

УДК 538.913

А.В. Филимонов, С.Б. Вахрушев

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД – ПЛАВЛЕНИЕ-ЗАТВЕРДЕВАНИЕ ВОДЫ В УСЛОВИЯХ ОГРАНИЧЕННОЙ ГЕОМЕТРИИ

Методом неупругого рассеяния нейтронов проведено исследование атомной динамики в процессе фазового перехода – плавление/затвердевание воды, находящейся в условиях ограниченной геометрии (в каналах хризотилового асбеста). Установлено, что вода в ограниченной геометрии имеет высокую степень упорядочения протонов. Обнаружена новая модификация льда. Отличительной особенностью является упорядочение водорода на связях, которое ранее наблюдалось только в фазах высокого давления.

Ключевые слова: атомная динамика, фазовый переход, ограниченная геометрия, модификация льда.

MELTING – SOLIDIFICATION WATER PHASE TRANSITION IN CONDITIONS OF RESTRICTED GEOMETRY

The inelastic neutron scattering method was used to investigate the atomic dynamics during the water melting / solidification phase transitions under restricted geometry conditions (in channels of chrysotile asbestos). It is established that water in a restricted geometry has a high degree of the protons ordering. A new modification of ice has been discovered. A distinctive feature is the ordering of hydrogen on bonds, which was previously observed only in high-pressure phases.

Key words: atomic dynamics, phase transition, restricted geometry, ice modification.

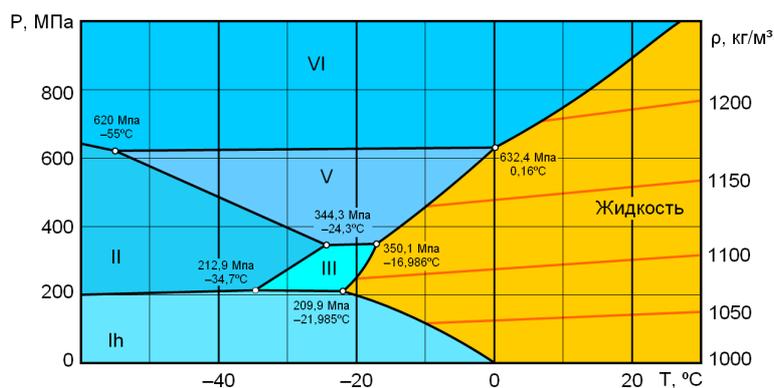


Рис. 1. Фрагмент фазовой диаграммы воды.

Вода – это самое известное и одно из самых загадочных веществ на земле. Первым наблюдавшимся человеком фазовым переходом является замерзание воды, образование льда. Вода обладает богатым разнообразием кристаллических форм, из которых в настоящее время достоверно известно 13. Структуры этих кристаллических модификаций обладают тем общим свойством, что каждая молекула воды в них образует ровно четыре водородных

связи с соседними молекулами воды, причем эти связи направлены к вершинам правильного или немного искаженного тетраэдра. Во всех случаях (кроме льда X) молекула воды сохраняет свою целостность, являясь в двух из четырех водородных связей донором, а в двух других – акцептором атома водорода. Особенно неоднозначным становится процесс плавления/замерзания воды в условиях ограни-

ченной геометрии. Параметры перехода и структура льда существенно зависят от размера пор и каналов, характера интерфейсов топологии системы.

Среди известных кристаллических модификаций льда можно выделить пары, имеющие одинаковые структуры кислородных каркасов и различающиеся только положением атомов водорода и степенью протонной упорядоченности. Это протоннеупорядоченные льды Ih, III и VII и их протонупорядоченные аналоги – XI, IX и VIII.

Поскольку в таких парах кристаллических модификаций льдов ориентация молекул воды относительно их окружения из других молекул воды различается, то различаются и их динамические характеристики, а следовательно, и колебательные спектры. Это проявляется, например, в экспериментально полученных ИК-спектрах, спектрах комбинационного рассеяния или спектрах некогерентного неупругого нейтронного рассеяния (ННР).

Целью работы являлось исследование эволюции атомной динамики в процессе фазового перехода - плавление/затвердевание воды в каналах хризотилового асбеста. Эта система крайне интересна, так как может быть рассмотрена как аналог биологических мембран и напитанных водой горных пород. Для решения задачи был поставлен эксперимент по неупругому рассеянию нейтронов в воде, внедренной в наноканалы высокоориентированной матрицы хризотилового асбеста (рис. 2).

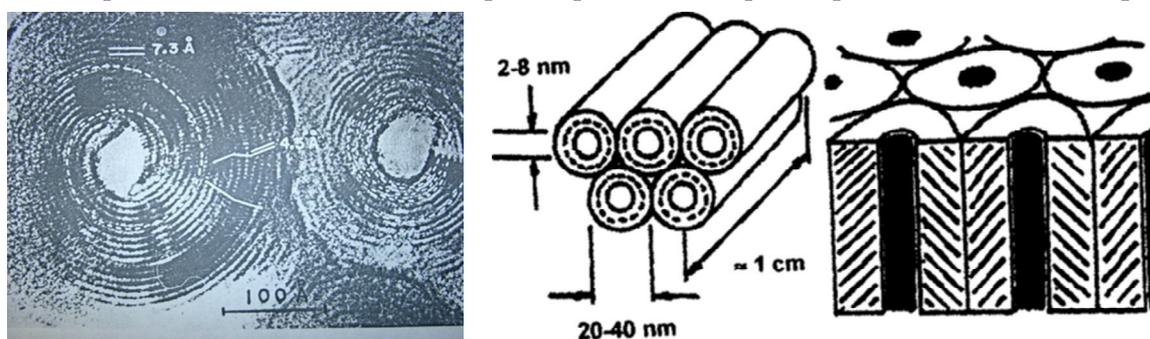


Рис. 2. Поперечное сечение каналов хризотилового асбеста, полученное с помощью СЭМ (а).

Типичные макроскопические параметры отдельных волокон хризотилового асбеста (б).

Измерение картин рассеяния нейтронов проводилось в двух вариантах геометрии эксперимента:

с осями канала, ориентированными вдоль вектора передачи импульса Q в плоскости нейтронного рассеяния;

перпендикулярно к плоскости рассеяния.

Динамика жидкостей в условиях ограниченной геометрии сильно отличается от динамики в объемном состоянии. Трансформация динамики воды является наиболее изученной ввиду ее практического значения [1]. Большинство исследований поведения воды в условиях ограниченной геометрии, с применением метода рассеяния нейтронов, используют матрицы, обладающие трехмерной пористой структурой либо регулярной (например, цеолиты и мезопористый кремнезем), либо нерегулярной (стекло Vycor и пористые гели). Следует отметить, что поведение воды в наноканалах также изучалось достаточно широко [4, 5]. Однако в большинстве исследований ограничивались углеродными нанотрубками. Ограничением таких работ является невозможность прослеживания анизотропии динамики и практически «нейтральный» интерфейс, существенно отличающийся от практически важных случаев воды в пористых минералах и в биологических объектах. Нами был проведен эксперимент по неупругому рассеянию нейтронов на воде, внедренной в наноканалы высокоориентированной матрицы хризотилового асбеста [2, 3]. Эксперимент проводился на спектрометре SEQUOIA импульсного нейтронного источника SNS (ORNL, USA). Интервал температур составлял $7\text{ K} < T < 280\text{ K}$, т.е. перекрывал как область существования жидкой воды, так и возможные температуры замерзания и в объемных образцах, и в воде в условиях ограниченной геометрии.

Спектрометр SEQUOIA обеспечивает измерение картины рассеяния в интервале переданных энергий до до 600 мэВ ($\sim 5000 \text{ см}^{-1}$) и интервал переданных импульсов до 20 \AA^{-1} . Оптимизация эксперимента осуществлялась путем нескольких серий измерений с энергиями падающих нейтронов 40 мэВ, 160 мэВ и 800 мэВ. Нейтронные спектры сухих и влажных образцов были записаны при идентичных условиях, разница в спектрах получена путем вычитания «сухих» и «мокрых» спектров. Сушка и смачивание образца осуществлялись по методике, описанной в работе [3]. Доля воды составляла 3 массовых процента (или 8 объемных процентов). Особое внимание уделялось сохранению предпочтительной ориентации волокон в образцах, так что в результате разориентации каналов не превышала ± 12.5 град. в выбранном направлении.

Измерение картин рассеяния нейтронов проводилось в двух вариантах геометрии эксперимента:

с осями канала, ориентированными вдоль вектора передачи импульса Q в плоскости нейтронного рассеяния;

перпендикулярно к плоскости рассеяния.

В первом случае интервал углов рассеяния, включаемых в анализ, выбирался таким образом, чтобы отклонение вектора рассеяния от оси каналов не превышало величины эффективной мозаичности образца (± 12.5 град.). Измерения в двух геометриях позволяли получить информацию об анизотропии ионных смещений, так как сечение рассеяния чувствительно только к деталям структуры (как статической, так и динамической) вдоль вектора рассеяния.

На рис. 3 приведена функция рассеяния ($S(Q, E)$) неупругого рассеяния нейтронов для «влажного» асбеста при 7 К при ориентации Q вдоль вектора рассеяния (а) и перпендикулярно вектору рассеяния (b).

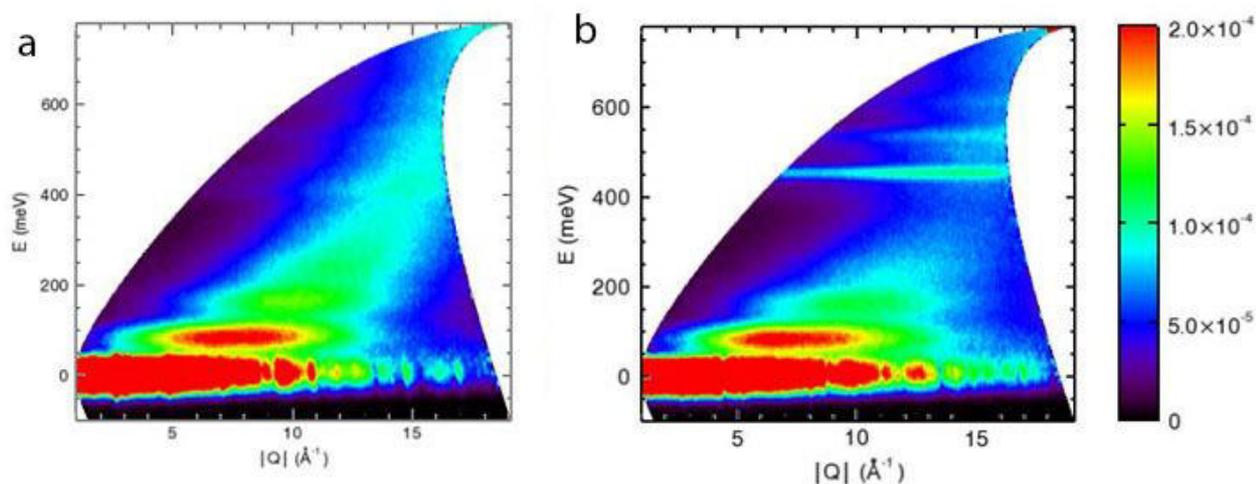


Рис. 3. Функция рассеяния ($S(Q, E)$) для неупругого рассеяния нейтронов в хризотиле асбесте с заполненными водой каналами при 7 К, при ориентации Q вдоль вектора рассеяния (а) и перпендикулярно вектору рассеяния (b).

В области высоких энергий видны две особенности. При ориентации вектора рассеяния вдоль оси канала хорошо виден шлейф от рассеяния на протонах отдачи, что указывает на их слабую связь в «продольном» направлении. Этот эффект заметен как на «влажном», так и на «сухом» образцах, что является существенным вкладом от воды во «влажном» образце и указывает на особенности структуры воды в каналах, «навязанной» интерфейсом асбест-вода.

Другая важная особенность – хорошо выделенная линия в области 450 мэВ, связанная с продольной модой (растяжения) колебаний гидроксильных групп, наблюдаемая в «поперечной» геомет-

рии и отсутствующая в «продольной» и четко указывающая на ориентацию практически всех гидроксильных групп поперек оси канала.

В связи с результатами, указывающими на сильное влияние интерфейса на высокочастотную динамику воды в асбесте возникает вопрос: заполняет ли вода каналы или является чисто «интерфейсной»? Ответ на этот вопрос может быть получен из анализа низкоэнергетической части спектров при низкой температуре (рис. 4).

Анализируя полученные результаты, можно сделать следующие выводы.

При $T = 7\text{ K}$ мы ясно видим сильный пик на отметке энергии колебаний $E = 8\text{ мэВ}$, характерный для максимума вклада акустических решеточных колебаний в функцию плотности фононных состояний. Наличие этого пика может быть отнесено к колебаниям решетки твердого, наиболее вероятно кристаллического льда, образующегося в порах (не на поверхности). Не было найдено выраженной анизотропии спектров в данной частотной области. Следует отметить, что при $T = 220\text{ K}$ пик решеточных колебаний в спектре отсутствует, т.е. кристаллизация происходит ниже 220 K .

На рис. 5 показана температурная эволюция функции плотности фононных состояний воды в асбесте в области либрационных колебаний.

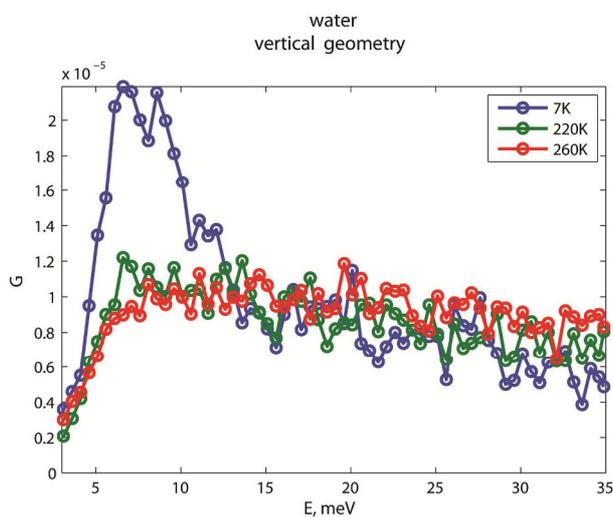


Рис. 4. Температурная эволюция функции плотности фононных состояний воды в порах хризотилового асбеста.

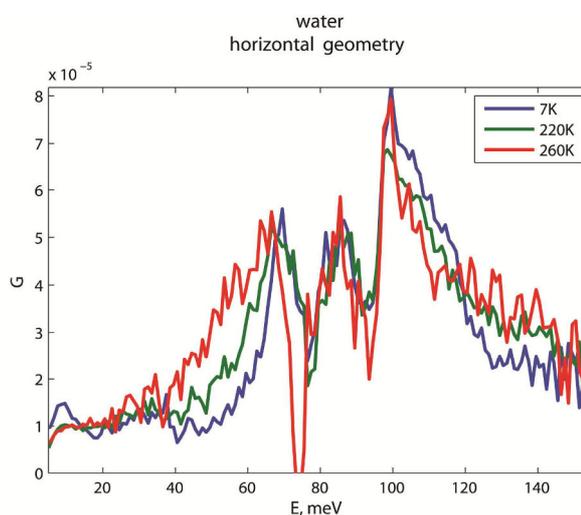


Рис. 5. Температурная эволюция функции плотности фононных состояний воды в хризотиловом асбесте.

Хорошо видно, что выделяются 3 пика, которые четко отделены в случае образца с горизонтальной ориентацией оси (параллельными Q), так что вода в условиях ограниченной геометрии, вероятно, обладает сильной анизотропией. Резкие пики на разных фазах основного льда наблюдались пока только в спектрах неупругого рассеяния нейтронов на протонах упорядоченных фаз (лед-II, лед-VIII и частично показал лед-VI), а неупорядоченная фаза в этом диапазоне практически безликая, аналогично льду-III. Мы можем сделать вывод, что вода в ограниченной геометрии в исследуемых волокнах имеет высокую степень порядка протонов.

Наша работа позволяет сделать следующие выводы.

Вода в ограниченной геометрии в исследуемых волокнах имеет высокую степень упорядочения протонов.

Обнаружена новая модификация льда. Отличительной особенностью является упорядочение водорода на связях, которое ранее наблюдалось только в фазах высокого давления. В настоящий момент анализируется вопрос о наличии сегнетоэлектричества в этой фазе.

Кристаллическая структура матрицы (наличие групп –ОН перпендикулярных оси канала) «навязывает» анизотропию колебаний внедренным молекулам воды.

1. Kumzerov, Yu., Vakhrushev, S. Nanostructures Within Porous Media // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology / ed. H.S. Nalwa // American Scientific Publishers (Stevenson Ranch, CA). – 2004. – V. 7. – P. 811-849.
2. Mamontov, E., A. Kumzerov, Yu., Vakhrushev, S.B. Diffusion of benzene confined in the oriented nanochannels of chrysotile asbestos fibers // Phys. Rev. E. – 2005. – V. 72. – P. 51502.
3. Mamontov, E., Kumzerov, Yu. A., Vakhrushev, S.B. Translational dynamics of water in the nanochannels of oriented chrysotile asbestos fibers // Phys. Rev. E. – 2005. – V. 71. – P. 061502.
4. Li, Jichen, Kolesnikov, A. Neutron spectroscopic investigation of dynamics of water ice // J. Mol. Liq. – 2002. – V. 100. – P. 1-39.
5. Souza, N.R. de, Kolesnikov, A.I., Burnham, C.J., Loong, C.-K. Structure and dynamics of water confined in single-wall carbon nanotubes // J. Phys.: Condens. Matter. – 2006. – V. 18. – P. S2321-S2334.

УДК 537.226

А.А. Антонов, С.В. Барышников, А.Ю. Милинский

ИССЛЕДОВАНИЯ АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ МЕТОДОМ НДС

Исследованы линейные и нелинейные диэлектрические свойства антисегнетоэлектриков $PbZrO_3$ и $(NH_4)H_2PO_4$ в районе фазовых переходов. Показано, что коэффициент третьей гармоники для $PbZrO_3$ в антисегнетоэлектрической фазе в 8-10 раз меньше, чем в сегнетоэлектрической. Исходя из феноменологической теории для антисегнетоэлектриков, получен нелинейный вклад для токов второго и более высоких порядков. Приведен сравнительный анализ генерации высших гармоник в сегнетоэлектриках и антисегнетоэлектриках.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, диэлектрическая нелинейность, фазовый переход.

INVESTIGATIONS OF ANTIFERROELECTRICS BY THE NDS METHOD

Linear and nonlinear dielectric properties of antiferroelectrics $PbZrO_3$ and $NH_4H_2PO_4$ near phase transitions are investigated. It is shown that the third-harmonic coefficient for $PbZrO_3$ in the antiferroelectric phase is 8-10 times less than in the ferroelectric. Based on the phenomenological theory for antiferroelectrics, a nonlinear contribution is obtained for currents of the second and higher orders. A comparative analysis of the generation of higher harmonics in ferroelectrics and antiferroelectrics is given.

Key words: ferroelectric, dielectric nonlinearity, phase transition.

Метод нелинейной диэлектрической спектроскопии (НДС), широко используется для исследования сегнетоэлектриков [1, 2]. Суть метода заключается в регистрации высших гармоник, генерируемых за счет нелинейности диэлектрической проницаемости. Анализ амплитуды и фазы высших