

14-2000-27

На правах рукописи  
УДК 539.2

С-544

**СОБОЛЕВ**  
Олег Васильевич

**НЕУПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ ВОДНЫМИ  
РАСТВОРАМИ И МИКРОДИНАМИКА ГИДРАТАЦИИ**

Специальность: 01.04.07 — физика твердого тела

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Дубна 2000

Научный руководитель: доктор физико-математических наук  
А. Г. НОВИКОВ

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор  
А. М. БАЛАГУРОВ  
доктор химических наук, профессор  
Г. Г. МАЛЕНКОВ

Ведущая организация: Институт сверхпроводимости и физики  
твёрдого тела РНЦ "Курчатовский институт"

Защита состоится " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2000 г. в \_\_\_\_ час. \_\_\_\_ мин.  
на заседании диссертационного совета Д 047.01.05 при Лаборатории  
нейтронной физики им. И.М. Франка и Лаборатории ядерных реакций им.  
Г.Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований (141980,  
г.Дубна, Московская область).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИЯИ.

Автореферат разослан " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2000 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат физ.-мат. наук  А.Г. Попоко

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Растворенные ионы взаимодействуют с молекулами воды, влияя на структуру воды и изменяя подвижность окружающих молекул. Это взаимодействие называется гидратацией. Гидратацию можно разделить на два типа – ионную и гидрофобную. Для ионного типа гидратации определяющим является ион-дипольное взаимодействие между ионом и молекулами воды. Взаимодействие между молекулами растворителя и растворенного вещества, не сопровождающееся переносом заряда и образованием химической связи, называется сольвофобным (гидрофобным). Исследование эффектов гидратации является центральным вопросом физики водных растворов, лежащей в основе огромного числа биологических, химических и технологических проблем. Различные аспекты данного явления – термодинамические, структурные и микродинамические, являются объектом изучения исследователей.

Актуальность темы исследования обусловлена следующими обстоятельствами:

Во-первых, в настоящее время теория водных растворов, на основе которой можно было бы предсказать их термодинамические и кинетические свойства, еще далека от своего завершения. В связи с этим, огромное значение приобретают различные экспериментальные методы, в том числе и метод рассеяния нейтронов.

Во-вторых, в исследовании явления гидратации одним из наиболее важных является вопрос о влиянии растворенного иона на подвижность окружающих его молекул. При этом гидратацию нельзя понимать как простое связывание ионом водных молекул, поскольку для ряда ионов наблюдается обратное явление – интенсификация диффузионной подвижности в гидратной оболочке иона. В связи с этим Самойловым было дано определение гидратации, как воздействие иона на диффузионную подвижность молекул, составляющих его гидратную оболочку и введены понятия "положительной" и "отрицательной" гидратации, как, соответственно, ослабление и усиление диффузионной подвижности молекул воды в окрестности растворенного иона. С этой точки зрения неупругое рассеяние медленных нейтронов представляет собой весьма эффективное средство изучения микродинамики водных растворов. Медленные нейтроны обладают энергией сравнимой с энергией молекулярных

движений в веществе и длиной волны порядка межатомных расстояний. Характерные времена, которые отслеживают медленные нейтроны в процессе рассеяния, составляют величины порядка  $\sim 10^{-14}$ - $10^{-11}$  сек и поэтому обладают преимуществом по сравнению с другими методами в исследовании вращательно-колебательных и диффузионных движений молекул исследуемого вещества. Все эти обстоятельства в сочетании с большим сечением рассеяния на водороде, делают медленные нейтроны весьма эффективным инструментом исследования структуры и динамики водородных связей в водных растворах.

Цель работы состояла в том чтобы, используя метод рассеяния медленных нейтронов, провести сравнительный анализ эффектов ионной и гидрофобной гидратации на молекулярном уровне, выбрав в качестве объектов исследования ионы, для которых эти явления выражены наиболее ярким образом:  $\text{Li}^+$  и  $\text{Cs}^+$  (положительная и отрицательная ионная гидратация), ионы тетраалкиламмониевого ряда ( $\text{TMA}^+$  и  $\text{TBA}^+$ ) (гидрофобная гидратация), обычно используемые в качестве модельных частиц при исследовании гидрофобных эффектов.

Для этого требовалось:

1. Используя двойной времяпролетный спектрометр ДИН-2ПИ, получить абсолютные дважды-дифференциальные сечения (ДДС) рассеяния медленных нейтронов растворами  $\text{LiCl}$ ,  $\text{CsCl}$ , и  $\text{TMACl}$ , а также на растворе  $\text{TBACl}$ . Последнее измерение проводилось как на легководном растворе, так и на  $1\text{M}$  растворе  $\text{TBACl}$  в тяжелой воде. Были также проведены измерения на чистой тяжелой и легкой воде.
2. Проанализировать квазиупругую составляющую ДДС рассеяния и получить данные о диффузионных характеристиках молекул воды, входящих в гидратную оболочку иона (гидратные молекулы), а также оценить их число (гидратационные числа ионов).
3. На основе полученных данных по диффузионной подвижности гидратных молекул, сделать выводы о наличии или отсутствии динамической связи между ионом и

окружающими молекулами воды и провести сравнительный анализ влияния различных ионов на диффузионные характеристики растворителя.

4. Проанализировать неупругую составляющую ДДС рассеяния и получить информацию о вращательно-колебательных движениях молекул гидратной сферы, содержащуюся в обобщенном спектре частот (ОСЧ) и сравнить его с соответствующей характеристикой чистой воды. На основе такого сравнения сделать выводы об изменении межмолекулярного силового поля и структурных изменениях в воде под воздействием растворенных ионов.
5. Сравнивая ОСЧ молекул гидратной сферы ионов, обладающих различными типами гидратации, получить представление об отличительных признаках того или иного типа гидратации.

Научная новизна и значение работы:

1. Впервые при анализе данных по неупругому рассеянию медленных нейтронов изучено поведение молекул воды, входящих непосредственно в гидратные оболочки ионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{TMA}^+$  и  $\text{TBA}^+$  и проведен сравнительный анализ ионной и гидрофобной гидратации на микродинамическом уровне.
2. Получены основные диффузионные характеристики для молекул, входящих в гидратные сферы всех перечисленных ионов, а также объемной воды;
3. Впервые получены данные о времени оседлой жизни молекул воды в гидратных оболочках ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Cs}^+$ .
4. Впервые получены ОСЧ молекул воды, гидратирующих ионы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ , и  $\text{TBA}^+$  и проведено их сравнение с чистой водой. В случае  $\text{Li}^+$  и  $\text{Cs}^+$  обнаружены сильные искажения сетки водородных связей вблизи данных ионов, что, по видимому, является отличительной чертой ионной гидратации. В случае иона  $\text{TBA}^+$  никаких изменений в низкочастотной области ОСЧ обнаружено не было, что можно трактовать, как признак сохранения сетки водородных связей, и следовательно, структуры воды вблизи гидрофобной частицы

Анализ ОСЧ гидратных молекул воды иона  $\text{Cs}^+$  показал что, межмолекулярное силовое поле вблизи данного иона оказывается ослабленным.

В случае иона ТВА<sup>+</sup> результаты анализа ОСЧ молекул гидратной сферы подтверждают данные, полученные с помощью нейтронной дифракции об отсутствии в этой области заметных структурных изменений по сравнению с чистой водой.

Практическая ценность проведенного исследования определяется проблемами физики и физической химии растворов, а также, той огромной ролью, которая играет физика растворов в химии, биологии и смежных с ними областях знания как фундаментального, так и прикладного характера. Изучаемые в данной работе явления ионной гидратации играют огромную роль в процессах образования осадочных пород, гидротермальном синтезе, процессах экстракции. Гидрофобные эффекты играют ключевую роль в молекулярной организации и стабильности целого ряда биологических объектов, включая клеточные мембраны, глобулярные белки, поверхностно активные вещества, мицеллы и эмульсии.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на XII Международном семинаре по межмолекулярному взаимодействию и конформации молекул (Харьков, 1994), на III Конференции по жидкому состоянию (Норвич, Англия, 1996), на I Европейской конференции по рассеянию нейтронов (Интерлакен, Швейцария, 1996), на семинаре Лаборатории нейтронной физики им. И.М.Франка (ОИЯИ, Дубна, 1997 и 1999), на Финско-русском молодежном семинаре по проблемам ядерной энергетики (Лаппеенранта, Финляндия, 1997), на 25 Международной конференции по химии растворов (Виши, Франция, 1997), на VII Международной конференции "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах", на II Европейской конференции по рассеянию нейтронов (Будапешт, Венгрия, 1999), на XVI Сессии по использованию рассеянных нейтронов в исследованиях конденсированных сред (Обнинск, 1999).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 11 работах.

Структура и объем диссертации Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения, содержит 140 страниц, 48 рисунков, 6 таблиц и список литературы из 138 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулирована постановка задачи, приведены основные положения, выносимые на защиту, дано краткое содержание диссертации по главам.

В первой главе дается обзор работ, посвященных теоретическому и экспериментальному исследованию водных растворов. Вначале дан краткий обзор теоретических и модельных представлений, затем рассмотрены данные, полученные различными экспериментальными методами. Особое внимание уделено неупругому рассеянию нейтронов. Отмечено, что исходя из имеющихся экспериментальных данных по исследованию водных растворов электролитов и гидрофобных молекул, можно ожидать, что использование метода неупругого рассеяния нейтронов позволит заметным образом улучшить знания о влиянии эффектов гидратации на диффузионную подвижность молекул воды и уточнить имеющиеся данные о структуре гидратных оболочек ионов, а также восполнить пробел в информации, касающейся влияния гидратированного иона на вращательно-колебательную динамику молекул воды.

Во второй главе рассматривается экспериментальная часть работы: характеристики спектрометра ДИН-2ПИ и условия проведения эксперимента. Изложена методика первичной обработки экспериментальных данных.

Эксперимент был выполнен с использованием времяпролетного спектрометра ДИН-2ПИ [1,2], работающего на одном из нейтронных пучков реактора ИБР-2. Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ (г. Дубна) [3].

Выбранная начальная энергия нейтронов  $E = 3-4$  мэВ позволяла получить разрешение прибора для упруго рассеянных нейтронов  $\Delta E = 0.14-0.15$  мэВ, 20 углов, под которыми регистрировались рассеянные нейтроны, охватывали интервал  $11^{\circ} \leq \theta \leq 134^{\circ}$ , что соответствовало области динамических переменных показанной на рисунке хх, а для упругого рассеяния - диапазону передач волнового вектора нейтрона  $0.33\text{\AA}^{-1} < Q < 2.2\text{\AA}^{-1}$ . Образец исследуемого раствора представляет собой намотанный на ажурный алюминиевый каркас тефлоновый капилляр, в который был закачан исследуемый раствор (рис. 1). Наружный диаметр капилляра  $d = 0.6$  мм, внутренний  $d = 0.9$  мм высота образца  $H = 140$  мм, количество витков – 65, общий диаметр образца – 110 мм.

Измерения были выполнены при комнатной температуре на 2М водных растворах CsCl, LiCl и TMACl, а также на 1М растворе TBACl. Последнее измерение проводилось как на легководном растворе, так и на 1М растворе TBACl в тяжелой воде. Использование тяжелой воды было необходимо для того, чтобы используя разницу сечений рассеяния на "легком" водороде и дейтерии определить вклад иона TBA<sup>+</sup> в спектр рассеянных нейтронов. Поскольку последующий анализ результатов носил в значительной степени сравнительный характер, эксперимент для каждого раствора включал в себя и измерения на чистой воде, чтобы иметь данные, полученные в одних и тех же экспериментальных условиях.

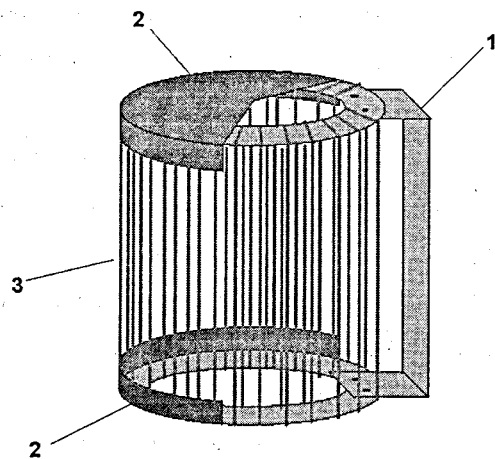


Рис. 1. Образец для экспериментов по рассеянию нейтронов водными растворами. 1 – алюминиевый каркас; 2 – кадмиевые крышки; 3 – тефлоновый капилляр, заполненный раствором.

В результате первичной обработки данных эксперимента получены абсолютные ДДС рассеяния нейтронов растворами CsCl, LiCl, TMACl (2М) в легкой воде, TBACl (1М) в легкой и тяжелой воде, а также тяжелой и легкой водой.

Третья глава посвящена анализу квазиупругой составляющей ДДС рассеяния и исследованию влияния ионов на диффузионную подвижность молекул воды. Делаются

оценки числа гидратных молекул, а также насколько сильно диффузионная подвижность этих молекул подвержена влиянию растворенного иона.

Для выделения квазиупругой составляющей из полного закона рассеяния и ее последующего анализа необходимо было выполнить следующие операции:

Во-первых, полученные при постоянном угле и во времяпролетной шкале ДДС рассеяния следовало перевести в законы рассеяния в равномерной энергетической шкале и перейти к представлению  $Q = \text{const}$ :

Переход к постоянной передаче волнового вектора  $Q$  осуществлялся путем интерполяции данных, полученных при постоянном угле рассеяния. Анализ полученных законов квазиупругого рассеяния (ЗКУР) состоял в их описании суперпозицией лоренцевских кривых, свернутых с функцией разрешения.

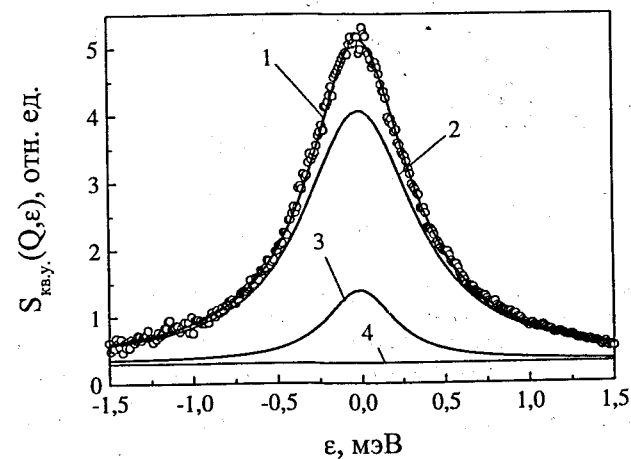


Рис. 2. Закон квазиупругого рассеяния медленных нейтронов 2М водным раствором LiCl,  $Q = 2\text{Å}^{-1}$ . Точки – эксперимент; 1 – общая аппроксимационная кривая; 2- лоренциан, соответствующий рассеянию на молекулах объемной воды; 3 – лоренциан, соответствующий рассеянию на гидратных молекулах; 4 – вклад неупругого рассеяния.

В результате анализа ЗКУР чистой воды при комнатной температуре установлено, что эффекты вращательной диффузии в условиях нашего эксперимента не влияют на

форму и ширину квазиупругого пика, и ЗКУР воды может быть удовлетворительно описан однолоренцевской кривой. По модели смешанной диффузии [4] были извлечены характеристики диффузионного процесса в воде: полный коэффициент диффузии  $D = (2.2 \pm 0.1) \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ , коэффициент непрерывной диффузии  $D_0 = (0.8 \pm 0.05) \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ , время оседлой жизни молекулы  $\tau_0 = 3.1 \pm 0.5 \times 10^{-12} \text{ с}$ , которые находятся в согласии с имеющимися данными [5].

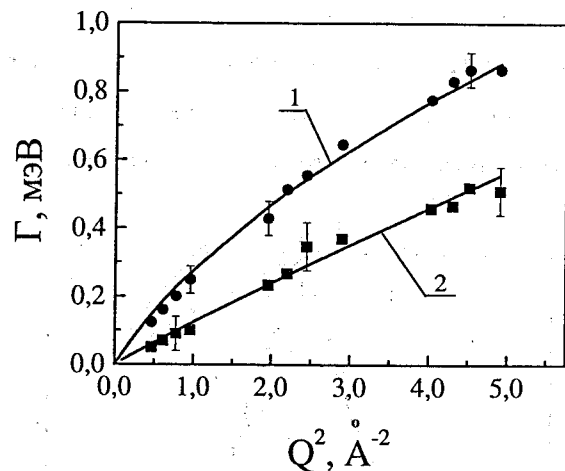


Рис. 3. 2М водный раствор LiCl. Полуширина  $\Gamma = 2\Delta E$  естественной линии закона квазиупругого рассеяния как функция квадрата передачи волнового вектора.

1 – экспериментальная полуширина ЗКУР для чистой воды (описание по модели [4]).

● - экспериментальная полуширина лоренциана, соответствующего рассеянию на молекулах объемной воды.

■ и 2 - экспериментальная полуширина “гидратного” лоренциана и ее описание моделью [4].

В результате анализа ЗКУР растворов LiCl и CsCl получены данные о времени оседлой жизни молекул воды в гидратных оболочках ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Cs}^+$ . Сравнение их с соответствующими характеристиками свободной воды, однозначно свидетельствует о существенной заторможенности диффузионной подвижности молекул воды в окрестности иона  $\text{Li}^+$ . И, наоборот, ион  $\text{Cs}^+$  заметным образом интенсифицирует подвижность окружающих его молекул воды.

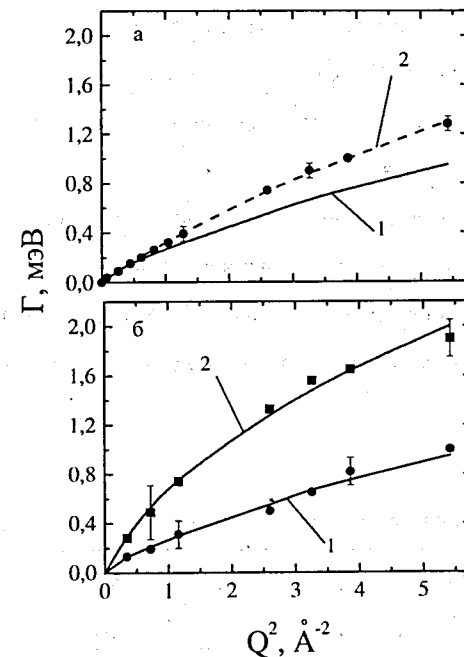


Рис.4. 2М водный раствор CsCl. Полуширина  $\Gamma = 2\Delta E$  естественной линии закона квазиупругого рассеяния как функция квадрата передачи волнового вектора.

а) однолоренцевское описание:

1 – экспериментальная полуширина ЗКУР для чистой воды (описание по модели [4]);

● и 2 – экспериментальная полуширина ЗКУР раствора и ее описание моделью [4].

б) двухлоренцевское описание:

1 – экспериментальная полуширина ЗКУР для чистой воды (описание по модели [4]).

● - экспериментальная полуширина лоренциана, соответствующего рассеянию на молекулах объемной воды.

■ - экспериментальная полуширина “гидратного” лоренциана;

2 – ее описание моделью [4].

Получены коэффициенты непрерывной диффузии, соответствующие диффузионному движению молекулы вместе со своим окружением, которые будучи сопоставлены с коэффициентами диффузии самих ионов, свидетельствуют о том, что в случае сильно гидратированного иона (лития)  $D_0^{\text{гидр}} \approx D_{\text{ион}}$ , т.е. молекулы гидратной

сферы диффундируют вместе со своим ионом. В отличие от этого для иона  $\text{Cs}^+$ , разрыхляющего структуру окружающей его воды,  $D_{\text{ион}} > D_0^{\text{гидр}}$ , и следовательно, ион  $\text{Cs}^+$  диффундирует отдельно от гидратирующих его молекул.

Оценки динамического гидратационных чисел также подтверждают сильную динамическую связь иона  $\text{Li}^+$  с окружающими его молекулами ( $n_{\text{дин}} \sim 4$ ) и отсутствие такой связи в случае иона  $\text{Cs}^+$  ( $n_{\text{дин}} \sim 1$ ).

Из сравнения относительной доли рассеяния, связанного с гидратной и объемной водой, оценены числа молекул, диффузионная подвижность которых подвержена влиянию гидратированного иона: в случае  $\text{Cs}^+ \sim 8$ , а для  $\text{Li}^+ \sim 4$ , что в обоих случаях соответствует наиболее часто встречающимся оценкам координационных чисел данных ионов.

Таблица 1. Гидратационные характеристики ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Cs}^+$ .

	$D^{\text{гид}}, D,$ $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$	$D_0^{\text{гид}}, D_0,$ $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$	$\tau_0,$ $10^{-12} \text{ с}$	$n_d$	$n_{\text{дин}}$
$\text{Li}^+$	$0.95 \pm 0.05$	$0.79 \pm 0.05$	$25 \pm 10$	4.2	3.7
$\text{Cs}^+$	$7.3 \pm 0.3$ $(2.3 \pm 0.2)$	$1.2 \pm 0.2$ $(1.5 \pm 0.1)$	$1.0 \pm 0.1$ $(1.5 \pm 0.1)$	8	$\sim 1$
$\text{H}_2\text{O}$	$2.2 \pm 0.1$	$0.8 \pm 0.05$	$3.1 \pm 0.5$		

Цифры в скобках соответствуют однолоренцевской аппроксимации ЗКУР для раствора  $\text{CsCl}$ .

$D_0^{\text{гид}}, D_0$  - коэффициенты непрерывной диффузии гидратных молекул и чистой воды.  
 $n_d$  - число молекул, диффузионная подвижность которых подвержена влиянию иона.

Диффузионные характеристики молекул воды в растворе  $\text{TMACl}$  в пределах точности нашего эксперимента не отличается от данных, полученных нами на чистой воде, и это свидетельствует об отсутствии заметных эффектов гидратации в данном растворе. Диффузионная подвижность молекул воды в растворе  $\text{TVAcl}$  оказывается существенно заторможенной, что говорит о наличии определенных гидратационных

эффектов, о природе которых можно будет судить на основе результатов анализа неупругой компоненты рассеяния. Коэффициент диффузии гидратных молекул уменьшился  $\sim$  в 2 раза, а время их оседлой жизни увеличилось  $\sim$  2 раза.

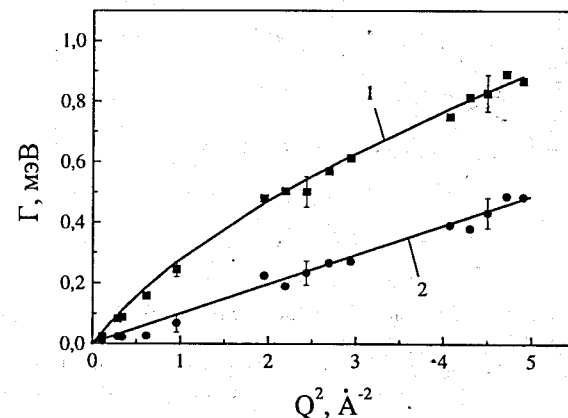


Рис.5. 2М водный раствор  $\text{TMACl}$ . Полная ширина  $\Gamma(Q^2)=2\Delta E$  квазиупругого рассеяния медленных нейтронов как функция квадрата передаточного волнового вектора.  
1 - экспериментальная полуширина ЗКУР для чистой воды (описание по модели [4]);  
■ - полуширина лоренциана, соответствующего рассеянию на гидратных молекулах.  
● и 2 - полуширина лоренциана, соответствующего рассеянию на ионе  $\text{TMA}^+$  и ее описание моделью непрерывной диффузии (3.14).

Выделены ЗКУР ионов  $\text{TMA}^+$  и  $\text{TVA}^+$  (последний из эксперимента на тяжелой воде), которые в обоих случаях удовлетворительно описываются однолоренцевскими кривыми, а их полуширины - моделью непрерывной диффузии. Таким образом, тетраалкиламмониевые ионы диффундируют как большие броуновские частицы. Извлекаемые при этом коэффициенты диффузии находятся в согласии с имеющимися литературными данными. Влияния вращательных эффектов на диффузионные движения этих ионов обнаружено не было.

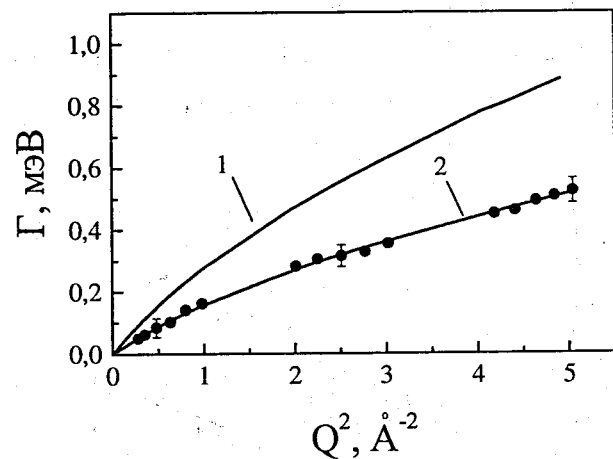


Рис.6. 1М водный раствор ТВАСІ. Полная ширина  $\Gamma(Q^2)=2\Delta E$  квазиупругого рассеяния медленных нейтронов как функция квадрата передачи волнового вектора. 1 – экспериментальная полуширина ЗКУР для чистой воды (описание по модели [4]); ● и 2 – полуширина лоренциана, соответствующего рассеянию на гидратных молекулах и ее описание моделью смешанной диффузии [4].

Таблица 2. Диффузионные параметры растворов ТМАСІ и ТВАСІ.

Раствор	n	$D^{H_2O}$ , $10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$	$D_0^{H_2O}$ , $10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$	$D^{\text{ion}}$ , $10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$	$\tau_0$ $10^{-12} \text{s}$
ТМАСІ + H <sub>2</sub> O 2М	28	1.85±0.35	0.6±0.2	0.74±0.03	1.8±0.8
ТВАСІ + H <sub>2</sub> O 1М	59	1.4±0.4	0.48±0.15	0.32±0.02	5.8±2.2

В четвертой главе проанализирована неупругая составляющая ДДС рассеяния и влияние эффектов гидрофобной гидратации на вращательно-колебательные движения молекулы воды в гидратных оболочках ионов. Получена информация о силовом

взаимодействии иона с молекулами воды и сделаны выводы о влиянии растворенных ионов на структуру сетки водородных связей.

Метод, который мы использовали для извлечения ОСЧ, основан на сравнении экспериментальных ДДС с расчетом, выполненным с использованием определенной динамической модели рассеивателя и учитывающим эффекты реального эксперимента (геометрию образца, ослабление в нем нейтронного потока, многократное рассеяние, а также разрешение спектрометра). Такие расчетные ДДС принято называть “адекватными”. Метод включает в себя итерационную процедуру, которая путем последовательных корректировок исходной модели позволяет добиться желаемой степени согласия экспериментальных и “адекватных” расчетных ДДС [6].

Из экспериментальных ДДС рассеяния впервые извлечены ОСЧ молекул воды, входящих в гидратные оболочки ионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  и  $\text{TVA}^+$  и проведен их сравнительный анализ с использованием данных, полученных для чистой воды.

Отмечены заметные искажения в структуре сетки ВС вблизи гидратированных ионов  $\text{Li}^+$ , и  $\text{Cs}^+$ . Признаком такого искажения является существенное понижение веса первой трансляционной моды по сравнению с чистой водой.

В случае иона  $\text{Cs}^+$  обнаружен некоторый сдвиг либрационной полосы в сторону более низких частот, что свидетельствует об ослаблении межмолекулярного силового поля. В случае иона  $\text{Li}^+$  существенных изменений в либрационной полосе не обнаружено.

В ходе анализа ОСЧ молекул воды в 1М растворе ТВАСІ никаких изменений в низкочастотной трансляционной области обнаружено не было. Это позволило сделать вывод о том, что сетка ВС вблизи иона  $\text{TVA}^+$  не претерпевает заметных структурных изменений. Этот вывод близок к результатам МД моделирования [7,8] и подтверждает результаты нейтронно-дифракционных экспериментов по исследованию структуры воды в гидратных сферах ионов тетраалкхламмониевого ряда [9-12], но находится в противоречии с трактовкой гидрофобной гидратации, предполагающей большую упорядоченность структуры ВС вблизи гидрофобной частицы.



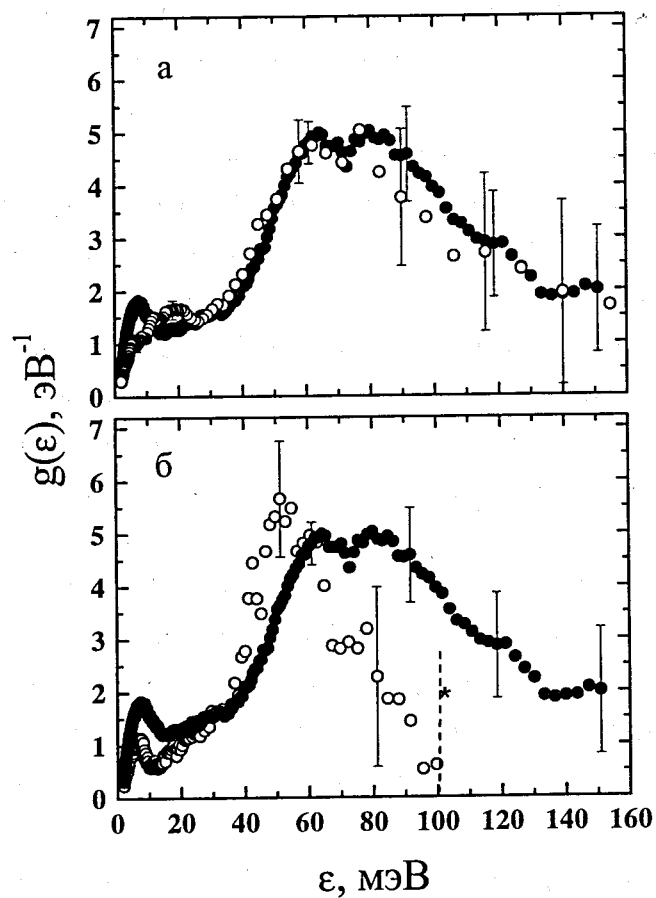


Рис. 7. ОСЧ молекул воды: • - чистая вода; ○ - гидратная вода:  
 а) - ион  $\text{Li}^+$ ;  
 б) - ион  $\text{Cs}^+$ .

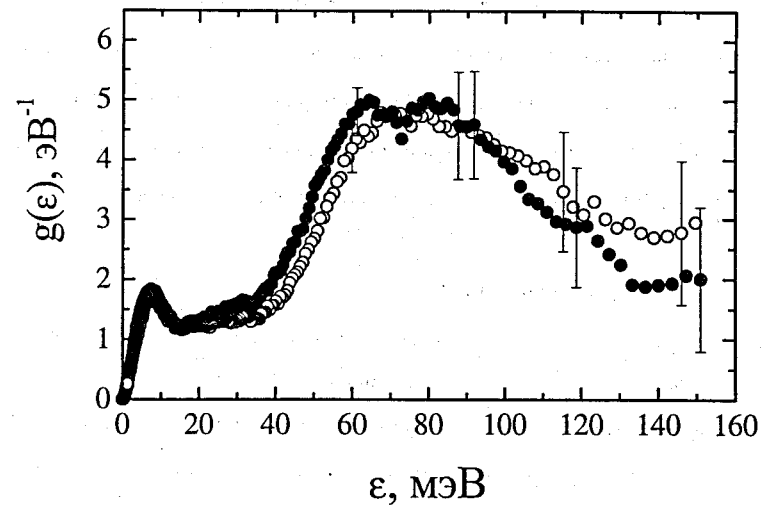


Рис. 8. ОСЧ молекул воды: • - чистая вода; ○ - ОСЧ гидратных молекул в 1М растворе ТВАСІ

На основании изложенных здесь результатов анализа ОСЧ молекул воды, гидратирующих ионы  $\text{Li}^+$  и  $\text{Cs}^+$ , мы можем сделать вывод о том, что несмотря на то что в каждом из описанных случаев есть свои особенности, обусловленные различным характером взаимодействия данных ионов с окружающей их гидратной оболочкой, есть общая отличительная черта, характерная для обоих этих ионов и, по всей видимости, для ионного типа гидратации в целом. Этой отличительной чертой является разрушающее воздействие со стороны ионов на структуру сетки ВС, и следствием этого воздействия является уменьшение веса первой трансляционной моды ОСЧ. Следует, однако, подчеркнуть, что природа этого эффекта различна для этих двух ионов. Если ион лития искажает сетку ВС за счет своего сильного ориентирующего воздействия на молекулы воды, то ион цезия "разрыхляет" структуру ВС, делает ее более разупорядоченной. Тем не менее, эти различные по своей природе явления приводят к схожим эффектам, наблюдаемым в нейтронном эксперименте.

Отличительной же чертой гидрофобной гидратации в наших результатах, как раз и является отсутствие тех искажений в низкочастотной части ОСЧ, которые наблюдаются в случае ионов, для которых характерна гидратация ионного типа. Именно этот результат и дает нам основание сделать об отсутствии заметных структурных изменений в растворах ионов тетраалкиламмониевого ряда.

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. С использованием неупругого рассеяния нейтронов проведены систематические исследования эффектов ионной и гидрофобной гидратации.
2. Из анализа квазиупругой составляющей рассеяния нейтронов растворами солей LiCl и CsCl получены данные о влиянии ионов Li<sup>+</sup> и Cs<sup>+</sup> на диффузионную подвижность молекул их гидратных сфер:
  - обнаружена существенная заторможенность диффузионной подвижности молекул воды в окрестности иона Li<sup>+</sup>, и ее усиление в окрестности иона Cs<sup>+</sup>;
  - впервые получены данные о времени оседлой жизни молекул воды в гидратных оболочках ионов Li<sup>+</sup> ( $25 \pm 10$ ps) и Cs<sup>+</sup> ( $1.0 \pm 0.1$ ps);
  - оценены числа молекул, диффузионная подвижность которых подвержена влиянию гидратированного иона: в случае Cs<sup>+</sup> ~ 8, а для Li ~ 4.
3. Из анализа квазиупругой составляющей рассеяния нейтронов растворов солей TMAcI и TBAcI получены данные о влиянии ионов TMA<sup>+</sup> и TBA<sup>+</sup> на диффузионную подвижность молекул их гидратных сфер:
  - обнаружено отсутствие такого влияния для иона TMA<sup>+</sup> и заметное замедление диффузионной подвижности молекул воды в окрестности иона TBA<sup>+</sup>: их коэффициент диффузии уменьшился ~ 2 раза, время оседлой жизни увеличилось ~ 2 раза.
4. Из анализа неупругой составляющей рассеяния нейтронов исследуемыми растворами впервые в чистом виде получены эффекты влияния ионов на вращательно-колебательную динамику молекул их гидратных сфер:
  - в случае ионов Li<sup>+</sup>, и Cs<sup>+</sup> обнаружены заметная деформация низкочастотной области ОСЧ, что может быть истолковано, как признак распада сетки водородных связей в окрестностях этих ионов.

- в случае иона TBA<sup>+</sup> никаких изменений в низкочастотной области ОСЧ обнаружено не было, что можно трактовать, как признак сохранения сетки водородных связей, и следовательно, структуры воды вблизи гидрофобной частицы

5. Констатируется принципиальное различие между влиянием эффектов ионной и гидрофобной гидратации на вращательно-колебательную динамику молекул воды, входящих в гидратные оболочки растворенных ионов.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. А.Г. Новиков, М.Н. Родникова, В.В. Савостин, О.В.Соболев. Исследование диффузии ионов цезия в водном растворе CsCl методом квазиупругого рассеяния медленных нейтронов // Журнал физической химии т.68, № 11, с. 1982 - 1986 (1994)
2. А.Г. Новиков, М.Н. Родникова, В.В. Савостин, О.В.Соболев. Обобщенный частотный спектр молекул гидратной воды в 2М растворе соли CsCl. // Препринт ФЭИ - 2444, 1995
3. А.Г. Новиков, М.Н. Родникова, В.В.Савостин, О.В.Соболев. Исследование диффузионных процессов в водном растворе хлористого тетраметиламмония методом неупругого рассеяния нейтронов. // Журнал физической химии т.70, №6,с. 1056 - 1060. (1996)
4. A.G.Novikov, M.N.Rodnikova, V.V.Savostin and O.V.Sobolev. The Vibration-Rotation Motions of Water Molecules in a 2M aqueous CsCl solution. //Chem. Phys. Letters, 1996, v.259, p.391-396.
5. A.G.Novikov, M.N.Rodnikova, V.V.Savostin and O.V.Sobolev, Study of Li<sup>+</sup> Ion Hydration by Inelastic Neutron Scattering. // Physica B, 1997, v.234 - 236, p.340 -342.
6. A.G.Novikov, M.N.Rodnikova, V.V.Savostin and O.V.Sobolev. The Investigation of Ionic Hydration in Aqueous Solution of LiCl by Inelastic Neutron Scattering // ANNUAL REPORT 1996, Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute For Nuclear Research, DUBNA, p.52-55.
7. А.Г. Новиков, М.Н. Родникова, В.В. Савостин, О.В.Соболев. Эффекты положительной и отрицательной гидратации из экспериментов по квазиупругому рассеянию холодных нейтронов. // Журнал неорганической химии т.42, № 9, с.1563-1569
8. A.G.Novikov, M.N.Rodnikova, O.V.Sobolev. Investigation of hydrophobic hydration effects by inelastic neutron scattering // ANNUAL REPORT 1997, Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute For Nuclear Research, Dubna, p.107.

9. А.Г. Новиков, М.Н. Родникова, В.В. Савостин, О.В.Соболев. Колебательно-вращательная динамика молекул воды в гидратированном ионе лития // Журнал физической химии, т.71, №11, с. 2105 - 2107. (1997)
10. A.Novikov, M.Rodnikova, J.Barthel, O.Sobolev. Quasielastic neutron scattering of aqueous tetrabutylammonium chloride solutions // Journal of Molecular Liquids, 1999, v.79, p. 203-212.
11. A.Novikov, M.Rodnikova, V.Savostin, O.Sobolev. The study of hydration effects in aqueous solutions of LiCl and CsCl by inelastic neutron scattering // Journal of Molecular Liquids, 1999, v.82, N 1-2.

Цитируемая литература:

1. Абрамов А.В., Благовещенский Н.М., Блинов Б.К. и др. Спектрометры ДИН на пучках ИБР-2, ИБР-30. Основные характеристики и направления исследований. // Атомная энергия. 1989. Т. 66. Вып. 5. С. 316 – 321.
2. Глазков Ю.Ю., Данилкин С.А., Лисичкин Ю.В. и др. Исследование конденсированных сред с помощью рассеяния медленных нейтронов // Атомная энергия. 1996. Т. 80. Вып. 5. С. 391 – 399.
3. Ананьев В.Д., Козлов Ж.А., Лушиков В.И. и др. Импульсный реактор ИБР-2 в 90-е годы: Сообщение ОИЯИ № РЗ-85-187. Дубна, 1985.
4. Оскотский В.С. К теории квазиупругого рассеяния холодных нейтронов в жидкости // Физика твердого тела. 1963. Т.5. № 3. С. 1082.
5. Искандеров С.М., Новиков А.Г. Исследование вращательной диффузии молекул воды // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 10. С.2396.
6. Новиков А.Г., Лисичкин Ю.В., Фомичев Н.К. Обобщенный спектр частот воды в области (300 - 600)К // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 9. С.2233.
7. Zichi D., Rosky P. The equilibrium solvation structure for the solvent-separated hydrophobic bond // J. Chem. Phys. 1985. V. 83, P.797.
8. Zichi D., Rosky P. Solvent molecular dynamics in regions of hydrophobic hydration // J.Chem. Phys. 1986. V.84, P. 2814.

9. Turner J., Soper A., Finney J. A neutron-diffraction study of tetramethylammonium chloride in aqueous solution // Mol. Phys. 1990. V.70. P.679.
10. Turner J., Soper A., Finney J. Water structure in aqueous solutions of tetramethylammonium chloride // Mol. Phys. 1992 V.77. P.411.
11. Turner J., Soper A., Finney J. Ionic versus apolar behavior of the tetramethylammonium ion in water // J. Chem. Phys. 1995. V.102, P.5438.
12. Turner J., Soper A. The effect of apolar solutes on water structure: Alcohols and tetraalkylammonium ions // J.Chem. Phys. 1994. V.101, P.6116.

Рукопись поступила в издательский отдел  
16 февраля 2000 года.