

А. С. БУКИН, В. И. КВЛИВИДЗЕ

## ДВУХФАЗНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ АДсорБИРОВАННОЙ ВОДЫ В ИОНООБМЕННОЙ СМОЛЕ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 29 VII 1974)

Одна из основных трудностей изучения я.м.р. адсорбированных молекул связана с наличием центров адсорбции разного типа или присутствием в образце парамагнитных примесей (<sup>1-5</sup>). Быстрые переходы молекул между различными положениями, или фазами, как их принято называть, приводят к тому, что наблюдаемые химические сдвиги  $\Delta\omega_i$ , времена релаксации  $T_{1i}'$  и  $T_{2i}'$  и заселенности фаз  $A_i$  не являются больше характеристиками чистого  $i$ -го состояния. Наиболее полную информацию о состоянии адсорбированной воды можно получить, используя адсорбент с известным типом одинаковых центров адсорбции и низкой концентрацией парамагнитных примесей. Таким условиям удовлетворяют ионообменные смолы.

Цель настоящей работы — исследование воды, адсорбированной катионитом КУ-2 в Na-форме. Его органическая матрица, являющаяся сополимером стирола и дивинилбензола, гидрофобна, а вода адсорбируется ионными центрами — обменными катионами и сульфогруппами. Высокая концентрация обменных катионов ( $\sim 2,8 \cdot 10^{21}$  ион/г) позволяет изучать образцы с малым заполнением (меньше 1 молекулы  $H_2O$  на центр адсорбции). Парамагнитные ионы металлов могут входить в катионит лишь в виде обменных катионов, от которых можно избавиться тщательной промывкой. Предварительная обработка образца и методика измерения продольного и поперечного времен релаксации описаны в (<sup>6</sup>). Температура измерялась непосредственно под образцом и автоматически поддерживалась в пределах  $\pm 0,2^\circ K$ . Спектры я.м.р. протонов записывались на спектрометре широких линий. Для исключения эффектов, связанных с переохлаждением воды, температура образца во всех измерениях изменялась в сторону повышения.

Температурная зависимость времен релаксации на примере образца с влажностью 23% показана на рис. 1. Амплитуда спинового эха, полученная экстраполяцией к нулевому интервалу между радиочастотными импульсами, и пропорциональна количеству спинов, не менялась при изменении температуры. Это является доказательством отсутствия кристаллизации воды в ионите вплоть до  $240^\circ K$ , что согласуется с выводами авторов (<sup>7</sup>). Линейный участок зависимости  $\ln T_2$  от температуры характеризуется энергией активации  $9,8 \pm 0,1$  ккал/моль.

Спектры я.м.р. широких линий представляют собой суперпозицию сигналов воды и протонов матрицы ионита. Для их разделения были записаны спектры сухого образца. После выделения сигнала воды оказалось, что до  $220^\circ K$  сигнал протонов воды много уже сигнала матрицы. При температурах около  $200^\circ K$  в спектрах воды присутствуют широкая и узкая компоненты, аналогично тому, что наблюдалось в других адсорбентах (<sup>8-10</sup>). При температурах ниже  $160^\circ K$  спектры являются широкими дублетами, что свидетельствует о жесткой фиксации молекул воды и малом межмолекулярном взаимодействии. Значения  $T_2$ , рассчитанные из ширины спектров и нанесенные на рис. 1, хорошо согласуются с данными импульсной методики.

Зависимость времен релаксации от содержания воды в образце приведена на рис. 2. Обращают на себя внимание две особенности: большая величина отношения  $T_1/T_2$ , увеличивающаяся с уменьшением влажности, и двухфазная продольная релаксация при однофазной поперечной в интервале влажности 8–25%. Условия, при которых возможно проявление двухфазности в продольной релаксации, обсуждались нами в (6). При пониже-

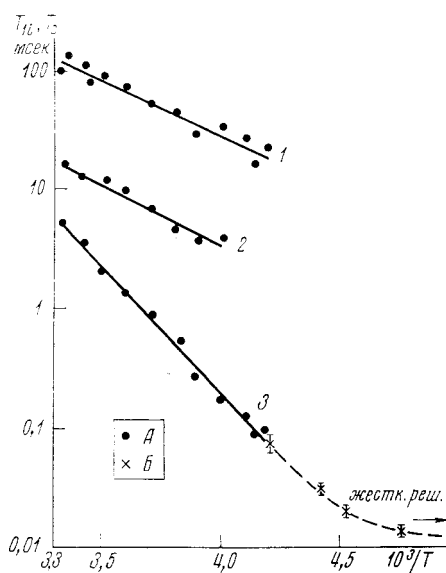


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость времен релаксации от температуры (влажность 23%). 1 —  $T_{1a}$ , 2 —  $T_{1b}$ , 3 —  $T_2$ ; А — спин-эхо, Б — широкие линии

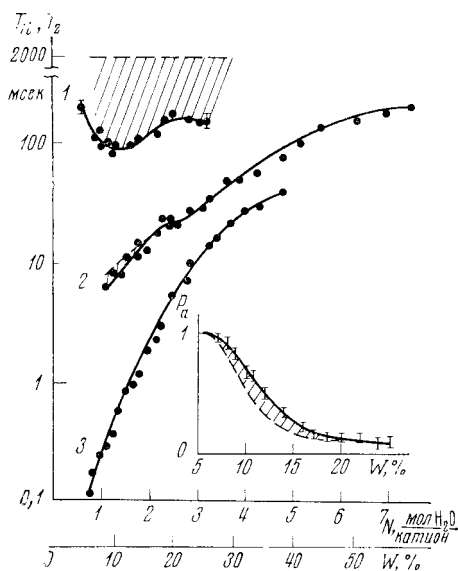


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость времен релаксации и заселенности фазы  $a$  от влажности. 1 —  $T_{1a}$ , 2 —  $T_{1b}$ , 3 —  $T_2$

нии температуры доля фазы  $a$  возрастает и достигает 100%. Оба времени продольной релаксации изменяются линейно (рис. 1) с энергиями активации  $4,2 \pm 0,3$  и  $4,5 \pm 0,2$  ккал/моль для фаз  $a$  и  $b$  соответственно. Отметим, что сохранение линейной зависимости до предельно низких температур указывает на выполнение условия  $\omega\tau_c \ll 1$  для обеих фаз ( $\omega$  — частота я.м.р.,  $\tau_c$  — время корреляции движения, определяющего продольную релаксацию).

Рассмотрим вопрос о природе фаз воды в ионите. Любой предложенный механизм образования фаз должен описывать следующие экспериментальные факты: а) присутствие только фазы  $a$  при заполнении меньше 1 молекулы  $H_2O$  на катион, б) появление и рост содержания фазы  $b$  при увеличении влажности, в) рост содержания фазы  $a$  при понижении температуры, г) примерное равенство времен трансляции в фазах, д) большую вращательную подвижность фазы  $a$ . Все перечисленные факты, в частности практически полное перемещение молекул воды из одной фазы в другую при понижении температуры образца, не могут быть объяснены отнесением каждой фазы к различным центрам адсорбции. Более полно отмеченные особенности описывает следующий механизм. В области малых заполнений молекулы по одной располагаются у катионов, образуя фазу  $a$ . Выше 8% влажности, соответствующей 1 молекуле  $H_2O$  на катион, около него расположено уже несколько молекул. При этом к электростатическому взаимодействию дипольного момента молекулы с ионом добавляется межмолекулярное взаимодействие молекул  $H_2O$ .

Можно рассмотреть 2 варианта. В первом молекулы  $H_2O$  располагаются непосредственно около иона, но их взаимодействие между собой мало из-за малости угла водородной связи. Вращение молекул незначительно отличается от случая, когда на ион приходилось по одной молекуле, так что они также релаксируют в фазе  $a$ . Второму варианту отвечает такое расположение, когда молекула  $H_2O$  несколько удаляется от иона, но при этом достигается максимум межмолекулярного взаимодействия за счет образования водородной связи. Последняя оказывает тормозящее действие на вращение молекул, и они образуют быстрорелаксирующую фазу  $b$ . Для объяснения роста фазы  $b$  с увеличением влажности требуется предположить, что энергия взаимодействия для этой фазы больше. При понижении температуры замедляется вращение молекул, что увеличивает эффективное электростатическое взаимодействие вращающегося дипольного момента молекулы с зарядом иона. В результате молекулам выгоднее приблизиться к катиону, что приводит к возрастанию доли молекул с разорванными водородными связями, т.е. фазы  $a$ . В свою очередь это объясняет положение температуры кристаллизации воды в ионите.

Как отмечалось выше, экспериментальные параметры  $T_{i'}$ ,  $A_i$  не характеризуют истинные времена релаксации  $T_{i'}$  и истинные заселенности фаз  $P_i$ . Для их определения надо решить систему уравнений относительно  $T_{1a}$ ,  $T_{1b}$ ,  $P_a$  и  $\tau_a$  (1),

$$\frac{1}{T_{1a'}^b} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{T_{1a}} + \frac{1}{T_{1b}} + \frac{1}{\tau_a(1-P_a)} \pm \sqrt{\left[ \frac{1}{T_{1b}} - \frac{1}{T_{1a}} + \frac{2P_a-1}{\tau_a(1-P_a)} \right]^2 + \frac{4P_a}{\tau_a^2(1-P_a)}} \right\}, \quad (1)$$

$$A_a = \left( \frac{1}{T_{1b'}} - \frac{P_a}{T_{1a}} - \frac{1-P_a}{T_{1b}} \right) / \left( \frac{1}{T_{1b'}} - \frac{1}{T_{1a'}} \right)$$

в которой  $\tau_i$  — время жизни в фазе  $i$ . Так как  $P_a$  может принимать значения лишь в интервале от 0 до 1, то, задавая  $P_a$ , находим семейства решений как функцию  $P_a$ . После отбрасывания тех из них, в которых хотя бы одна из определяемых величин отрицательна, получаем области возможных значений искомых величин. На рис. 2 эти области заштрихованы, а пунктиром обозначена граница, отвечающая максимальной скорости обмена. Экспериментальные величины являются границей, соответствующей отсутствию обмена. Время релаксации в фазе  $b$  практически не выходит за пределы экспериментальной ошибки, и может быть использовано в дальнейших расчетах. Значения  $T_{1a}$  могут лежать в широком диапазоне времен до 2 сек. Время жизни в фазе  $a$  —  $\tau_a > 0,2$  сек. Записав условие быстрого обмена для поперечной релаксации в виде

$$\left| \frac{1}{T_{2a}} - \frac{1}{T_{2b}} \right| \approx \left| \frac{T_{2b} - T_{2a}}{T_2^2} \right| \ll \frac{1}{\tau_a(1-P_a)}, \quad (2)$$

получаем, что для  $T_2 > 10$  мсек,  $T_{2b}$  совпадает с  $T_{2a}$  с точностью 5%. Таким образом, несмотря на обмен, мы с хорошей точностью знаем времена релаксации для фазы  $b$ .

Исходя из энергий активации, характеризующих изменение  $T_{1b}$  и  $T_2$  с температурой, можно отождествить молекулярные движения, ответственные за релаксацию, с трансляционной и вращательной диффузией соответственно. В случае, когда эти движения независимы, скорость релаксации равна сумме парциальных скоростей (3, 41). Используя отмечавшееся выше условие  $\omega\tau_r \ll 1$  и условие  $\omega\tau_d \gg 1$ , справедливость которого будет подтверждена ниже, результирующие времена релаксации могут быть запи-

саны в виде:

$$\frac{1}{T_{1b}} = \frac{10}{3} M^2 \tau_r + \frac{16S}{\omega^2 \tau_d}; \quad \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_{1b}} = 3S \tau_d; \quad (3)$$

$$S = \frac{2}{15} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \frac{\pi n}{a^3}.$$

Здесь  $M^2$  — внутримолекулярный вклад во второй момент,  $\tau_r$  — время корреляции вращательной, а  $\tau_d$  — трансляционной диффузии,  $n$  — число протонов в единице объема,  $\gamma$  — гироманнитное отношение протона,  $I$  — спин протона,  $\hbar$  — постоянная Планка,  $a$  — расстояние наибольшего сближения протонов.

Из линейной зависимости  $\ln T_{1b}$  от обратной температуры с энергией активации вращательной диффузии следует, что выполняется соотношение

$$\frac{16S}{\omega^2 \tau_d} \ll \frac{1}{T_{1b}}. \quad (4)$$

Исходя из уравнений (2) и (3), мы оценили времена корреляции вращательной и трансляционной диффузии. Считая расстояние между протонами в молекуле воды равным 1,58 Å, получаем, что при комнатной температуре  $\tau_r = 7 \cdot 10^{-10}$  сек. Учитывая, что движение влияет на релаксацию только в области  $\tau_d \ll T_2$ , и решая это неравенство совместно с (4) для температур, где начинается переход к области жесткой решетки (рис. 1), находим  $S \sim 3 \cdot 10^8$  сек<sup>-1</sup>. Из уравнения (3) при комнатной температуре получаем  $\tau_d \sim 10^{-7}$  сек., что подтверждает правильность использованного выше условия  $\omega \tau_d \gg 1$ . Значение  $S$  можно оценить и по формуле (3). Используя расстояние между центрами адсорбции  $\sim 8$  Å и полагая, что протоны подходят друг к другу не ближе, чем на 2 ван-дер-ваальсовых радиуса протона, находим  $S = (1-3) \cdot 10^8$  сек<sup>-2</sup>. Здесь первое значение учитывает только протоны воды, а второе — и воды, и матрицы. В (12) получена оценка коэффициента самодиффузии воды методом измерения динамики адсорбции в таком же ионите в  $\text{Cu}^{2+}$ -форме. Ее использование приводит к  $\tau_d = 0,8 \cdot 10^{-7}$  сек. Приведенные сравнения свидетельствуют о правильности полученных нами оценок.

Уменьшение времен релаксации  $T_{1b}$  и  $T_2$  при уменьшении содержания воды (рис. 2) свидетельствует об увеличении времен корреляции. Следовательно, во всем интервале влажности, меньшей 23%, трансляционным вкладом в  $T_{1b}$  можно пренебречь и использовать уравнения (3) для оценки времен корреляции.

Авторы выражают глубокую благодарность проф. В. Ф. Киселеву за интерес к работе и ценные замечания при ее обсуждении.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
26 VII 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. R. Zimmerman, W. E. Brittin, J. Phys. Chem., v. 61, 1328 (1957). <sup>2</sup> D. E. Woessner, J. Chem. Phys., v. 39, 2783 (1963). <sup>3</sup> H. A. Resing, Adv. Mol. Relaxation Proc., v. 1, 109 (1967-1968). <sup>4</sup> H. Pfeifer, NMR — Basic Principles and Progress, v. 7, 55 (1972). <sup>5</sup> A. C. McLaughlin, J. S. Leigh, J. Magn. Res., v. 9, 296 (1973). <sup>6</sup> А. С. Букин, О. А. Букина, В. И. Келивидзе, Вестн. Московск. ун-в., сер. физич., т. 16, № 1 (1975). <sup>7</sup> В. В. Манж, В. Д. Гребенюк и др., ЖФХ, т. 47, 1510 (1973). <sup>8</sup> В. И. Келивидзе, В. Ф. Киселев, В. В. Серпинский, ДАН, т. 165, 135 (1965). <sup>9</sup> В. И. Келивидзе, В. Ф. Киселев, ЖСХ, т. 8, 221 (1967). <sup>10</sup> В. И. Келивидзе, А. В. Краснушкин, Л. Л. Морозов, Связанная вода в дисперсных системах, в. 2, М., 1972, стр. 97. <sup>11</sup> H. C. Torgue, Phys. Rev., v. 92, 962 (1953). <sup>12</sup> Б. И. Середин, Н. И. Николаев, ЖФХ, т. 45, 2588 (1971).