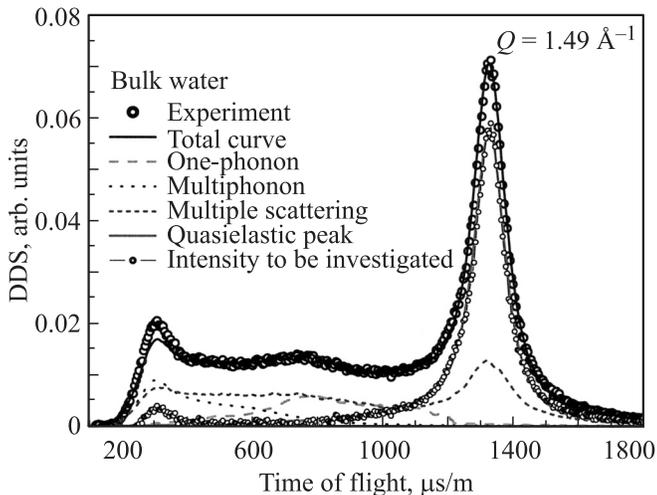


Рис. 1. Экспериментальное дважды дифференциальное сечение рассеяния.

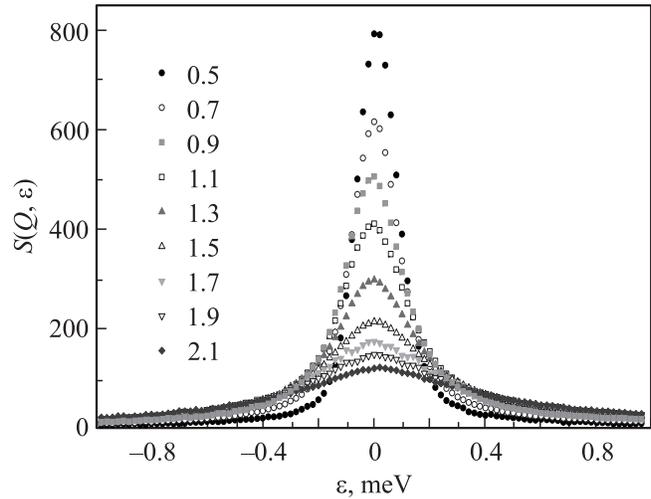


Рис. 2. Пики квазиупругого рассеяния для чистой воды при различных  $Q$  (указаны в  $\text{Å}^{-1}$ ).

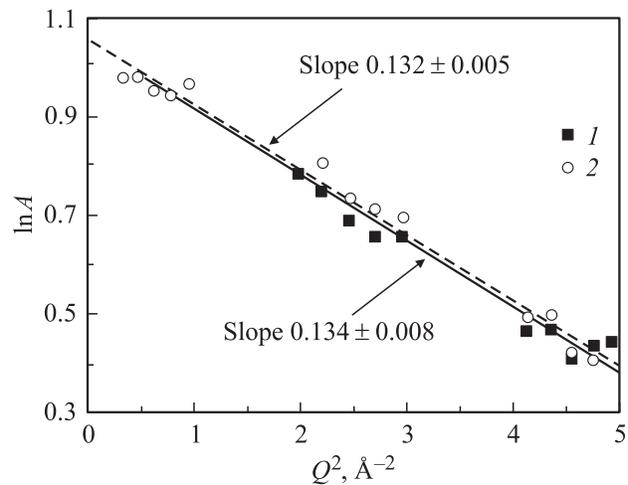
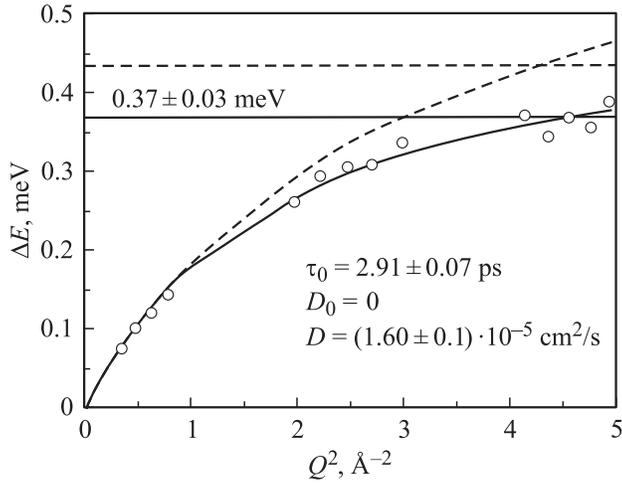


Рис. 3. Интегральная интенсивность квазиупругого рассеяния нейтронов в чистой (1) и дисперсионной (2) воде.

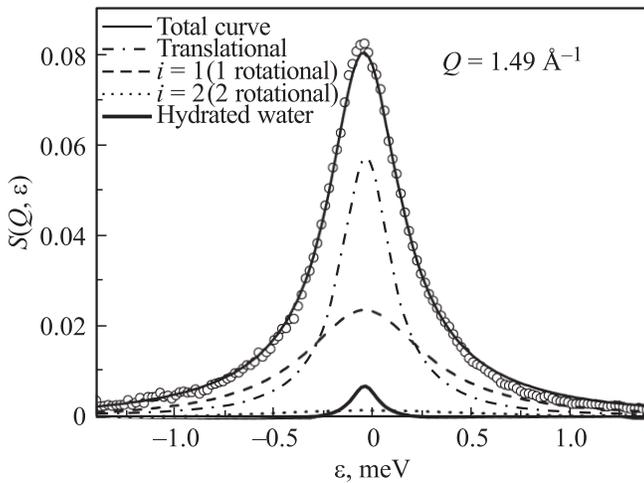
Трансляционная компонента закона рассеяния описывалась с использованием модели диффузии, предполагающей смешанный характер диффузионного процесса в воде, включая механизмы скачкового (определяется параметром  $\tau_0$  — временем оседлой жизни молекулы) и непрерывного (определяется параметром  $D_0$  — коэффициентом непрерывной диффузии молекул совместно с окружением) перемещения молекул [3]. При этом форма квазиупругого пика оказывается лоренцианом с полушириной

$$\Delta E(Q^2) = \text{HWHM} = \frac{\hbar}{\tau_0} \left[ 1 + D_0 \tau_0 Q^2 - \frac{\exp(-\langle u^2 \rangle Q^2)}{1 + (D - D_0) \tau_0 Q^2} \right], \quad (2)$$

где  $D$  — полный коэффициент самодиффузии в воде,  $\exp(-Q^2 \langle u^2 \rangle)$  — фактор Дебая-Уоллера,  $\langle u^2 \rangle$  — сред-



**Рис. 4.** Полуширины трансляционной и вращательной компонент квазиупругих пиков (дисперсионная вода). Штриховая линия — чистая вода.



**Рис. 5.** Пример разложения пиков квазиупругого рассеяния для дисперсионной воды на трансляционную, две вращательные компоненты и гидратационную добавку.

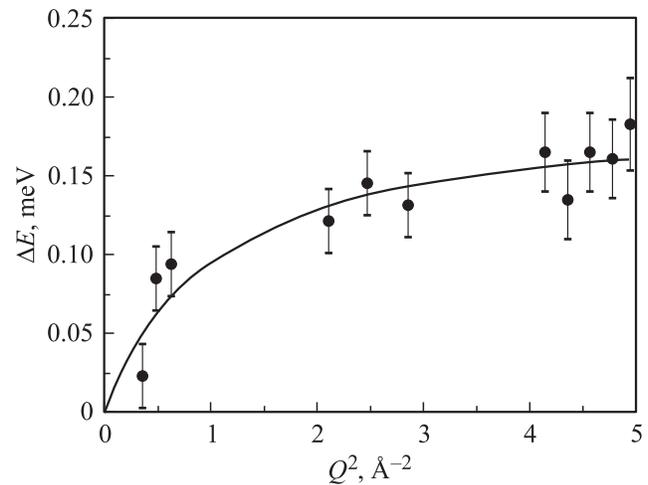
неквадратичная амплитуда колебаний молекул воды в силовом поле соседей, которая была найдена из анализа  $Q$ -зависимости интегральной интенсивности квазиупругого рассеяния  $A(Q)$ , представленной в полулогарифмическом масштабе (рис. 3),

$$\ln A(Q) = B + \langle u^2 \rangle Q^2. \quad (3)$$

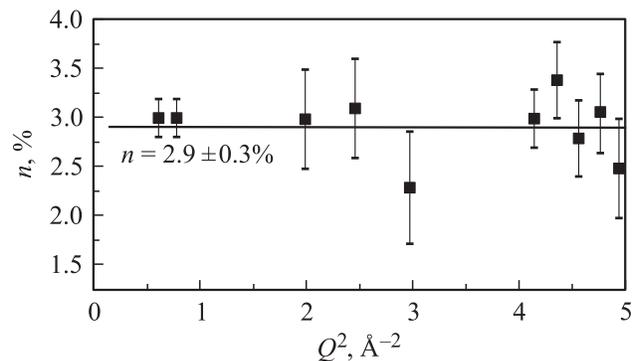
Начиная анализ экспериментальных данных для дисперсионной воды, прежде всего отметим, что предположение о сужении квазиупругих пиков в дисперсии за счет влияния эффектов рассеяния на УНЧ является необоснованным. Эффекты когерентного рассеяния на самих УНЧ (постоянная решетка алмаза  $d = 4 \text{ \AA}$ ) могли бы проявиться лишь при  $Q > 3 \text{ \AA}^{-1}$ , т.е. за пределами углов рассеяния, охваченных в нашем эксперименте.

На первом этапе предполагалось, что вода, входящая в дисперсию, представляет собой однокомпонентную среду [4], диффузионные свойства которой и должны быть определены в процессе анализа. Последний проводился на основе тех же выражений и модельных представлений, которые использовались в случае чистой воды. Полученные результаты представлены на рис. 4. В этой новой (дисперсионной) воде диффузионная подвижность молекул по сравнению с чистой водой оказывается несколько заторможенной прежде всего за счет уменьшения вращательной подвижности ( $0.37$  по сравнению с  $0.43 \text{ meV}$ ) и увеличения времени оседлой жизни ( $2.22$  и  $2.91 \text{ ps}$ ).

На втором этапе анализа предполагалось, что дисперсионная вода является двухкомпонентной системой, включающей в себя объемную (балковую) воду со свойствами чистой воды и небольшую добавку — гидратационную воду, примыкающую к УНЧ и испытывающую на себе ее влияние. Последнее обстоятельство учитывалось добавлением в выражение (1) дополнительного члена лоренцевской формы (рис. 5), а относительные вклады основной и дополнительной водных компонент связы-



**Рис. 6.** Полуширина дополнительной (гидратационной) компоненты дисперсионной воды.



**Рис. 7.** Доля гидратационной компоненты дисперсионной воды.

Диффузионные характеристики чистой, дисперсионной и гидратационной воды

Диффузионная характеристика	Чистая вода	Дисперсионная вода	Гидратационная вода (г/в)	МД-расчет для г/в
$D, 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$1.54 \pm 0.01$	$1.60 \pm 0.01$	$1.05 \pm 0.05$	$\sim 1.2^* [8]$
$D_0, 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	0.04	0	0	
$\tau_0, \text{ ps}$	$2.22 \pm 0.04$	$2.91 \pm 0.07$	$8.7 \pm 0.7$	
$\Delta E_{\text{rot1}}, \text{ meV}$	$0.43 \pm 0.03$	$0.37 \pm 0.03$	$\sim 0.02$	
$\tau_{\text{rot1}}^{**}, \text{ ps}$	$3 \pm 0.02$	$3.5 \pm 0.02$	$\sim 65$	

\* Величина расчетного коэффициента диффузии для  $T = 280 \text{ K}$  получена интерполяцией между данными для 250 и 298 K, приведенными в [8].

\*\*  $\tau_{\text{rot1}}^{**} = 2\hbar/\Delta E_{\text{rot1}}$ .

вались соотношением  $\alpha_{\text{main}} + \alpha_{\text{add}} = 1$ . Первым шагом в проведении этого анализа было рассмотрение дополнительной (гидратационной) компоненты как единой кривой, без разложения ее на трансляционную и вращательную составляющие. На этом этапе искомыми параметрами были ее доля и полуширина (рис. 6 и 7). Как следует из рис. 7, доля молекул гидратационной воды оказалась  $\sim 3\%$ . (Отметим, что с учетом приведенных выше концентрации УНЧ и их размера относительная доля молекул, примыкающих к УНЧ в один слой, может быть оценена как  $\sim 1.2\%$ .) Следующий шаг анализа состоял в том, что с использованием полученной доли гидратационной воды находились трансляционные и вращательная составляющие дополнительной компоненты и соответственно диффузионные характеристики гидратационной воды. Степень согласия модельных и экспериментальных кривых в случае описания дисперсионной воды двухкомпонентной моделью показана на рис. 6. Как следует из приведенного анализа, диффузионная подвижность молекул, непосредственно примыкающих к УНЧ, теперь уже оказывается существенно заторможенной. Причем это происходит как за счет уменьшения трансляционной компоненты (коэффициент самодиффузии  $D \sim 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  соответствует примерно  $0^\circ\text{C}$  [5], время оседлой жизни молекулы увеличивается в несколько раз), так и за счет существенного замедления переориентации молекулы воды, ближайших к частице.

Информацию о релаксационных процессах в исследуемой нами системе удалось несколько расширить, воспользовавшись предложенным в [6,7] методом анализа квазиупругого рассеяния в воде, основанным на использовании понятия функции памяти

$$M_s(Q, t) = M_s(Q, 0) \left[ \alpha_Q \exp(-t/\tau_1) + (1 - \alpha_Q) \exp(-t/\tau_2) \right]. \quad (4)$$

Параметры  $\tau_1, \tau_2$  и  $\alpha_Q$  находились из оптимального описания экспериментальных пиков квазиупругого рассеяния выражением для  $S(Q, \omega)$  из работ [6,7]. Оценить время  $t_2$  в наших условиях не удалось, так как величина  $\alpha_Q$  оказывается практически неотличимой от единицы, что, собственно, и предсказывалось в [7] для тем-

ператур  $\sim 300 \text{ K}$ , тогда как время распада ближайшего окружения в случае гидратационной воды оказывается примерно в 3 раза больше. Это еще раз свидетельствует о том, что релаксационные процессы в гидратационной воде существенно замедлены.

Общая сводка диффузионных параметров чистой, дисперсионной и гидратационной воды, полученных нами в процессе описанного выше анализа экспериментальных данных по квазиупругому рассеянию нейтронов, приведена в таблице.

У нас нет веских физических аргументов в пользу первого или второго вариантов анализа диффузионных свойств дисперсионной воды, приведенных выше. Однако авторы склоняются в пользу второго варианта анализа, где дисперсионная вода рассматривается как бинарная система, состоящая из чистой и гидратационной воды, входящей в ближайшее окружение УНЧ в виде трех-четырех атомарных слоев.

## Список литературы

- [1] User guide. Neutron experimental facilities for condensed matter investigations at FLNP JINR / Ed. V. Sikolenko. JINR Press, Dubna (1997). P. 25.
- [2] А.Г. Новиков, Ю.В. Лисичкин, Н.К. Фомичев. ЖФХ **60**, 2233 (1986).
- [3] В.С. Оскотский. ФТТ **5**, 1082 (1963).
- [4] M. Chaplin. <http://www.lsbu.ac.uk/water/buckmin.html>.
- [5] Вода и водные растворы при температурах ниже  $0^\circ\text{C}$  / Под ред. Ф. Франкса. Пер. с англ. Наук. думка, Киев (1985).
- [6] D. Di Cola, A. Deriu, M. Sampoli. Physica B **226**, 46 (1996).
- [7] Di Bari, A. Deriu, M. Sampoli. Physica B **226**, 92 (1999).
- [8] M. Gordillo, J. Marti. J. Chem. Phys. **117**, 3425 (2002).