

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ В СТЕКЛООБРАЗНОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ

© 2013 г. А. Г. Лундин, Н. А. Корявко, С. А. Чичиков

Сибирский государственный технологический университет, Красноярск

E-mail: arlund@mail.ru

Поступила в редакцию 06.12.2012 г.

Рассмотрены особенности поведения водных растворов неорганических солей при низких температурах (~120–150 К), когда они находятся в стеклообразном состоянии, и в более высоком температурном интервале (до 240 К), когда растворы в зависимости от их предыстории могут находиться в жидком метастабильном, кристаллическом или обычном жидком состоянии.

DOI: 10.7868/S0023476113030119

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что практически любую жидкость можно перевести в стеклообразное состояние при достаточно большой скорости ее охлаждения. Стекла готовили по методике, описанной в [1] – пробирку с исследуемой жидкостью помещали в жидкий азот на 10–15 с, а затем в течение нескольких секунд перемещали в датчик ЯМР, в котором уже была установлена температура 120 К за счет интенсивного продувания через него испаряющегося жидкого азота. Визуально застеклованные растворы выглядели прозрачными в отличие от кристаллических образцов, получаемых при медленном охлаждении тех же растворов. К сожалению, такая методика не позволяет застекловать чистую воду из-за того, что охлаждение через стенки пробирки оказывается недостаточно быстрым. Известно, что при добавлении в воду и другие жидкости небольших количеств неорганических солей раствор удается застекловать при меньшей скорости охлаждения. При быстром охлаждении таких растворов система не успевает отрелаксировать [2], поэтому структура стекла остается близкой к структуре раствора.

Изучению водных растворов неорганических солей, процессов кристаллизации, стеклования и фазовых переходов в таких системах посвящено много работ (например, [3, 4]). Исследование процессов кристаллизации, стеклования и фазовых переходов после быстрого охлаждения жидкостей в широком интервале температур и свойств получаемых таким образом стекол, переохлажденных жидкостей и кристаллов также является актуальной проблемой физики конденсированных сред.

Удобным и весьма информативным методом для исследования таких стекол является ядерный

магнитный резонанс (ЯМР). В настоящей работе использовался резонанс ^1H – протонный магнитный резонанс (ПМР) для изучения структуры водных растворов неорганических солей (диамагнетиков), солей лития и лантана и парамагнетиков (солей никеля и меди). Исследования проводились, когда растворы находились в стеклообразном состоянии (при температурах 120–150 К), и при температурах до 240 К, когда они в зависимости от их предыстории находились в переохлажденном жидком метастабильном, кристаллическом или жидком состоянии.

Застеклованный при температурах 120–150 К раствор при медленном нагревании при определенной температуре переходит из аморфного состояния (стекло) в жидкое, метастабильное состояние. При этом очень сильно, в десятки раз, уменьшается ширина спектра – $\Delta\nu$. В этом случае при быстром прохождении резонанса наблюдаются характерные “вигли”, которые практически могут регистрироваться только в жидкостях [5] (рис. 1). В [1] отмечено, что раствор может сохраняться в метастабильном состоянии в течение нескольких часов даже при $T = 205$ К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для улучшения процесса стеклования слабо концентрированных растворов парамагнитных солей в них добавлялась фоновая диамагнитная соль LiCl. Растворы готовили из реактивов марок “х.ч.”. Концентрацию парамагнитных солей устанавливали комплексонометрическим титрованием раствором этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА) с использованием мурексида в соответствующей среде. Концентрацию хлорида лития устанавливали гравиметрически. Спектры ПМР регистрировались на частоте 20 МГц на приборе

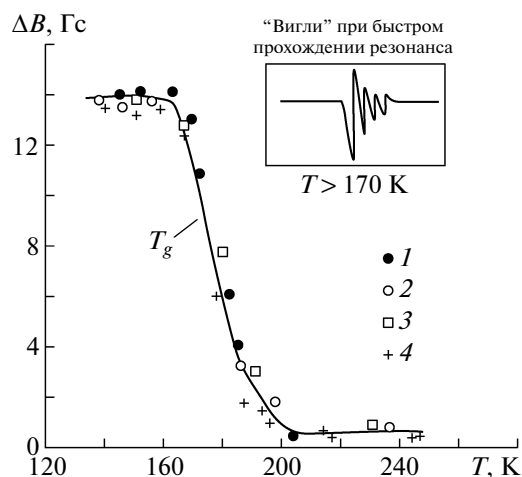


Рис. 1. Температурная зависимость ширины линий ЯМР в водных растворах: 1 – 0.010 моль/кг $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и 12.9 моль/кг LiCl , 2 – 0.020 моль/кг $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и 12.9 моль/кг LiCl , 3 – 0.020 моль/кг NiCl_2 и 12.9 моль/кг LiCl , 4 – 3.7 моль/кг NiCl_2 .

лабораторного изготовления. Модернизированный вариант прибора описан в [6]. Температура варьировалась изменением скорости потока азота через датчик ЯМР с пробиркой, содержащей образец, и измерялась калиброванной термопарой с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости ширины спектров ПМР некоторых водных растворов неорганических солей представлены на рис. 1 [5] и 2 [7]. Ширина спектров измерялась как разница между максимумом и минимумом производной сигнала. Оказалось, что температура начала сужения спектра T_C близка к температуре стеклования T_G , найденной по изменению вязкости образца [8]. Повышение концентрации соли почти не сказывается на величине T_C . В результате движения молекул воды уменьшение ширины линии ΔB практически до нуля происходит в одну ступень, что свидетельствует об одном виде подвижности – диффузии [9]. Как отмечалось выше, при быстром охлаждении структура стекла остается очень близкой к структуре раствора. При этом в стекле должен сохраниться только ближний порядок. На стабильность сетки стекла оказывает влияние взаимодействие молекул воды с ионами соли, так как увеличение концентрации соли, несмотря на некоторое уменьшение ширины спектра, приводит к небольшому увеличению стабильности стекла. При замене H_2O на D_2O (~10%) в образце с концентрацией 0.01 моль/кг $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и 31.5 моль % LiCl температура стеклования практически не изменилась (рис. 2б). Это подтверждает предположе-

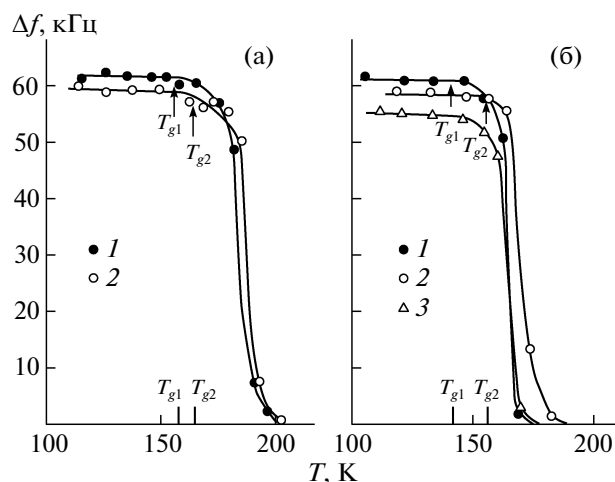


Рис. 2. Температурные зависимости полуширины спектров Δf застеклованных растворов LaCl_3 : 1 – 4.76, 2 – 6.03 мол. % (а); LiCl : 1 – 15.3, 2 – 23 мол. %, 3 – 31.5 мол. % + 10 % D_2O (б).

ние о том, что при температурах выше T_G основной вид движения – диффузия молекул воды, так как замена протона на дейтрон не сказывается на характере процесса. Выше отмечалось, что при медленном нагревании водных растворов парамагнитных солей при температурах, превышающих T_G всего на несколько градусов, образуется метастабильная жидкость, которая может оставаться в этом состоянии в течение нескольких часов. Но при этом спектр начинает постепенно расширяться, вигли становятся беднее и наконец вообще исчезают. Спектр снова становится широким, а образец непрозрачным, что означает образование в пробирке поликристалла.

При недостаточно быстром охлаждении водно-солевые растворы ведут себя иначе: широкая компонента в спектре, соответствующая поликристаллическому состоянию, появляется на 20–25 К выше температуры стеклования даже для концентрированных растворов. При дальнейшем понижении температуры ширина спектра не меняется, т.е. метастабильная жидкость и стеклообразная фаза не образуются ни при каких температурах.

ВЫВОДЫ

Водные растворы небольших количеств неорганических солей (0.010 моль/кг $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и 12.9 моль/кг LiCl ; 0.020 моль/кг $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и 12.9 моль/кг LiCl ; 0.020 моль/кг NiCl_2 и 12.9 моль/кг LiCl ; 3.7 моль/кг NiCl_2 , 0.048 моль/кг LaCl_3 и 0.015 моль/кг LiCl) при достаточно быстром охлаждении находятся в стеклообразном состоянии при температурах ~120–160 К. В темпе-

ратурном диапазоне 160–240 К эти растворы в зависимости от их предыстории могут находиться в переохлажденном метастабильном, кристаллическом или жидком состоянии.

Для всех исследованных растворов солей температурные интервалы для всех перечисленных выше состояний примерно одинаковы и почти не зависят от состава солей и их концентрации. В стеклообразном состоянии система в основном состоит из неподвижных молекул воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Финкельштейн В.А., Исаев И.Д., Лундин А.Г.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 4. С. 877.
2. *Волькенштейн М.В., Птицын О.Б.* // Докл. АН СССР. 1955. Т. 103. № 5. С. 795.
3. *Лундин А.Г., Иванов Ю.Н., Суховский А.А., Наслузова О.И.* // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 690.
4. *Лундин А.Г., Зорин В.Е.* // Успехи физических наук. 2007. Т. 177. № 10. С. 1107.
5. *Zorin V.E., Lundin A.G.* // J. Mol. Liq. ELSEVIER. 2001. V. 91. P. 199.
6. *Столбунов Р.Н., Чичиков С.А., Лундин А.Г.* // Приборы и техника эксперимента. 2005. № 6. С. 47.
7. *Финкельштейн В.А., Кернасюк И.С., Исаев И.Д., Лундин А.Г.* // Препринт № 637 Ф. 1990, Красноярск, Институт физики СО АН СССР, 14 с.
8. *Angell C.F., Sore E.J.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 3. P. 1058.
9. *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. М.: ИЛ, 1963.