

Зондовая мёссбаэровская диагностика динамических свойств 2D-размерных слоев воды в монтмориллоните

© А.А. Залуцкий, В.В. Морозов, А.Ю. Соколов, Е.Н. Школьников

Ярославский государственный технический университет,
Ярославль, Россия

E-mail: zalutskii-2017@mail.ru

Поступила в Редакцию 12 мая 2023 г.

В окончательной редакции 23 августа 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

На базе мёссбаэровской спектроскопии разработан и апробирован методический подход, позволяющий разделять поверхностные силы различной природы — электростатические, дисперсионные, структурные и гидрофобные, присутствующие в тонких пленках связанной воды в глинистом минерале. Для поверхностного льда установлены два сценария плавления, характерные для фазового перехода второго рода. Зондовая методика позволяет обнаруживать присутствие в пленках воды белого и фликкер-шума. По результатам эксперимента установлен конкретный вид сценария перехода к динамическому хаосу в детерминированной системе.

Ключевые слова: поверхностные силы, сценарии плавления, динамический хаос, $1/f$ -шум.

DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56743.5143k

Поведение поверхностных процессов в глинистом минерале (монтмориллоните) нельзя корректно описать только в рамках теории Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека (ДЛФО) [1]. Так происходит потому, что на рассматриваемых нами расстояниях ситуация осложняется появлением так называемых „не-ДЛФО“ сил, которые могут быть монотонно притягивающими, отталкивающими или даже осциллирующими. При этом по абсолютной величине они могут быть гораздо сильнее, чем любая из „классических“, применяемых в теории ДЛФО.

Цель настоящей статьи — продемонстрировать вновь созданный на базе зондовой мёссбаэровской спектроскопии (МС) подход, позволяющий разделять поверхностные силы различной природы, и одновременно исследовать динамические свойства 2D-размерных слоев воды в модельной системе „лед-вода-глина“. Для решения поставленных задач были выбраны два валентных состояния мёссбаэровского зонда ^{57}Fe . Экспериментальный спектр первого типа характерен для трехвалентного железа, состоящего из димеров железа и аморфных полимерных пленок („кластеров“) (1 и 2 на рис. 1, а, соответственно). Второй тип представлял собой суперпозицию двух парциальных спектров с параметрами, типичными для катионов Fe^{2+} , находящихся в высокоспиновом состоянии и в двух неэквивалентных положениях (формы 1, 2 на рис. 1, а). Перейдем непосредственно к обсуждению полученных результатов.

1. Мёссбаэровская диагностика поверхностных сил

В первом приближении вклад поверхностных сил (притяжения и/или отталкивания), действующих в вод-

ных пленках толщиной h , в величину расклинивающего давления $\Pi(h)$ считаем аддитивным [1]:

$$\Pi(h) = \Pi_e(h) + \Pi_m(h) + \Pi_s(h), \quad (1)$$

где $\Pi_e(h)$ — электростатическая составляющая, обусловленная перекрытием диффузных ионных слоев заряженных поверхностей частиц и их отталкиванием, $\Pi_m(h)$ — молекулярная составляющая, обусловленная дисперсионным взаимодействием твердой подложки через тонкую пленку жидкости, $\Pi_s(h)$ — структурная составляющая, вызванная перекрытием адсорбционных слоев жидкости с измененной структурой.

Сразу заметим, что при исследовании пленок связанной воды (и толщинах не более 4–6 nm) в глине корректнее отдавать предпочтение концепции структурных сил ($\Pi_s(h)$) по сравнению с электростатическими силами ($\Pi_e(h)$). Тогда структурные силы, действующие в водной прослойке, согласно контактной теореме [2] описываются выражением для

$$\Pi_s(h) = k_B T [\rho_s(h) - \rho_s(\infty)],$$

где $\rho_s(h)$ — числовая плотность жидкой прослойки толщиной h , а $\rho_s(\infty)$ есть числовая плотность жидкости с внешней стороны пластины). Для оценки $\Pi_s(h)$ используем данные по плотности межслоевой воды, полученные по методике МС (рис. 2, а). Установлено, что характер взаимодействия между алюмосиликатными поверхностями с водной пленкой в зазоре (толщиной не более 4–6 nm) аналогичен электростатическому отталкиванию. Однако, величина $\Pi_s(h)$ оказалась на порядок превосходящей значение составляющей $\Pi_e(h)$. Уменьшение толщины пленки до двух водных слоев не привело к заметному изменению по абсолютной величине составляющей $\Pi_s(h)$, но произошла смена

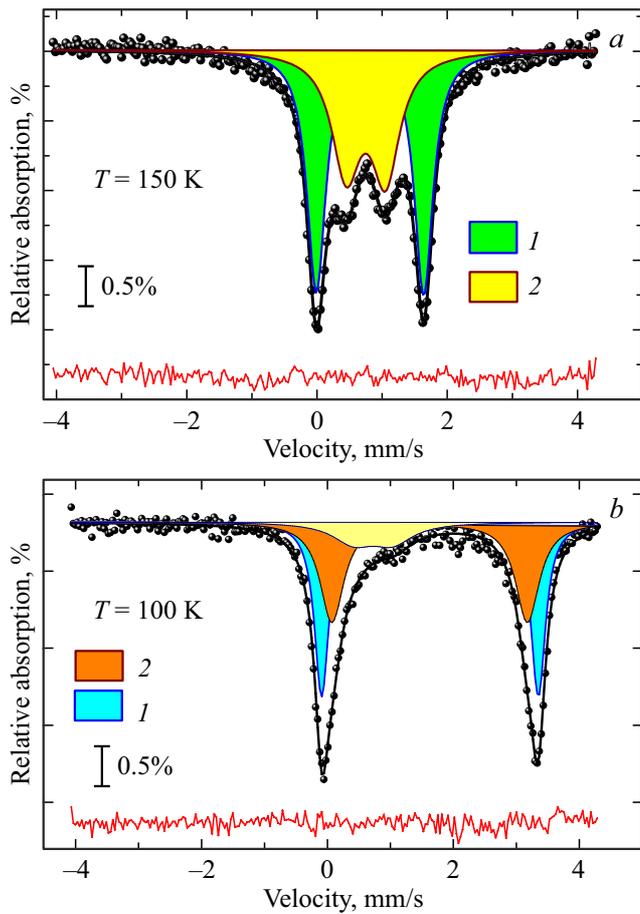


Рис. 1. Модельная расшифровка мёссбауэровских спектров зондовых атомов ^{57}Fe в системе „лед-поверхность монтмориллонита“: 1 — димеры железа $[\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_2]^{4+}$, 2 — кластеры железа (a). 1 — форма 1 для Fe^{2+} , 2 — форма 2 для Fe^{2+} (b).

характера взаимодействия пластин. При этом между ними установлено гидрофобное притяжение, которое можно аргументировать доминирующим проявлением другого типа „не-ДЛФО“ сил, носящего осциллирующий характер [2]. Заметим, что с физической точки зрения наличие таких осцилляций $\Pi_s(h)$ в межслоевой пленке позволяет разработать на практике эффективный метод контроля ее толщины, что и было реализовано нами при приготовлении образцов. С целью подтверждения проведенной оценки $\Pi_s(h)$ ($\cong 2.22 \cdot 10^7 \text{ Pa}$) воспользуемся результатом теоретической работы [3], в которой реализован подход разложения свободной энергии в ряд по степеням параметра порядка η . С физической точки зрения наш выбор обусловлен его широким применением в теории фазовых переходов (ФП) второго рода (см. рис. 3, a). С другой стороны, в методическом аспекте было бы не совсем корректно традиционное использование экспоненциальной зависимости $\Pi_s(h)$ (см., например, [1]). Поэтому для анализа мы использовали выражение для $\Pi_s(h)$ ($= K/4s h^2(h/2l)$) в совокупности с данными, полученными из мёссбауэровского экспе-

римента. Действительно, значения толщин водных прослоек (h) (методику на базе МС см. в [4]) и параметра длины корреляции (l) из анализа диффузионных процессов (рис. 2, b), позволили нам оценить величину параметра K . Полученный результат для параметра K ($\cong 6 \cdot 10^8 \text{ din/cm}^2$ при $l = 1.19 \text{ nm}$), показывающего состояние поверхностной упорядоченности водной пленки, удовлетворительно согласовывался с экспериментальными данными, полученными другими методами для воды вблизи силикатных поверхностей [1,2].

Методика зондовой МС позволяет нам осуществить количественные оценки молекулярной составляющей $\Pi_m(h)$ для расклинивающего давления $\Pi(h)$. Согласно [5] и с учетом специфики нашей системы

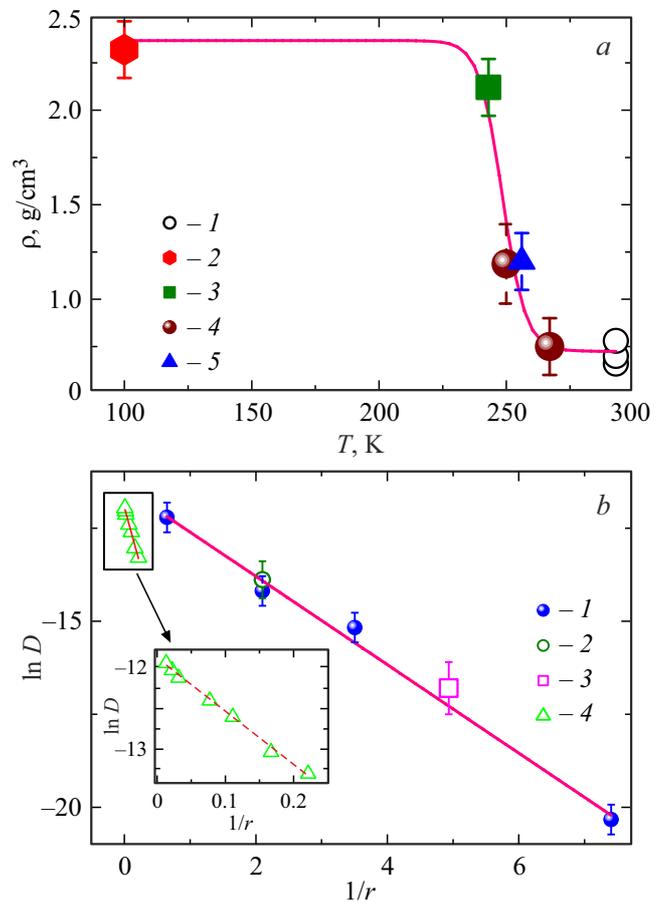


Рис. 2. (a) Корреляция плотности для квазижидкого слоя воды в монтмориллоните, полученной по методике МС, с другими экспериментальными методами исследования в различных системах: 1 — связанная вода в глинах, 2 — модифицированная вода (по Дерягину), 3 — полиморфная модифицированная вода (А-фаза) в ледосодержащих облаках (по Невзорову), 4 — значения плотности из настоящей работы, 5 — аморфный лед высокой плотности; (b) — Линеаризация зависимостей коэффициента диффузии D от радиуса пор монтмориллонита при применении различных мёссбауэровских зондов: 1 — $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$; 2 — $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ + органика; 3 — $\text{FeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Вставка — точки 4 представлены в соответствии с данными по диффузии соли CoCl_2 в мембранах из пористого стекла [10].

Таблица 1. Сравнение экспериментальных данных, выполненных с помощью зондовой МС, с константой Гамакера (A_{132}) и поверхностной энергией (γ), взятых из литературных источников

№	Объект	A_{132} , (10^{-20} J)	γ , (mJ/m ²)	Лит. источник
1	Лед–вода–кремний	–0.17	–	[5]
2	Лед–вода–кварц	0.003	–	[5]
3	Лед–вода–золото	0.16	–	[5]
4	Кремний–вода–кремний	12	–	[5]
5	Кварц–вода–кварц	0.85	–	[5]
6	Лед	–	75	[2]
7	Вода	3.7	–	[2]
8	Лед–вода– монтмориллонит	1.4	–	Наст. статья
9	Квазижидкий слой воды на поверхностном льде в монтмориллоните	–	6.5	Наст. статья

используем асимптотическое выражение для

$$P_m(h) = -(A(h))/(6\pi h^3),$$

где $A(h)$ — константа дисперсионных сил в незападывающем пределе ($h \ll \lambda_0/2\pi$), а λ_0 есть основная длина волны в спектрах поглощения контактирующих сред). Основная проблема, появляющаяся при выполнении процедуры оценки $P_m(h)$, связана с определением константы $A(h)$ (или константы Гамакера A_{132}), которая не носит универсального характера. Достаточно широкий разброс в значениях (табл. 1 или см., например, обзор [5]), а также применение более точных формул (в отличие от применяемой нами асимптотики для $P_m(h)$) не сильно улучшили ситуацию. С целью получения адекватного ответа для искомой величины $A(h)$ предлагается подход, базирующийся с одной стороны на методике МС (температурная зависимость параметра асимметрии ($A(T) = S_{3/2}/S_{1/2}$) линии поглощения для зонда Fe^{3+}), а с другой — учитывающий особенности физических процессов плавления поверхностного льда (см., ниже п. 2). В результате полученная константа $A(h)$ не противоречила литературным данным (табл. 1 и дополнительно сноска в [5]), а это, в свою очередь, позволило оценить составляющую $P_m(h)$ ($\cong 16.7 \cdot 10^5$ Pa). Для контрольной проверки результата оценим поверхностную энергию жидкого слоя воды в нашей системе. При решении поставленной задачи воспользуемся методикой [2], апробированной на большом фактическом материале. В частности, использование формулы для γ ($= A_{123}/(12\pi D_0^2)$), где γ — поверхностная энергия, а D_0 — константа) позволило получить оценку поверхностной энергии для пленок, величина которой отличалась от объемной воды

(табл. 1). С другой стороны, с энергетической точки зрения различие в γ не противоречит присутствию в нашей системе целого каскада фазовых температур. Однако, имеется альтернативное объяснение, но только в форме гипотезы. Так в [6] теоретически показано, что в приближении Казимира ($h \gg \lambda_0/2\pi$) осциллирующая функция для химического потенциала $\mu(l)$ может приводить к образованию пленки, устойчивой только в определенном диапазоне ее толщины. Такая немонотонная зависимость $\mu(l)$ может быть как раз и ответственной за появление в пленке последовательности дискретных фазовых переходов. Поэтому можно утверждать, что гипотеза из [6] нашла свое достоверное подтверждение в мёссбаэровском эксперименте.

2. Диагностика 2D-размерных слоев льда на подложке монтмориллонита

Из широкого набора экспериментально полученных данных наиболее эффективнее разница физических свойств между 2D- и 3D-измерениями проявляется при изучении процессов плавления льда. Действительно, если в случае с „объемным“ (или 3D) льдом плавление всегда происходит посредством ФП первого рода, то в „поверхностном“ (или 2D) льде — процесс может состоять из множества вариантов сценариев плавления. Первым и наиболее известным сценарием плавления 2D-систем является двухступенчатый процесс, состоящий из двух непрерывных переходов Березинского, Костерлица и Таулеса (или БКТ-переходов) с промежуточной анизотропной жидкостью — гексатической фазой (ГФ) [7]. Реализацию подобной схемы плавления можно проиллюстрировать температурной зависимостью фактора Лэмба-Мёссбауэра ($f' \approx S(T)$) для зонда Fe^{3+} , предварительно развитую согласно предполагаемому сценарию на соответствующие области (рис. 3, а). С другой стороны, в наличии имеется второй сценарий (по результатам компьютерного моделирования [8]), согласно которому плавление может происходить посредством двух переходов с промежуточной, но в отличие от первого сценария кристалл переходит в ГФ посредством непрерывного БКТ-перехода, а гексатик превращается в изотропную жидкость через ФП первого рода. На основании современных данных о формах льда в совокупности с методическими возможностями МС нами установлено, что в 2D-льде в зависимости от толщины водного слоя могут реализовываться оба сценария его плавления. При этом ГФ представляет собой гексатическое стекло, а квазикристаллическая фаза — смесь кристаллических „объемных“ (I_c , I_h) и метастабильных (аморфных) форм льда низкой плотности.

3. Диагностика основных типов шума с помощью метода МС

Весь экспериментальный материал предварительно был разбит на две группы. Первая группа обязана тому

Таблица 2. Значения универсального параметра (δ) при различных сценариях перехода к хаосу

№	δ	Вид сценария	Методика получения
1	4.6692016...	Удвоение периода	Математический эксперимент (одномерное отображение)
2	4.19244418	Удвоение периода	Математический эксперимент (двумерное отображение)
3	2.83361...	Квазипериодический	Математический эксперимент (отображение окружности на себя)
4	2.8	Квазипериодический	Физический эксперимент (система Рэля-Бенара)
5	2.833(3)	Квазипериодический	Физический эксперимент (метод МС)

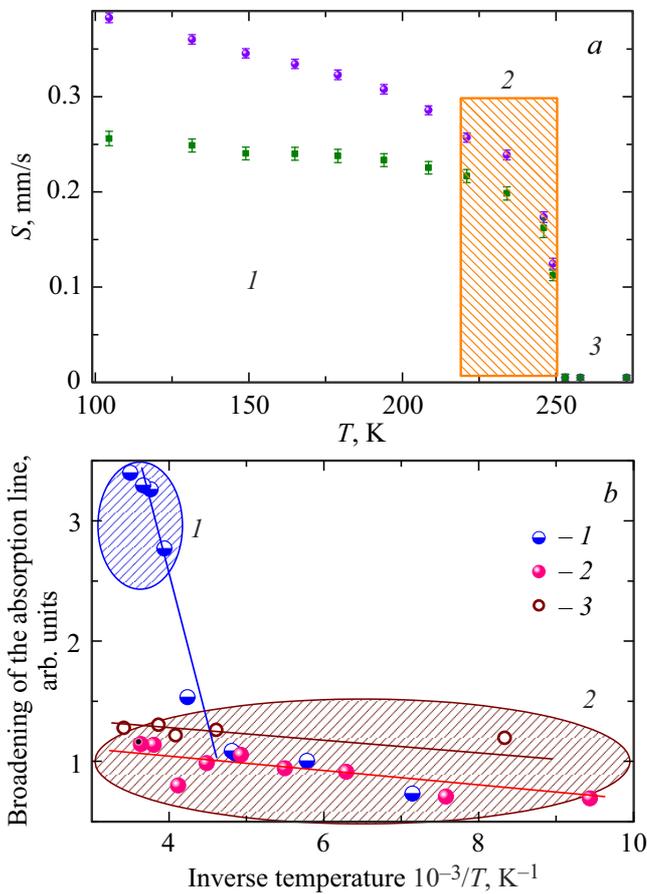


Рис. 3. (а) Сценарий плавления 2D-льда, базирующийся на температурном поведении вероятности эффекта Мёссбауэра ($f' \propto S$): 1 — квазикристаллическая фаза; 2 — гексатическая фаза; 3 — изотропная фаза. (б) Схема возможных областей шума в системе „замороженный раствор-монтмориллонит“ и базирующаяся на температурном поведении параметра $\Delta\Gamma(T)$ спектра для мёссбауэровских зондов в различных условиях (1 — $Fe(ClO_4)_2$ при наличии в минерале связанной воды; 2 — $FeCl_3$ без воды; 3 — $Fe(ClO_4)_2$ в минерале без связанной воды); 1 — область „розового“ шума; 2 — область „белого“ шума.

факту, что при описании равновесных флуктуаций в исследованных средах применялась модель, предполагающая воздействие на частицы среды случайных сил, имеющих в низкочастотной части спектр „белого“ шума (БШ). Для второй группы характерен другой тип флуктуаций, который описывался фликкер-шумом (ФШ) (или $1/f$ -шумом), наблюдающийся обычно в локально-неравновесных средах и характеризующийся очень сильными временными корреляциями.

Применение методики МС позволило достоверно установить две области шума, реализуемые в системе „замороженный раствор-монтмориллонит“ (рис. 3, б). Для контроля присутствия в системе фликкер-шума ($1/f$ -шума) использовали параметр Хоуге [9]. Анализ проводился на двух сериях экспериментальных данных, в которых первая группа представляла собой результат „чистого“ использования методики МС для нашей системы. Для второй группы применялся классический эксперимент, характерный при применении методики фликкер-шумовой спектроскопии, но только с контролем необходимых параметров опыта с использованием метода МС. Полученный диапазон значений параметра Хоуге ($\alpha = (1.07-1.64) \cdot 10^{-3}$) позволяет уверенно констатировать наличие $1/f$ -шума в нашей системе.

Решение задачи по выяснению конкретного вида сценария развития хаоса требует проведения численных исследований или наукоемких в математическом аспекте экспериментов. Поэтому достаточно емкие по объему литературные данные были заранее обобщены и для удобства представлены в табл. 2 (строки № 1–4). Поэтому с целью проведения наиболее эффективного решения поставленной задачи, и одновременно получения из нее „быстрого“ ответа была разработана специальная методика, апробированная данными из мёссбауэровского эксперимента. В результате был установлен квазипериодический сценарий перехода к хаосу, что подтверждается полученным значением универсального параметра (δ) (см. строку № 5).

В заключение отметим, что представленная в настоящей работе методика зондовой МС снимает некоторые дискуссионные моменты в физике поверхности и

позволяет дополнить актуальной информацией другие разделы физики.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер. Поверхностные силы. Наука, М.(1985). 398 с.
- [2] J.N. Israelachvili. Intermolecular and surface forces. Acad. Press Publ., London (2010). 450 p.
- [3] S. Marčelja, N. Radić. Chem. Phys. Lett. **42**, 1, 129 (1976).
- [4] А.А. Залуцкий. Кристаллография **65**, 3, 384 (2020).
- [5] Л.Б. Бойнович. Успехи химии **76**, 5, 510 (2007).
- [6] I.E. Dzyaloshinskii, E.I. Kats. J. Phys.: Condens. Matter **16**, 32, 5659 (2004).
- [7] В.Н. Рыжов, Е.Е. Тареева, Ю.Д. Фомин, Е.Н. Циок. УФН **187**, 9, 921 (2017).
- [8] E. Bernard, W. Krauth. Phys. Rev. Lett. **107**, 15, 155704–1 (2011).
- [9] F.N. Hooge. Phys. Lett. A **29**, 3, 139 (1969).
- [10] В.Н. Пак, А.Б. Непомнящий, Т.М. Буркат, С.В. Малькова. ЖПХ **75**, 12, 1959 (2002).

Редактор Т.Н. Василевская