

МАТЕРИАЛЫ XV МЕЖДУНАРОДНОЙ
КОНФЕРЕНЦИИ “МЕССБАУЭРОВСКАЯ
СПЕКТРОСКОПИЯ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ”

УДК 539.17:539.126:631.48

**ЗОНДОВАЯ МЕССБАУЭРОВСКАЯ ДИАГНОСТИКА СВОЙСТВ
КВАЗИЖИДКОГО СЛОЯ ВОДЫ НА АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ
ПОВЕРХНОСТИ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ**

© 2020 г. А. А. Залуцкий^{1,*}

¹Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия

*E-mail: zalutskii@mail.ru

Поступила в редакцию 20.05.2019 г.

После доработки 20.09.2019 г.

Принята к публикации 15.10.2019 г.

Представлены результаты по структуре и свойствам квазижидкого слоя воды в системе “замороженная вода–глинистый минерал” при использовании зондовой методики, разработанной на базе мессбауэровского изотопа ⁵⁷Fe в двух формах (Fe²⁺ и Fe³⁺). В рамках фрактальной геометрии выполнена оценка упругих параметров (модуль сдвига, коэффициент Пуассона, параметр Грюнайзена) у поверхностного льда и с уменьшением толщины слоя установлен переход “Губка Менгера” → “Пыль Канторова”.

DOI: 10.31857/S0023476120030376

ВВЕДЕНИЕ

В 1850-е годы М. Фарадей предположил, что на поверхности льда имеется тонкий квазижидкий слой (КЖС) воды ниже температуры объемного плавления льда (273 К). Наглядным подтверждением гипотезы послужил проведенный им эксперимент, при котором вместе “сплавлялись” соприкасающиеся куски льда. Намного позже многочисленные экспериментальные и теоретические исследования (обзор [1] и ссылки в нем) подтвердили наличие КЖС, но его физическое происхождение и свойства (толщина, плотность и т.п.) до сих пор остаются предметом дискуссии.

Основным результатом последних экспериментов по использованию синхротронных источников перестраиваемого по энергии рентгеновского излучения (ссылки в обзоре [2]) стал вывод о том, что вода на масштабах порядка 1–2 нм состоит из двух различающихся по плотности мотивов. Указанный факт совместно с данными [3] послужил мотивацией для проведения исследования гетерогенности поверхностных слоев переохлажденной воды методом мессбауэровской спектроскопии (МС). Задача решалась с помощью анализа температурного поведения мессбауэровских параметров экспериментальных спектров в рамках физической (квантовой и/или классической) природы аномалий и свойств воды. Наряду с обнаружением в метастабильных модификациях льда широкого набора фазовых переходов (ФП) [4] был разработан и применен

подход [5], позволяющий с помощью двух типов мессбауэровского зонда ⁵⁷Fe диагностировать спиновые изомеры воды. Это, с одной стороны, на качественном уровне объясняет указанную выше двойственность в поведении поверхностных жидких слоев льда, а с другой – дает возможность получить характерные для КЖС параметры (толщину, плотность и т.п.) и упругие свойства для поверхностного льда (модуль сдвига, коэффициент Пуассона, параметр Грюнайзена). Этому посвящена настоящая работа.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для широкого набора обменных форм минералов, представляющих собой систему вида “раствор–монтмориллонит”, был проведен сбор информации по кинетике трансформации соединений железа и детальному контролю их возможных мест локализации в исследуемых системах [3]. Для решения поставленной в настоящей работе задачи были выбраны два валентных состояния мессбауэровского зонда ⁵⁷Fe. Первый тип представлял собой суперпозицию двух парциальных спектров с параметрами, типичными для катионов Fe²⁺, находящийся в высокоспиновом состоянии и двух неэквивалентных положениях (формы 1, 2 на рис. 1а). Экспериментальный спектр второго типа характерен для трехвалентного железа, состоящего из димеров железа и аморфных полимерных пленок (кластеров) (1 и 2 на рис. 1б

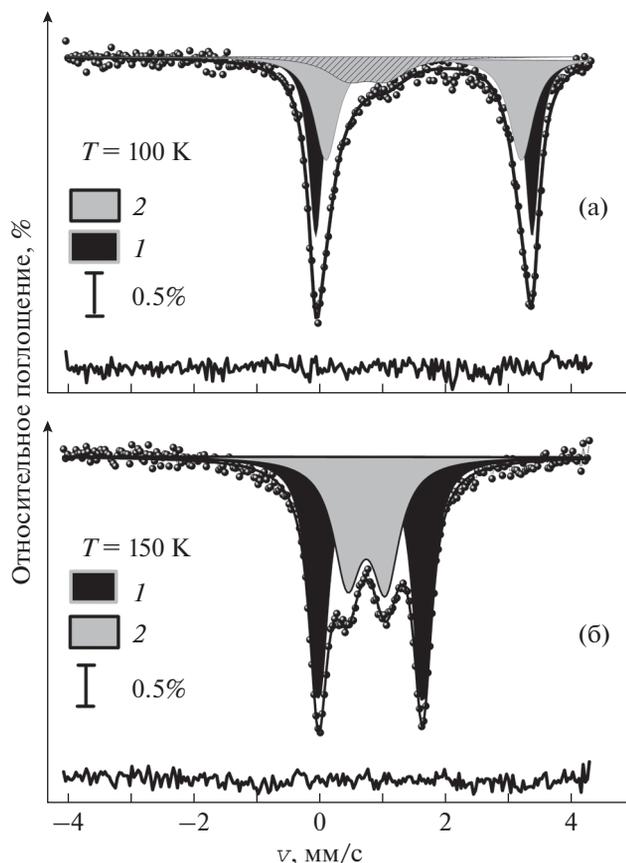


Рис. 1. Модельная расшифровка мессбауэровских спектров зондовых атомов ^{57}Fe в системе “лед–поверхность монтмориллонита”: 1 – форма 1 для Fe^{2+} , 2 – форма 2 для Fe^{2+} (а); 1 – димеры железа $[\text{Fe}_2^+(\text{OH})_2]^{4+}$, 2 – кластеры железа (б).

соответственно). Мессбауэровские параметры для указанных выше типов зонда ^{57}Fe подробно представлены в [3], в настоящей работе методом МС [5] установлены потенциальные возможности использования их для диагностики свойств переохлажденной воды.

Привлечение в исследуемую систему алюмосиликатной поверхности объяснимо процессом гидратации монтмориллонита (со структурным слоем типа 2 : 1), т.е. образованием на поверхности глинистых частиц сплошной гидратной пленки “связанной” воды, отличающейся по своим свойствам от “свободной” воды. Толщина водного слоя оказалась кратна толщине одноатомного водного слоя, соответствующего структуре льда. Это было использовано при приготовлении образцов для решения поставленных задач, поскольку при фиксированной влажности объекта между алюмосиликатными пластинами может укладываться целое число монослоев воды.

Для проведения мессбауэровских температурных исследований (90–330 К) использовали стандартный спектрометр, работающий в режиме постоянного ускорения источника ^{57}Co (Cr). Математическую обработку экспериментальных спектров осуществляли с помощью программного комплекса MSTools [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Толщина КЖС. Для оценки толщины L_d КЖС воспользуемся теоретическим подходом [7], который прогнозирует, что при приближении температуры снизу к температуре перехода (T_m) поверхностная область в точности разупорядочивается на искомую глубину от поверхности кристалла, в то время как остальной объем тела остается упорядоченным. Об этом свидетельствуют экспериментальные данные по температурному поведению параметров мессбауэровских зондов в замороженных пленках льда [5]. При этом нельзя не учитывать серию теоретических работ (например, [8]), где при решении уравнения Гинзбурга–Ландау для параметра порядка было получено аналитическое выражение для толщины КЖС льда вблизи его поверхности. Следовательно, зависимость толщины расплавленного слоя L_d от температуры описывается логарифмическим законом роста

$$L_d(T) = L_0 \ln\left(\frac{T_s}{T_m - T}\right), \quad (1)$$

где T_s – температура начала разупорядочения, а T_m – температура плавления.

Для применения формулы (1) воспользуемся, с одной стороны, температурной зависимостью поведения вероятности эффекта ($f' \propto S$) (рис. 2а), позволяющей получить значения величин T_s и T_m (использование самого степенного характера поведения нормированной площади под мессбауэровским спектром содержит другой тип информации и будет рассмотрено ниже), а с другой – значение нижней границы величины L_0 базировалось на специфике глиняной подложки “дискретно” адсорбировать водную пленку. Анализ полученной оценки толщины КЖС, основанной на методике зондовой МС (рис. 3), указывает на удовлетворительное согласование с прямыми калориметрическими измерениями, выполненными в талых и мерзлых тонкодисперсных горных породах [9]. Для наглядности была проведена процедура линеаризации уравнения (1), результаты которой представлены на рис. 3 (вставка). Отметим, что толщина КЖС по порядку величины не отличается от значений, полученных в [10] с помощью метода ЯМР, и автоматически снимаются сомнения авторов [11] по поводу их критического замечания о «малости» величины L_d .

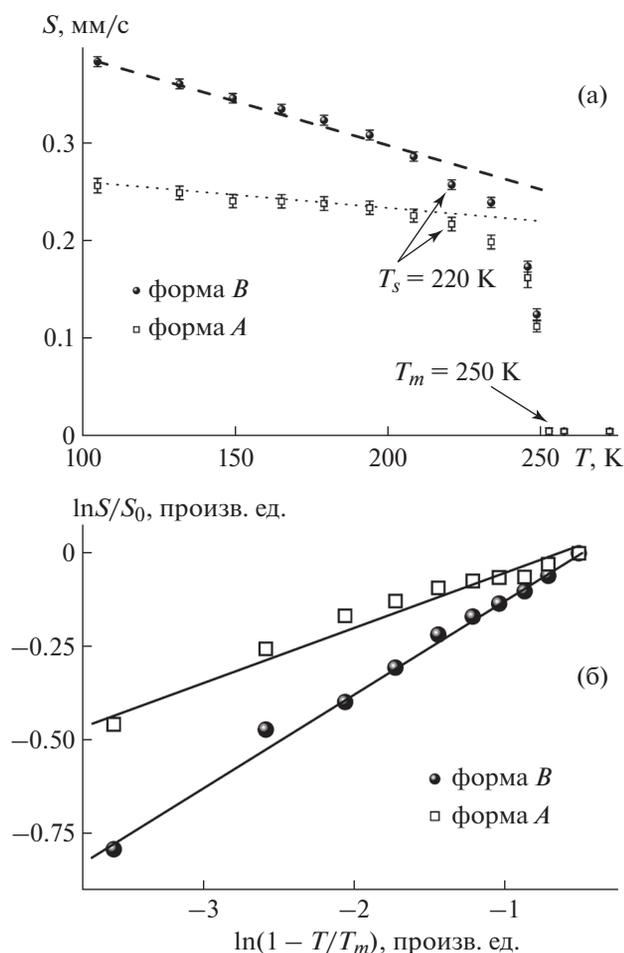


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности мессбауэровской линии для кластеров (форма А) и димеров (форма В) железа в пленке замороженной воды в глине (точки – эксперимент, линии – математическая обработка в рамках дебаевского приближения для колебательного спектра ядра). Стрелки указывают на температуру фазового перехода (T_m) и температуру начала процесса разупорядочения (T_s) в пленках льда; та же зависимость, обработанная в рамках метода критических показателей [24] (б).

Плотность КЖС. Для оценки плотности КЖС можно воспользоваться термодинамическим методом [12], позволяющим привести к теоретическому выражению для толщины КЖС при условии конкретного вида для межфазного потенциала $f(d)$. В рассматриваемом случае из широкого набора потенциалов лучше подходит тот, для которого характерен тип короткодействующих сил $\partial f/\partial d \propto \exp(-d/\lambda)$, где λ – постоянная величина. Аргументация такого выбора вида сил в основном базировалась на методике МС, позволяющей косвенным способом получить оценку диапазона характерной длины λ – типичную для короткодействующих сил. Действительно, по методике [13] из анализа полуширины мессбауэровской линии

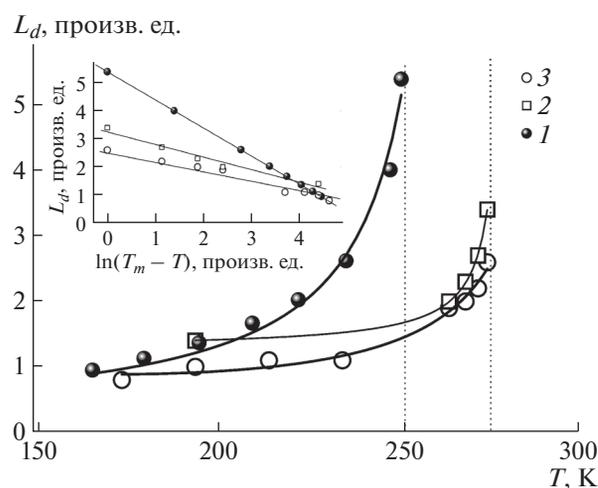


Рис. 3. Зависимость толщины пленки L_d незамерзающей воды на поверхности льда в различных подложках: 1 – мотмориллонит (методика МС), 2 – бентонит (калориметрия [9]), 3 – асканит (калориметрия [9]). Вставка – та же зависимость в линеаризованных координатах.

$\Delta G(T)$ в рамках модели “прыжковой” диффузии не сложно оценить “пространственную” зависимость коэффициента диффузии ($D/D_0 = \exp(-k/r_0)$, где r_0 есть радиус поры). При этом в сочетании с найденными размерами флуктуационной полости ($r = 0.16$ нм) можно определить верхнюю границу для параметра λ ($\lambda_{\max} \approx 1.2$ нм). Использование для димеров железа динамической модели ограниченной диффузии [3, 13] дало значение величины нижней границы искомого параметра λ ($\lambda_{\min} \approx 0.25$ нм).

Таким образом, толщина КЖС описывается выражением

$$L_d = \lambda \ln \left(-\frac{\Delta \gamma}{\rho_L q_m \lambda \Delta T} \frac{T_m}{\Delta T} \right), \quad (2)$$

где q_m – удельная теплота плавления льда, $\Delta \gamma$ – разница межфазных поверхностных энергий, $\Delta T = T_m - T$.

Применим выражение (2) для трех объектов, объединенных единым минералогическим термином “связанная” вода [14], но различающихся толщиной, которая строго фиксировалась по методике, описанной выше. Первая система до заморозки имела водную пленку, которая представляла собой осмотически-поглощенную влагу в глинах или граничный гидратный слой по терминологии [15]. При использовании формулы (2) определена средняя плотность КЖС ($\rho_L = 1.19$ г/см³), ее величина значительно выше, чем для объемной воды ($\rho = 1.0$ г/см³ при 273 К). Вторая система при толщине гидратной межслоевой пленки 1 нм, характеризуемая верхней границей адсорбционно-

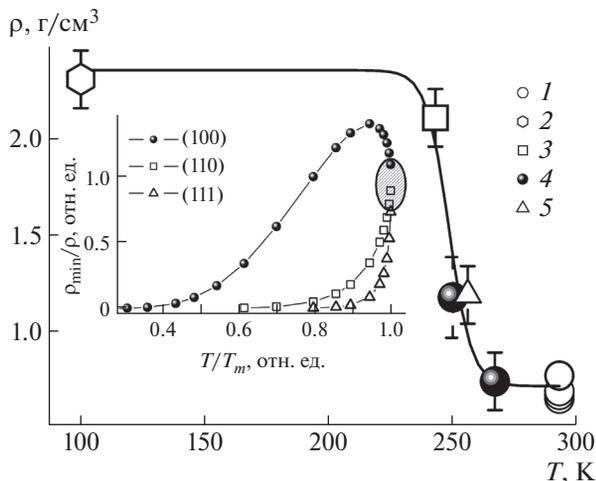


Рис. 4. Корреляция величин плотности для КЖС, полученных по методике МС, с теоретическими подходами и экспериментальными методами исследования. Данные из различных экспериментальных методов: точки 1 [14], 2 [19], 3 [16], 4 – область значений плотности из настоящей работы. Вставка – анизотропия распределения плотности в зависимости от кристаллографических направлений и температуры (теоретический подход Власова [18]). В кружке область значений плотности из настоящей работы.

го слоя связанной воды монтмориллонита, имела плотность КЖС ($\rho_L = 0.994 \text{ г/см}^3$), совпадающую с плотностью объемной воды. Однако для третьей системы, имеющей толщину 0.28–0.56 нм, установлено резкое изменение плотности КЖС ($\rho_L = 0.76 \text{ г/см}^3$) по сравнению с объемной водой ($\rho = 0.998 \text{ г/см}^3$ при 263 К). Найденная величина плотности не вызывает какого-либо недоразумения и типична для связанной воды в глинах [14], но автоматически возникает необходимость поиска физической причины для объяснения резкого скачка плотности.

Полученные методом зондовой МС значения величин плотности для КЖС удовлетворительно согласуются с теоретическими и экспериментальными результатами других исследований («интегральная» иллюстрация на рис. 4). Проведенный критический анализ имеющихся на настоящий момент теорий показал, что наиболее эффективными для решения поставленных задач оказались подходы, основанные на ФП (первого и второго рода) в приповерхностном слое льда при температурах, близких к температуре плавления [8, 20, 21]. Поэтому предлагаем интерпретировать экспериментальные результаты (в частности, присутствие аномальных значений и/или скачков плотности КЖС льда) как «продукты деятельности» в системе широкого набора ФП. Для подтверждения такого предположения воспользуемся теоретическим подходом [21], базирую-

щимся на ФП первого рода и позволяющим одновременно описывать свойства и характеристики КЖС льда с помощью двухкомпонентной модели (подслои Томсона и Фарадея). В отличие от недавних результатов по бислойному поверхностному плавлению льда (методы SFG-спектроскопии и молекулярной динамики) настоящие исследования могут дать количественные оценки основных характеристик КЖС льда. В [22] показана принципиальная возможность согласования теоретической модели с экспериментом, но только на качественном уровне без каких-либо количественных параметров. Полученные с помощью зондовой методики МС значения величин плотности для внешней и внутренней частей слоя не только снимают вековое противоречие между гипотезами Фарадея и Томсона, но и адекватно подтверждают результаты современных подходов, выполненных традиционно на базе компьютерного моделирования [22].

Фрактальная структура и упругие свойства замороженных пленок воды. «Структурный» анализ КЖС выполним в рамках фрактального формализма, обусловленного связью ($d_f = d - \beta/\nu$) фрактальной размерности d_f перколяционного кластера с критическими индексами (β, ν), которые характеризуют наличие термофлуктуационных процессов в системе [23]. Для нахождения критических индексов воспользуемся установленным экспериментальным фактом, что температурное поведение вероятности эффекта Мессбауэра ($f \approx S(T)$) вблизи критических точек носило сингулярный характер (рис. 2а). Математическую процедуру обработки нормированной площади под мессбауэровским спектром проводили методом критических показателей ($f' \propto S/S_0 = (1 - T/T_m)^\beta$), традиционно применяемым при анализе критических явлений в жидкостях. Результат обработки (для наглядности иллюстрация представлена в логарифмическом масштабе (рис. 2б)) при дополнительном использовании универсальных соотношений между показателями [24] позволил выполнить оценку величины фрактальной размерности ($\langle d_f \rangle = 2.70$). Полученное среднее значение d_f для КЖС удовлетворительно согласуется с теоретическим значением фрактальной размерности, характерной для «губки» Менгера ($d_f = \log 20 / \log 3 = 2.728$) [25].

Для анализа «чисто» кристаллических форм льда в отличие от КЖС разработан подход, обусловленный связью параметра d_f с упругими свойствами межслоевого льда в минерале (модули Юнга E и сдвига G). С целью согласования с мессбауэровскими данными была применена следующая методика. Согласно [26] существует связь между модулем сдвига и коэффициентом вязкости объекта, при этом вязкость можно вы-

разить через коэффициент диффузии [5]. Тогда оценка величины параметра d_f для льда, находящегося в межслоевом пространстве минерала, удовлетворительно согласуется с теоретическим значением фрактальной размерности, характерной для “губки” Менгера.

Применение описанной выше методики для квазиаморфного льда¹ неожиданно дало неудовлетворительный результат. Действительно, экспериментально установленное изменение модуля сдвига всего на 30% по сравнению с кристаллическим льдом приводит к нефизическому значению коэффициента Пуассона для квазиаморфного льда ($\mu = 1.00$). Тогда как из теории упругости изотропных тел [27] следует, что коэффициент Пуассона обязан находиться в пределах $-1 \leq \mu \leq 0.5$. Для получения физически корректных значений μ специально разработан косвенный подход, основанный на установлении наряду со старыми параметрами ($\mu = E/G - 1$) новых характеристик вещества, отражающих особенности деформации материала. Для решения поставленной задачи наиболее подходящим оказался параметр Грюнайзена, значение которого определялось на базе метода МС ($\gamma = 0.11(4)$). Однако оценка коэффициента Пуассона ($\mu = (4/3\gamma - 1)/(2\gamma + 1) = -0.699$) для квазиаморфного льда дала необычный результат, поскольку для подавляющего количества веществ $\mu > 0$. Дело в том, что при одноосном растяжении стержня из такого материала происходит его поперечное расширение, а не сжатие, как традиционно принято считать. Но такое поведение вещества принципиально не запрещено ($-1 \leq \mu \leq 0.5$), и в настоящее время для подобных систем [28] принят термин ауксетичные (от греческого “ауксетос” – “разбухающий”). Следовательно, с помощью метода МС впервые установлено, что квазиаморфный лед ведет себя как ауксетик.

Для оценки фрактальной размерности квазиаморфного льда, обладающего ауксетичными свойствами, воспользуемся результатами теоретической работы [29], где на основе фрактальной модели неоднородной среды с хаотической структурой определены ее макроскопические упругие свойства. В частности, в зависимости коэффициента Пуассона от фрактальной размерности по сравнению с выражением ($d_f = (d - 1)(1 + \mu)$) дополнительно присутствует параметр, ответственный за структуру материала. Тогда подбирая структуру неоднородной среды (варьируя координационное число Z перколяционной решетки), можно получить материал с наперед заданными свойствами (в данном случае ауксетик). При ре-

шении задачи по определению числа Z косвенно учитывалась информация, полученная с помощью метода МС (анализ лигандного окружения мессбауэровского зонда в состоянии Fe^{2+} и Fe^{3+} в различных железосодержащих водных и неводных растворах [30], оценка градиента электрического поля на ядрах ^{57}Fe для димеров железа [3] с последующей корреляцией с температурными зависимостями параметров спектров [5]). Полученная оценка величины фрактальной размерности для квазиаморфного льда ($d_f = 0.616$), находящегося в межслоевом пространстве минерала, удовлетворительно согласуется с теоретическим значением, характерным для “пыли” Кантора ($d_f = \log 2 / \log 3 = 0.6309$) [25]. Таким образом, изложенные результаты показывают, что перестройка структуры льда на топологическом языке представляет собой трансформацию одного монофрактала ($d_f = 2.70$) в другой ($d_f = 0.616$), отличный от первого величиной d_f .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование зондовой мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe позволило впервые получить характерные параметры для квазижидкого слоя и исследовать физические свойства “поверхностного” льда при контакте с глиной. Полученные результаты можно использовать для корректного построения отсутствующего на настоящий момент объяснения механизма «получения» природных нанотрубок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rosenberg R. // Physics Today. 2005. December. P. 50.
2. Захаров С.Д., Мосягина И.В. Кластерная структура воды (обзор). Препринт № 11. ФИАН. 2011. 11 с.
3. Залуцкий А.А., Степанов Е.Г. Физические методы исследования твердофазных реагентов и катализаторов. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2005. 312 с.
4. Залуцкий А.А. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. С. 54.
5. Zalutskii A.A., Sed'mov N.A., Shkol'nikov E.N., Morozov V.V. // Published in Izvestiya Rossiiskoi Akademii Nauk, Seriya Fizicheskaya, 2017. V. 81. № 7. P. 898.
6. Русаков В.С. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. Алматы: Изд-во ИЯФ НЯЦ РК, 2000. 431 с.
7. Fletcher N.H. // Philos. Mag. 1962. V. 7. P. 255.
8. Рыжкин И.А., Петренко В.Ф. // ЖЭТФ. 2005. Т. 128. С. 354.
9. Ананян А.А. Связанная вода в дисперсных системах. Вып. 2. М.: Изд-во МГУ, 1972. С. 106.
10. Kvlividze V.I., Kiselev V.F., Kurzaev A.B., Ushakova L.A. // Surf. Sci. 1974. V. 44. P. 60.
11. Копосов Г.Д., Тягунин А.В. // Письма в ЖЭТФ. 2011. Т. 94. С. 406.
12. Dash J.G. // Science. 1989. V. 246. P. 1591.

¹ Название обусловлено тем, что характер температурного поведения мессбауэровских параметров отличается от подобных для “чисто” кристаллической фазы и типичен для начала процесса аморфизации кристаллических форм льда.

13. Залуцкий А.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. С. 30.
14. Гончарова Л.В., Макеева Т.Г., Егоров Ю.М. Диэлектрические свойства дисперсных грунтов и минералов и фазовые переходы связанной воды: монография М.: Университетская книга, 2012. 422 с.
15. Дерягин Б.В., Чураев Н.В. Новые свойства жидкостей. М.: Наука, 1971. 176 с.
16. Невзоров А.Н. // Метеорология и гидрология. 1993. № 1. С. 55.
17. Engemann S., Reichert H., Dosch H. et al. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 92. P. 205701.
18. Власов А.А. Нелокальная статистическая механика. М.: Наука, 1978. 254 с.
19. Derjaguin B.V., Churaev N.V. // Nature. 1973. V. 244. P. 430.
20. Рыжкин И.А., Петренко В.Ф. // ЖЭТФ. 2009. Т. 135. С. 77.
21. Рыжкин И.А., Рыжкин М.И., Сеницын В.В., Ключев А.В. // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 106. С. 724.
22. Sánchez M.A., Kling T., Ishiyama T. et al. // PNAS. 2017. V. 114. P. 227.
23. Соколов И.М. // Успехи физ. наук. 1986. Т. 150. С. 221.
24. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1975. 256 с.
25. Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991. 254 с.
26. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
27. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1965. 204 с.
28. Конек Д.А., Войцеховски К.В., Плескачевский Ю.М., Шилько С.В. // Механика композитных материалов и конструкций (Москва). 2004. Т. 10. С. 35.
29. Новиков В.В., Wojciechowski K.W. // ФТТ. 1999. Т. 41. С. 2147.
30. Мессбауэровская спектроскопия замороженных растворов: Пер. с англ. / Ред. Вертеш А., Надь Д. М.: Мир, 1998. 398 с.