

## Динамика молекулы воды, адсорбированной кремнеземом и смолой SGK-7

© Ю.В. Лисичкин<sup>1</sup>, Л.А. Сахарова<sup>2</sup>, А.А. Туманов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт атомной энергии НИЯУ „МИФИ“,  
Обнинск, Россия

<sup>2</sup> ГНЦ РФ Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского,  
Обнинск, Россия

E-mail: lsakharova@rambler.ru, lisoferma@gmail.com

Представлены данные нейтронной спектроскопии динамики молекулы легкой воды, адсорбированной в катионите (ионообменной смоле) SGK-7 и на поверхности аэросила (высокодисперсного пирогенного кремнезема) при разной степени гидратации. Измерения проводились на спектрометре ДИН-2ПИ (ЛНФ ОИЯИ, Дубна). По экспериментальным нейтронным спектрам определены характеристики диффузионного и колебательного движения адсорбированных молекул воды. Для анализа данных в области квазиупругого рассеяния нейтронов применялась модель, учитывающая эффекты ограниченной трансляционной и вращательной диффузии. Полученные результаты показывают существенную заторможенность диффузионной подвижности адсорбированных молекул воды по сравнению с обычной (объемной) водой. В частности, коэффициент самодиффузии уменьшается в несколько раз, причем диффузия заторможена тем сильнее, чем меньше толщина гидратного слоя. Зависимость интенсивности и полуширины пика квазиупругого рассеяния от величины изменения импульса нейтрона при рассеянии  $q$  показывает немонотонный характер, свидетельствующий о проявлении эффектов ограниченной трансляционной диффузии, а также вращательной диффузии и перескоков. Из данных по неупругому рассеянию нейтронов получены парциальные распределения частот колебаний атома водорода молекул воды, адсорбированной катионитом и аэросилами.

### 1. Введение

В последние годы уделяется значительное внимание изучению поведения молекул воды, адсорбированной на поверхности различных материалов. В отличие от обычной объемной (bulk) воды адсорбированная связана с поверхностью подложки или пор материала матрицы. Типичным примером указанного состояния является вода в пористых средах (стекло Vycor, цеолиты, силикагели, различные полимерные гели, глина, микроэмульсии), а также вода в биологических материалах внутри клетки или на поверхности макромолекул и мембран. Возрастающий интерес к воде в адсорбированном состоянии также обусловлен ее важной ролью во многих отраслях, явлениях и процессах, имеющих практическое и фундаментальное значение (добыча нефти, горнодобывающая промышленность, гетерогенный катализ, замедление коррозии, ряд электрохимических эффектов, стабильность глобулярных протеинов, мембранные технологии, самоорганизация структур мицелл и микроэмульсий, роль гидратации в формировании нативной структуры биополимеров, функционировании реакционноспособных полимеров и др.).

Сетчатый полимерный катионит (ионообменная смола) SGK-7 наряду с другими ионообменными смолами в гидратированном виде используется, например, при добыче урана и в некоторых физико-химических процессах на АЭС [1,2]. Сорбция ионов металла обусловлена образованием в катионите комплексов хелатного типа, причем реакционная способность таких сорбентов в значительной мере определяется молекулярной динамикой адсорбированных катионитом молекул воды [3,4].

Методом рассеяния нейтронов, насколько нам известно, динамика адсорбированной ионообменными смолами воды не изучалась.

Аэросил (высокодисперсный пирогенный кремнезем) в различных формах широко используется в промышленности и медицине. Его сорбционные свойства интенсивно исследуются разными методами. В частности, динамика воды, адсорбированной на поверхности аэросила, изучалась методом нейтронной спектроскопии в работах [5–12]. Однако в [5–9] не исследовалась область квазиупругого рассеяния нейтронов, наиболее информативная относительно механизма диффузии молекул воды. В [10,11] область неупругого рассеяния вообще не рассматривалась, а проведенный анализ квазиупругого рассеяния носил в основном качественный характер. В [12] для учета специфики молекулярной динамики адсорбированной воды была разработана феноменологическая модель автокорреляционной функции молекулы  $H_2O$ , включающая эффекты ограниченной трансляционной и вращательной диффузии. Однако конкретный анализ экспериментальных данных проводился по упрощенной версии разработанной модели, в которой пренебрегалось влиянием вращательной диффузии на форму пиков квазиупругого рассеяния нейтронов.

В настоящей работе методом нейтронной спектроскопии получены микродинамические характеристики воды, адсорбированной катионитом SGK-7 и несколькими образцами аэросила. Анализ полученных экспериментальных данных проведен на основе модели, позволяющей более адекватно оценить эффекты вращательного движения молекул воды в измеренных спектрах рассеяния нейтронов.

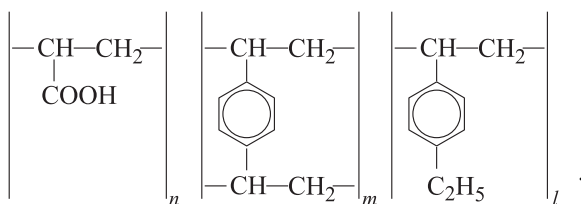
## 2. Особенности условий экспериментов и предварительной обработки данных

Измерения спектров рассеяния нейтронов проведены при комнатной температуре на двойном нейтронном спектрометре прямой геометрии ДИН-2ПИ [13]. Средняя энергия падающих на образец нейтронов составляла  $E_0 = 4.2 \text{ meV}$ . Разрешение прибора для упругорассеянных нейтронов  $\Delta E = 0.15\text{--}0.20 \text{ meV}$ . Углы рассеяния нейтронов лежали в диапазоне  $11 \leq \theta \leq 134^\circ$ , что для упругого рассеяния соответствует передаче импульса нейтрона  $0.3 \leq q \leq 2.6 \text{ \AA}^{-1}$ . Максимальная передача энергии для неупругого рассеяния составляла  $\Delta E_M \sim 200 \text{ meV}$ .

Кроме измерений на гидратированных образцах катионита и аэросила для сопоставления данных проводились измерения на образце обычной объемной воды, а для относительной нормировки детекторов и определения формы функции разрешения в области упругого рассеяния — на ванадии.

Условия и параметры проведения измерений, методика приготовления и конструкция образцов аналогичны описанным в [10–12,14]. Здесь мы остановимся лишь на некоторых моментах, отражающих специфику данной работы.

1. Катионит SGK-7 получен на основе цепи полиакриловой кислоты  $(-\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}_2-)_n$  и шивки из дивинилбензола  $(-\text{CH}(\text{CH}_2)(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{CH})(\text{CH}_2)-)_m$ , содержащего звенья этилстирола  $(-\text{CH}(\text{CH}_2)(\text{C}_6\text{H}_6)\text{C}_2\text{H}_5-)_l$ , и имеет следующую формулу:



Образцы катионита были гидратированы как в тяжелой, так и в легкой воде, что позволило за счет изотопного контраста выделить эффект рассеяния нейтронов именно адсорбированной легкой воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

Степень гидратации  $c = [m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{SGK-7})] \cdot 100\%$  ( $m$  — общая масса соответствующих молекул в образце) равна 90%.

2. Аэросил (пирогенный высокодисперсный кремнезем) состоит из наночастиц приблизительно сферической формы диаметром около 10 nm и имеет удельную поверхность  $S_{sp} \sim 250\text{--}400 \text{ m}^2/\text{g}$ .

В измерениях использовались четыре образца аэросила с различной степенью гидратации  $c = [m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{SiO}_2)] \cdot 100\%$ :

1) ASW-1, аэросил марки А-300 (удельная поверхность  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ ),  $c = 4.9\%$ ;

2) ASW-2, аэросил — пористое стекло, получен из аэросила марки А-460 гидротермической обработкой (удельная поверхность  $460 \text{ m}^2/\text{g}$ ),  $c = 8.2\%$ ;

3) ASW-3, получен из аэросила марки А-380 (удельная поверхность  $380 \text{ m}^2/\text{g}$ ) гидротермической обработкой,  $c = 14.9\%$ ;

4) ASW-4, получен добавлением А-300 в обычную воду до образования желеобразной консистенции,  $c = 900\%$  (аэросил гидрогель).

## 3. О выделении эффекта рассеяния нейтронов адсорбированной водой

В данном случае для измерений и на катионите, и на аэросиле было необходимо определить эффект рассеяния от адсорбированной воды, отделив его от других источников рассеяния.

Для эксперимента с катионитом имеем следующие нейтронные спектры:

$$\begin{aligned} I_{shc} &= C_{shc}[\alpha_{shc}^s \sigma_s + \alpha_{shc}^h \sigma_h + \alpha_{shc}^c \sigma_c] + I_{shc}^{mkr}, \\ I_{sdc} &= C_{sdc}[\alpha_{sdc}^s \sigma_s + \alpha_{sdc}^d \sigma_d + \alpha_{sdc}^c \sigma_c] + I_{sdc}^{mkr}, \\ I_c &= C_c \alpha_c^c \sigma_c + I_c^{mkr}, \end{aligned} \quad (1)$$

где индексы shc, sdc, s, c, h, d обозначают соответственно „смола+легкая вода+контейнер“, „смола+тяжелая вода+контейнер“, „смола“, „контейнер“, „легкая вода“ и „тяжелая вода“.

Но соотношения (1) существенно упрощаются за счет того, что полное сечение рассеяния на химически связанном протоне (некогерентное сечение  $\sigma_{in} = 80 \text{ barn}$ ) более чем в 10 раз превышает полное сечение рассеяния на дейтерии (когерентное сечение  $\sigma_c = 5.4 \text{ barn}$ ,  $\sigma_{in} = 2.2 \text{ barn}$ ). Это приводит к тому, что рассеянием на  $\text{D}_2\text{O}$  можно пренебречь по сравнению с рассеянием не только на  $\text{H}_2\text{O}$ , но и на смоле, в которой значительно содержание протонов.

Поэтому из (1) для воды, адсорбированной в катионите, приближенно получаем

$$\begin{aligned} \sigma_h &= [I_{shc}/C_{shc} - \alpha_{shc}^s I_{sdc}/(C_{sdc} \alpha_{sdc}^s) - (\alpha_{shc}^c \alpha_{sdc}^s - \\ &\quad - \alpha_{shc}^s \alpha_{sdc}^c) I_c / (C_c \alpha_c^c \alpha_{sdc}^s)] / \alpha_{shc}^h + R_h^{mkr}, \end{aligned} \quad (2)$$

где

$$\begin{aligned} R_h^{mkr} &= [\alpha_{shc}^s I_{shc}^{mkr} / (C_{shc} \alpha_{shc}^s) + (\alpha_{shc}^c \alpha_{sdc}^s - \\ &\quad - \alpha_{shc}^s \alpha_{sdc}^c) I_c^{mkr} / (C_c \alpha_c^c \alpha_{sdc}^s) - I_{shc}^{mkr} / C_{shc}] / \alpha_{shc}^h. \end{aligned} \quad (3)$$

В случае с аэросилом получаем

$$\begin{aligned} I_{swc} &= C_{swc}[\alpha_{swc}^s \sigma_s + \alpha_{swc}^w \sigma_w + \alpha_{swc}^c \sigma_c] + I_{swc}^{mkr}, \\ I_s &= C_s \alpha_s^s \sigma_s + I_s^{mkr}, \\ I_c &= C_c \alpha_c^c \sigma_c + I_c^{mkr}, \end{aligned} \quad (4)$$

где нижние индексы swc, s, c обозначают соответственно „аэросил+вода+контейнер“, „аэросил“ и „контейнер“, верхние индексы s, w, c — соответственно „аэросил“, „вода“, „контейнер“, mkr — вклад многократного рассеяния в регистрируемый нейтронный спектр,  $I$  — счет в  $n$ -ом канале  $k$ -го детектора (индексы  $n$  и  $k$  для краткости опущены),  $\sigma$  — дважды дифференциальное сечение (DDS) соответствующего вещества (аргументы  $E_0, E_n, \theta_k$  для краткости опущены),  $C$  — нормировочная константа, зависящая только от номера детектора (опущен),  $\alpha$  — коэффициент ослабления регистрируемого потока однократно рассеянных нейтронов (за счет поглощения и самоэкранировки образца). Для бесконечно тонкого образца коэффициент  $\alpha$  равен единице, зависит от  $E_0, E_n, \theta_k$ . Например,  $\alpha_{swc}^w$  — коэффициент ослабления плотности потока нейтронов, однократно рассеянных молекулами воды, адсорбированной на кремнеземе, заключенном в контейнер.

Спектр рассеяния медленных нейтронов от воды, адсорбированной на поверхности аэросила, определялся вычитанием вкладов отожденного аэросила и контейнера из спектра, наблюдаемого в случае „аэросил+вода+контейнер“, с учетом указанных выше поправок.

Из (4) получаем

$$\sigma_w = [I_{swc}/C_{swc} - \alpha_{swc}^s I_s / (C_s \alpha_s^s) - \alpha_{swc}^c I_c / (C_c \alpha_c^c)] / \alpha_{swc}^w + R_w^{mkr}, \quad (5)$$

где

$$R_w^{mkr} = [\alpha_{swc}^s I_s^{mkr} / (C_s \alpha_s^s) + \alpha_{swc}^c I_c^{mkr} / (C_c \alpha_c^c) - I_{swc}^{mkr} / (C_{swc})] / \alpha_{swc}^w \quad (6)$$

определяет вклад многократного рассеяния в экспериментально наблюдаемые DDS адсорбированной воды.

Обработка и анализ измеренных нейтронных спектров с учетом необходимых методических и физических поправок (многофононного и многократного рассеяния, разрешения спектрометра и т.д.) проводились аналогично [12] с помощью комплекса программ PRANA [15,16].

#### 4. Анализ экспериментальных данных

Для качественной характеристики наблюдаемых спектров рассеяния нейтронов рассмотрим рис. 1, 2, где представлены области как неупругого, так и квазиупругого рассеяния.

На рис. 1 сравниваются нейтронные спектры для воды, адсорбированной в катионите и на аэросиле. Видно, что в области квазиупругого рассеяния форма спектров для катионита ( $c = 90\%$ ) и аэросила ( $c = 14.9\%$ ) практически одинакова, что свидетельствует о подобии механизмов диффузии молекул адсорбированной воды в данных образцах. В то же время наблюдается резкое уширение квазиупругого пика для гидрогеля ( $c = 900\%$ ), которое

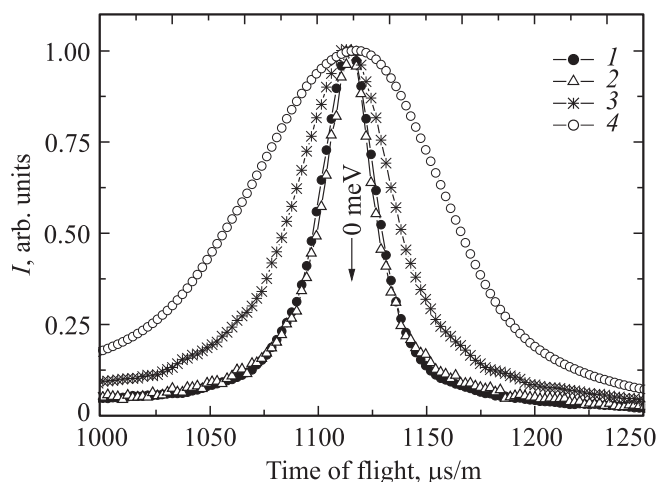


Рис. 1. Экспериментальные времяпролетные спектры рассеяния нейтронов для воды, адсорбированной на аэросиле и смоле SGK-7. 1–3 — адсорбированная вода в образцах с различной степенью гидратации  $c$ : 1 — аэросил,  $c = 14.9\%$ ; 2 — SGK-7,  $c = 90\%$ ; 3 — гидрогель; 4 — объемная вода. Угол рассеяния  $43^\circ$ . Спектры нормированы на единицу в максимуме квазиупругого пика.

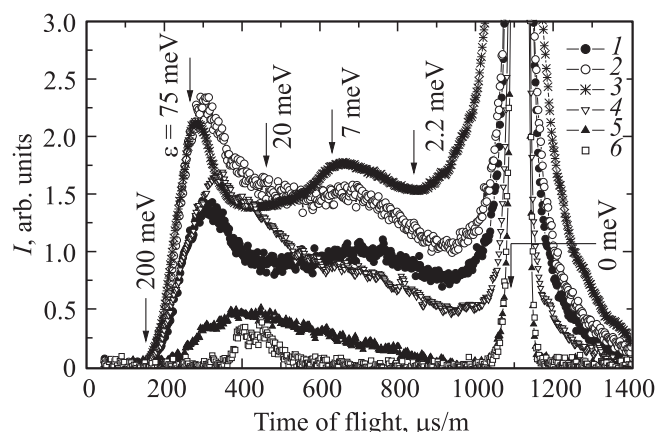


Рис. 2. Экспериментальные времяпролетные спектры рассеяния нейтронов для различных образцов. 1–3 — адсорбированная вода в образцах с различной степенью гидратации  $c$ : 1 — аэросил,  $c = 4.9\%$ ; 2 —  $c = 14.9\%$ ; 3 — гидрогель; 4 — пористое стекло,  $c = 8.2\%$ ; 5 — отоженный аэросил; 6 — ванадий. Спектры для каждого образца просуммированы по углам рассеяния и нормированы на одинаковую площадь.

в свою очередь существенно меньше, чем для объемной воды. Также заметно проявляется разница в энергетической зависимости спектров в области неупругого рассеяния нейтронов в интервале передач энергии 2–20 meV (рис. 2). Это указывает на различие частотных распределений колебаний атомов водорода в молекулах адсорбированной воды для всех образцов. Рис. 2 демонстрирует существенное влияние степени гидратации на молекулярную динамику молекул воды, адсорбированных аэросилом. Спектры гидратированных образцов значительно отличаются от спектров отоженного аэросила

и ванадия как в области квазиупругого, так и в области неупругого рассеяния. Это свидетельствует о том, что диффузионная подвижность адсорбированных молекул заметным образом проявляется в экспериментальных данных и увеличивается с возрастанием степени гидратации. Для воды, адсорбированной в пористом стекле аэросила ( $c = 8.2\%$ ), диффузия заторможена сильнее по сравнению с другими образцами.

## 5. Модель для расчета функции рассеяния

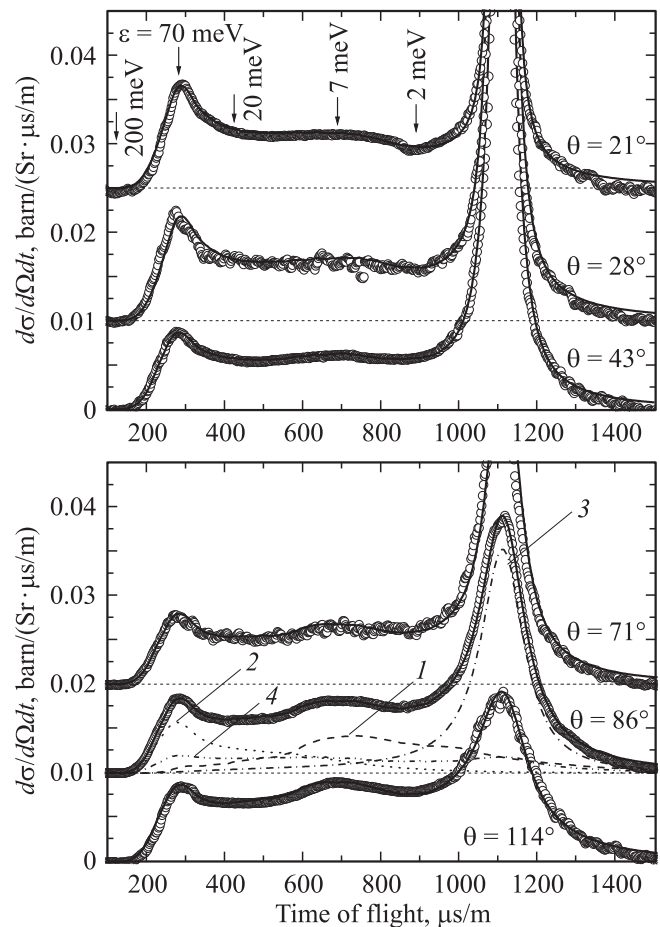
Специфика динамики молекул адсорбированной воды была подробно рассмотрена нами в [12], где приведены соответствующие соотношения. В частности, было показано, что при наличии ограниченной диффузии функция (закон) рассеяния  $S_{\text{exp}}^{\text{lim}}(q, \epsilon)$  будет содержать свернутые с функцией разрешения а) компоненту упругого рассеяния; б) сумму (с определенными весовыми коэффициентами) функций неупругого рассеяния для трансляционного и вращательного движения центра масс, вращательного движения положений равновесия атомов в молекуле и их колебательные движения; в) компоненты с различными коэффициентами, содержащие одну и более сверток „частных“ функций рассеяния.

Полученные соотношения, определяющие динамику молекул адсорбированной воды, слишком сложны для непосредственного использования при нахождении параметров этой модели из экспериментальных данных. Поэтому обработка и анализ нейтронных спектров носят поэтапный характер.

Первый этап анализа данных для воды, адсорбированной на кремнеземе, был выполнен в [12] на основе упрощенной модели.

Во-первых, предполагалось, что ограниченной диффузией можно пренебречь, а неограниченную достаточно описать одним лоренцианом с интенсивностью и полушириной, зависящими от изменения импульса нейтрона при рассеянии. Во-вторых, считалось, что эффекты вращательного движения влияют только на интенсивность неупругого рассеяния, поскольку вращательные моды проявляются в виде свертки (см. формулу (33) в [12]) и их влияние на форму квазиупругого пика можно отнести на счет неупругого рассеяния, описываемого в гауссовском приближении.

Использованная упрощенная модель дает вполне удовлетворительное описание экспериментальных данных для воды, адсорбированной на кремнеземе. Согласно расчету с экспериментом улучшается при увеличении степени гидратации. В частности, рис. 3, где приведены результаты для гидрогеля, демонстрирует фактически совпадение измеренных и адекватных им расчетных DDS. Отметим, что на рис. 3 вместе с экспериментальными и адекватными им расчетными DDS также показаны вклады процессов квазиупругого, однофононного, многофононного и многократного рассеяния



**Рис. 3.** Экспериментальные и расчетные DDS рассеяния нейтронов на адсорбированной воде (гидрогель) при различных углах рассеяния. Светлые кружки — эксперимент, сплошная линия — адекватный расчет. 1 — DDS однофононного рассеяния, 2 — DDS многофононного рассеяния, 3 — DDS квазиупругого рассеяния, 4 — DDS многократного рассеяния.

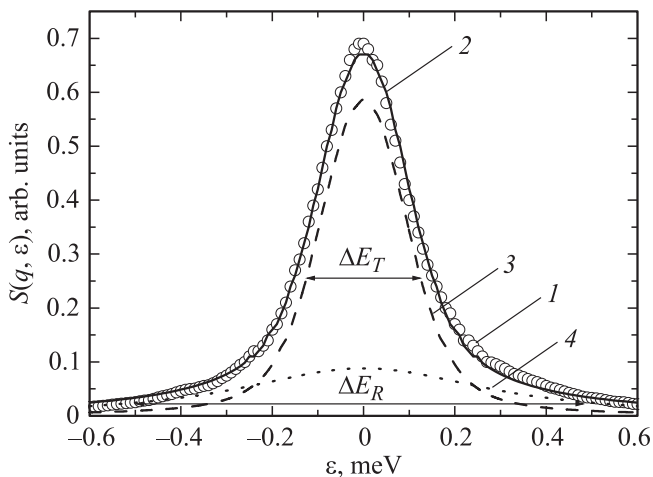
в полный (адекватный) спектр неупругого рассеяния нейтронов.

Однако в области квазиупругого рассеяния в основании пика для образцов аэросила со степенями гидратации 4.9, 14.9%, а также для катионита SGK-7 ( $c = 90\%$ ) наблюдались расхождения расчетных и экспериментальных кривых.

Поэтому далее анализ полученных экспериментальных данных проведен на основе модели, позволяющей более адекватно оценить эффекты вращательного движения молекул адсорбированной воды.

## 6. Анализ квазиупругого рассеяния

Предполагая, что как трансляционный, так и вращательный законы квазиупругого рассеяния имеют лоренцевскую зависимость от передачи энергии  $\epsilon$ , для описания экспериментального закона квазиупругого рассея-



**Рис. 4.** Разложение пиков квазиупругого рассеяния на компоненты для воды, адсорбированной на поверхности аэросила ( $c = 14.9\%$ ). 1 — эксперимент, 2 — расчет, 3 — трансляционная компонента ( $\Delta E_T$  — ее полуширина), 4 — вращательная компонента ( $\Delta E_R$  — ее полуширина). Угол  $43^\circ$ .

ния мы использовали следующее модельное выражение:

$$S^{\text{exp}}(q, \varepsilon) = \left\{ \frac{A_T(q)}{\pi} \left[ \frac{\Delta E_T(q)}{\varepsilon^2 + \Delta E_T^2(q)} \right] + \frac{A_R(q)}{\pi} \left[ \frac{\Delta E_R(q)}{\varepsilon^2 + \Delta E_R^2(q)} \right] \right\} \otimes R(q, \varepsilon), \quad (7)$$

где  $\mathbf{q} = |\mathbf{k} - \mathbf{k}_0|$ ;  $\mathbf{k}$  — волновой вектор нейтрона, индекс 0 относится к нейтрону до взаимодействия с рассеивателем;  $\varepsilon = E - E_0$  — переданная энергия,  $E$  и  $E_0$  — конечная и начальная энергии нейтрона соответственно;  $A_T(q)$ ,  $A_R(q)$ ,  $\Delta E_T(q)$ ,  $\Delta E_R(q)$  — интенсивности и полуширины компонент, индексы  $T$  и  $R$  относятся к трансляционной и вращательной компонентам соответственно;  $R(q, \varepsilon)$  — функция разрешения спектрометра.

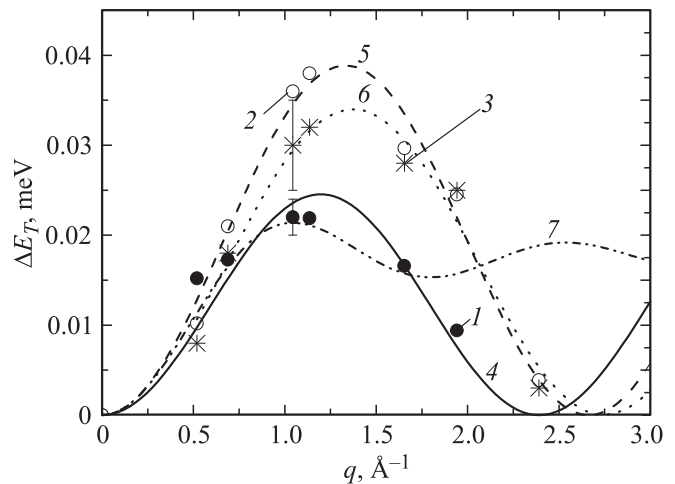
Рис. 4 иллюстрирует типичный результат подгонки модельной кривой с использованием выражения (7) экспериментальных пиков квазиупругого рассеяния для воды, адсорбированной на поверхности аэросила ( $c = 14.9\%$ ).

Полученная естественная трансляционная полуширина для воды, адсорбированной аэросилом ( $c = 4.9$  и  $14.9\%$ ), представлена на рис. 5. На рис. 5 также нанесены данные для воды, адсорбированной катионитом SGK-7 ( $c = 90\%$ ).

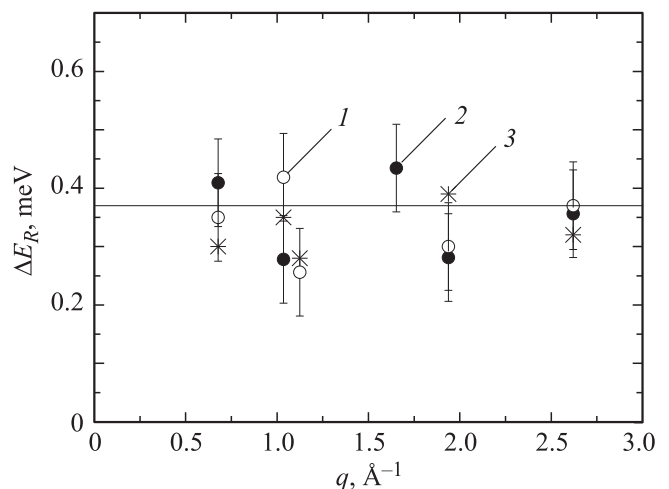
Полуширина для воды, адсорбированной в порах стекла ( $c = 8.2\%$ ), в пределах имеющихся погрешностей не отличается от полуширины, характеризующей разрешение спектрометра.

Описание полуширины компоненты трансляционного движения для указанных образцов адсорбированной воды по модели перескоков с формулой  $\Delta E(q) = (1 - \cos(qa))A$  ( $A$  — нормировочная константа,  $a$  — длина перескока) и по модели Чадлей–Эллиота  $\Delta E(q) = 2\hbar/\tau_0 [1 - (\sin(ql)/ql)]$  ( $\tau_0$  — время „оседлой“

жизни молекулы,  $l$  — длина диффузионного скачка) [17] дало значения диффузионных параметров, представленные в таблице вместе с данными работы [12], полученными в однолоренцевском приближении. При небольших значениях переданных нейтрону импульсов  $q$  процесс диффузии молекул воды независимо от ее конкретного механизма воспринимается как непрерывный, и полуширина закона рассеяния выражается как  $\Delta E(q) = 2\hbar q^2 D$ , где  $D$  — эффективный коэффициент самодиффузии



**Рис. 5.** Зависимость полуширины естественной линии трансляционной компоненты закона квазиупругого рассеяния от модуля передачи импульса для адсорбированной воды. 1, 2 — вода, адсорбированная аэросилом: 1 —  $c = 4.9\%$ , 2 —  $c = 14.9\%$ ; 3 — вода, адсорбированная катионитом SGK-7 ( $c = 90\%$ ); 4–6 — описание с помощью модели  $(1 - \cos(qa))A$  экспериментальных данных 1–3 соответственно (параметры приведены в таблице); 7 — описание по модели Чадлей–Эллиота для воды, адсорбированной аэросилом ( $c = 4.9\%$ ) (параметры даны в таблице).



**Рис. 6.** Естественная полуширина вращательной компоненты квазиупругого пика при различных передачах импульса для воды, адсорбированной на кремнеземе. 1 — аэросил,  $c = 4.9\%$ ; 2 — аэросил,  $c = 14.9\%$ ; 3 — SGK-7 ( $c = 90\%$ ).

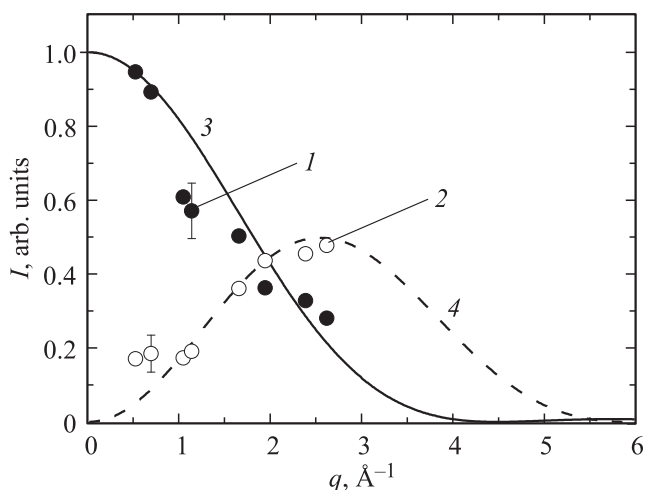
Параметры модельного описания естественной полуширины квазиупругого рассеяния

Модель	Работа [12]			Настоящая работа		
	$c = 4.9\%$	$c = 14.9\%$	Гидрогель	$c = 4.9\%$	$c = 14.9\%$	Гидрогель
$(1 - \cos(qa))A$	$a = 2.3 \text{ \AA}$ $A = 0.017$	$a = 2.2 \text{ \AA}$ $A = 0.027$	$a = 1.9 \text{ \AA}$ $A = 0.05$	$a = 2.6 \text{ \AA}$ $A = 0.012$	$a = 2.4 \text{ \AA}$ $A = 0.019$	$a = 2.3 \text{ \AA}$ $A = 0.017$
Чарлей–Эллиот	$l = 3.6 \text{ \AA}$ $\tau_0 = 51 \text{ ps}$	$l = 3.5 \text{ \AA}$ $\tau_0 = 29 \text{ ps}$	$l = 3.1 \text{ \AA}$ $\tau_0 = 15 \text{ ps}$	$l = 3.5 \text{ \AA}$ $\tau_0 = 37 \text{ ps}$	$l = 3.4 \text{ \AA}$ $\tau_0 = 26 \text{ ps}$	$l = 3.3 \text{ \AA}$ $\tau_0 = 28 \text{ ps}$
Непрерывная диффузия, $D, \text{ cm}^2/\text{s}$	$2.1 \cdot 10^{-6}$	$3.5 \cdot 10^{-6}$	$8.5 \cdot 10^{-6}$	$2.6 \cdot 10^{-6}$	$3.4 \cdot 10^{-6}$	$2.9 \cdot 10^{-6}$

молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . При рассмотрении области  $q \leq 1 \text{ \AA}^{-1}$  на рис. 5 были определены значения коэффициентов диффузии, которые также представлены в таблице.

На рис. 5 наблюдается близость зависимостей  $\Delta E_T(q)$  для воды, адсорбированной на аэросиле ( $c = 14.9\%$ ) и в ионообменной смоле SGK-7 ( $c = 90\%$ ), что согласуется с отмеченным выше (рис. 1) крайне малым различием пиков квазиупругого рассеяния для указанных образцов.

На рис. 6 показана естественная полуширина вращательной компоненты квазиупругого пика воды, адсорбированной аэросилом и катионитом SGK-7. Видно, что в пределах экспериментальных погрешностей нет существенной разницы между полуширинами для образцов воды, адсорбированной аэросилами со степенями гидратации 4.9 и 14.9% и смолой SGK-7 (90%), и (а значит, и коэффициенты вращательной диффузии  $D_R$ ) не зависят от передачи импульса нейтрона  $q$ . Порядок величины  $\Delta E_R$  (0.37 meV) совпадает с имеющимися в литературе данными [18].



**Рис. 7.** Зависимость интенсивностей трансляционной и вращательной компонент закона квазиупругого рассеяния от модуля передачи импульса для воды, адсорбированной в катионите SGK-7 ( $c = 90\%$ ). 1 — экспериментальная интенсивность трансляционной компоненты  $A_T(q)$ , 2 — экспериментальная интенсивность вращательной компоненты  $A_R(q)$ , 3 — расчет коэффициента  $A_0^0$  [19], 4 — расчет коэффициента  $A_0^1$  [19].

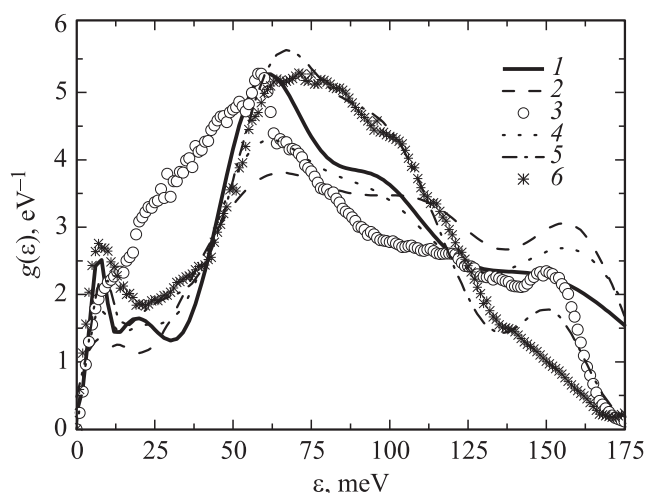
Интенсивности трансляционной  $A_T(q)$  и вращательной  $A_R(q)$  компонент для воды, адсорбированной смолой SGK-7 (90%), входящие в выражение (7), представлены на рис. 7. Экспериментальные данные достаточно хорошо описываются коэффициентами  $A_0^0$  и  $A_0^1$  [19], определяющими соответственно трансляционную и вращательную диффузию атома внутри сферы. Аналогичные рисунки получены и для других образцов.

## 7. Анализ неупругого рассеяния, парциальное частотное распределение атомов водорода адсорбированной воды

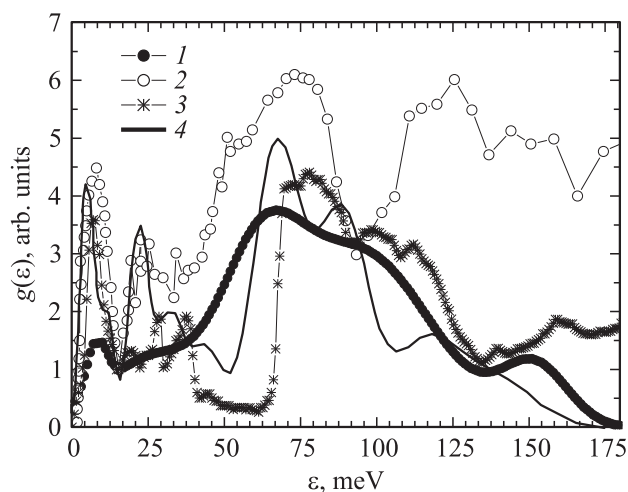
Посредством итерационной процедуры с помощью комплекса программ PRANA [16] с учетом эффектов конечного разрешения, многофононного и многократного рассеяния из экспериментальных DDS было получено парциальное распределение частот колебаний атомов водорода  $g(\varepsilon)$  в области межмолекулярных колебаний для воды, адсорбированной на поверхности аэросила и в катионите SGK-7.

Рис. 8, где представлены полученные  $g(\varepsilon)$ , демонстрирует наличие общих черт распределения частот колебаний объемной и адсорбированной воды, за исключением воды, адсорбированной в порах стекла (8.2%). Четко выражены полосы заторможенных вращений (либраций) при энергии колебаний  $\varepsilon = 70 \text{ meV}$  и полосы заторможенных трансляционных колебаний молекул воды вместе с окружением ( $\varepsilon = 5 \text{ meV}$ ). К особенностям наблюдаемого частотного распределения межмолекулярных колебаний адсорбированных молекул воды относится некоторое сужение и смещение в область более высоких частот полосы заторможенных вращений молекулы в поле близких соседей, а также проявление отчетливой полосы заторможенных трансляций, что свидетельствует о значительных временах жизни ближнего порядка и размере пространственной области, на которую он распространяется в адсорбированной воде.

На рис. 9 полученное нами распределение  $g(\varepsilon)$  для воды, адсорбированной на гидрогеле, сравнивается с другими частотными распределениями. В частности,



**Рис. 8.** Парциальное частотное распределение атома водорода адсорбированной воды для различных образцов. 1 — объемная вода, 2–6 — адсорбированная вода: на аэросиле (2 — 4.9%, 3 — 8.2%, 4 — 14.9%, 5 — гидрогель), 6 — SGK-7 (90%).



**Рис. 9.** Парциальное частотное распределение атома водорода для различных образцов. 1 — вода, адсорбированная на гидрогеле (результаты настоящей работы),  $T = 290$  К; 2 — вода, адсорбированная на аэросиле А-380 (эксперимент [5]),  $T = 10$  К; 3 — спектр льда ( $T = 24$  К, спектрометр КДСОГ); 4 — расчет для кластера с шестью молекулами воды [5]. Спектры нормированы на единицу при передаче энергии  $\varepsilon = 15$  meV.

на рисунке представлены экспериментальные  $g(\varepsilon)$  для льда и воды, адсорбированной на аэросиле, и расчетное распределение для кластера из шести молекул воды [5]. Можно отметить определенное подобие частотных распределений в области вращательных колебаний, несмотря на существенную разницу температур образцов, и существенное обеднение областей трансляционных колебаний с энергией около 5–7 и 23–26 meV для воды в гидрогеле, что является свидетельством разрушения сетки водородных связей.

## 8. Заключение

Анализ экспериментальных данных квазиупругого рассеяния нейтронов на основе модели, учитывающей трансляционные и вращательные движения молекул воды, адсорбированной аэросилом и катионитом SGK-7, показал, что полуширины и интенсивности квазиупругого пика в зависимости от передачи импульса  $q$  не описываются простыми моделями трансляционной диффузии, демонстрируя вид более характерный для вращательных перескоков.

Естественная полуширина квазиупругого пика для вращательной компоненты не зависит от  $q$  и практически не чувствительна к степени гидратации образцов.

Диффузионная подвижность молекул адсорбированной воды по сравнению с объемной водой существенно заторможена, причем тем сильнее, чем меньше толщина гидратного слоя. Даже весьма малая добавка аэросила в объемную воду приводит к уменьшению коэффициента самодиффузии в несколько раз. Коэффициент диффузии молекул адсорбированной воды увеличивается с ростом степени гидратации, но не достигает значения для объемной воды: для аэросила при  $c = 4.9\%$   $D = 2.6 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s, для гидрогеля  $D = 8.5 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s (для объемной воды  $D = 24 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s).

Установлена значительная близость формы пиков квазиупругого рассеяния и параметров механизма диффузионного движения для воды, адсорбированной катионитом SGK-7 со степенью гидратации 90% и аэросилом ( $c = 14.9\%$ ).

На основе экспериментальных данных по неупругому рассеянию нейтронов определены парциальные частотные распределения межмолекулярных колебаний атома водорода для воды, адсорбированной аэросилом и катионитом SGK-7. Наблюдается существенное уменьшение интенсивности в низкочастотной трансляционной области ( $\varepsilon \sim 5$  meV) для аэросила со степенью гидратации 4.9% по сравнению с чистой водой и для гидрогеля ( $\varepsilon \sim 6$  и 25 meV) по сравнению со льдом и адсорбированной аэросилом водой при температуре 10 К, что свидетельствует о заметном разрушении сетки водородных связей.

Полученные данные о параметрах диффузионного и колебательного движения использованы для адекватного расчета наблюдаемых спектров рассеяния нейтронов исследованными образцами адсорбированной воды. Результаты расчетов удовлетворительно согласуются с экспериментом как в области квазиупругого, так и в области неупругого рассеяния, что подтверждает достаточную точность примененных в настоящей работе методов и приближений.

## Список литературы

- [1] Ионообменные материалы для процессов гидрометаллургии, очистки сточных вод и водоподготовки. Справочник / Под ред. акад. Б.Н. Ласкорина. 3-е изд. ВНИИХТ, М. (1985). 207 с.

- [2] Е.И. Захаров, Б.Е. Рябчиков, В.С. Дьяков. Ионнообменное оборудование атомной промышленности. Энергоатомиздат, М. (1987). 248 с.
- [3] Н.М. Эмануэль, В.И. Рогинский, А.Л. Бучаченко. Успехи химии **51**, 361 (1986).
- [4] В.И. Гольдманский, Ю.Ф. Крупянский, Е.Н. Фролов. Молекуляр. биология **19**, 532 (1982).
- [5] Е.Ф. Шека, И.В. Маркичев, И. Натканец, В.Д. Хаврюченко. Физика элементар. частиц и атом. ядра **27**, 493 (1996).
- [6] Е.Ф. Шека, И.В. Маркичев, В.Д. Хаврюченко, И. Натканец. ЖСХ **34**, 40 (1993).
- [7] Е.Ф. Шека, В.Д. Хаврюченко, И. Натканец. ЖСХ **33**, 66 (1992).
- [8] В.Д. Хаврюченко, Е.Ф. Шека. ЖСХ **35**, 18 (1994).
- [9] E.F. Sheka, I. Natkaniec, V.D. Khavryutchenko, P.V. Neshitaylov, A.Yu. Musychka, V.M. Ogenko, I.V. Markichev, J. Brankowski, J. Krawczyk. J. Electron Spectroscopy Related Phenom. **54/55**, 855 (1990).
- [10] А.А. Туманов, В.И. Зарко, Г.М. Козуб, А.А. Чуйко. Поверхность. Физика, химия, механика **5**, 115 (1993).
- [11] А.А. Tumanov, V.I. Zarko. Physica B **198**, 97 (1994).
- [12] Ю.В. Лисичкин, Л.А. Сахарова, А.А. Туманов. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования **6**, 56 (2006).
- [13] А.В. Абрамов, Н.М. Благовещенский, Б.К. Блинов. Атом. энергия **66**, 316 (1989).
- [14] Ю.В. Лисичкин, Л.А. Сахарова, А.А. Туманов. Кристаллография **52**, 4, 645 (2007).
- [15] Ю.В. Лисичкин. Учебное пособие. ИАГЭ, Обнинск. (2004). 44 с.
- [16] Ю.В. Лисичкин, Н.В. Ситуха. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования **6**, 38 (2006).
- [17] C.T. Chudley, R. Elliot. J. Proc. Phys. Soc. **77**, 353 (1961).
- [18] Н.М. Благовещенский, А.Г. Новиков, Е. Осава, Н.Н. Рожкова. ФТТ **52**, 5, 904 (2010).
- [19] F. Volino, A.J. Dianoux. Mol. Phys. **41**, 271 (1980)