

ЭПР аквакомплексов Gd^{3+} в застеклованных водных растворах и адсорбированных на поверхности капилляров

© Г.П. Вишневецкая, Е.Н. Фролова, А.М. Гатауллин*

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Российской академии наук, 420029 Казань, Россия

* Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия

(Поступила в Редакцию 22 мая 2002 г.

В окончательной редакции 20 августа 2002 г.)

В спектрах ЭПР разбавленных водных ($C < 0.2$ М) растворов $Gd(NO_3)_3$ при комнатной температуре обнаружено частичное разрешение тонкой структуры, характерное для твердых неупорядоченных систем, которое приводит к возрастанию эффективной ширины линии с уменьшением концентрации Gd^{3+} . Это явление объяснено адсорбцией акваионов Gd^{3+} на поверхности измерительных капилляров.

Тонкая структура спектров ЭПР обнаружена в застеклованных при 77 К (с добавлением 10–15 объемных процентов глицерина) и в квазизастеклованных при 298 К (с добавлением 70–90% глицерина) растворах Gd^{3+} . Анализ спектров ЭПР этих растворов позволил выявить два типа аквакомплексов с параметрами тонкой структуры $D_1 = 180$ и $D_2 = 580$ Г. Сопоставление с рентгеновскими данными позволило отнести величину D_1 к симметричным восьмикоординированным, а величину D_2 — к менее симметричным девятикоординированным аквакомплексам Gd^{3+} .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 00-03-32915 и 01-03-06165).

Известно, что в ряду лантаноидов происходит изменение различных термодинамических свойств, в том числе и способности к гидратации. Исследование рентгеновскими методами (EXAFS) водных растворов редкоземельных ионов в жидком и стеклообразном состоянии показало, что гидратные числа в аквакомплексах лантаноидов изменяются от девяти для легких ионов до восьми для тяжелых ионов и что изменение гидратных чисел происходит в области промежуточных ионов Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} [1].

Информацию о локальной симметрии, создаваемой ближайшим окружением парамагнитного иона, можно также получить, применяя методы электронной радиоспектроскопии. Степень искажения локальной симметрии комплекса характеризуют величины параметров тонкой структуры, которые можно определить из положения разрешенных линий спектров ЭПР в застеклованных растворах или из температурных и частотных зависимостей ширин линий и времен спин-решеточной релаксации в жидких растворах.

Однако проведенные ранее исследования ширин линий ЭПР Gd^{3+} в жидких водных растворах дали противоречивые результаты. Одни авторы объясняли экспериментальные данные присутствием восьмикоординированных акваионов гадолиния [2], другие — девятикоординированных [3]. Не нашли аргументированного объяснения возрастание ширин линий с разведением при концентрациях $C < 0.1$ М [4], а также проявление диполь-дипольных взаимодействий при слишком больших для спина $S = 7/2$ концентрациях Gd^{3+} ($C > 0.5$ – 0.8 М). Кроме того, нами было показано, что линии ЭПР в жидких растворах уширены неоднородно [5].

Цель настоящей работы — выявление причин неоднородного уширения линий ЭПР при комнатной тем-

пературе в разбавленных водных растворах нитрата гадолиния и определение разновидностей аквакомплексов Gd^{3+} , отличающихся величинами искажения локальных симметрий, путем исследования спектров ЭПР застеклованных растворов.

1. Экспериментальная часть

Для приготовления растворов использовалась соль нитрата гадолиния марки чда. Концентрация ионов Gd^{3+} изменялась от 0.00065 до 3.6 М. Для предотвращения гидролиза растворы слегка подкислялись. Наибольшее внимание уделялось разбавленным растворам Gd^{3+} , в которых диполь-дипольные взаимодействия отсутствуют или являются незначительными.

Спектры ЭПР при комнатной температуре регистрировались как в X -, так и в Q -диапазонах длин волн, которым соответствуют ларморовские частоты $\omega_0 = 0.6 \cdot 10^{11}$ и $2.3 \cdot 10^{11}$ рад/с. Измерения при низких температурах проводились только в X -диапазоне. Образцы помещались в тонкие „волосные“ капилляры диаметром ~ 1 мм.

Стеклование растворов осуществлялось при 77 К, причем в качестве стеклообразователя в водный раствор добавлялось 10–15 объемных процентов глицерина. Квазизастеклованный раствор нитрата гадолиния при комнатной температуре получали путем добавления в раствор 70–90% глицерина. Наблюдаемые сигналы поглощения в растворах, как с малым, так и с большим содержанием глицерина целиком обязаны аквакомплексам гадолиния [5]. Заметим, что вхождение некомплексообразующего аниона NO_3^- в ближайшее окружение Gd^{3+} в разбавленных растворах маловероятно.

2. Результаты и обсуждение

1) На рис. 1 представлена концентрационная зависимость ширины линии ЭПР водных растворов $Gd(NO_3)_3$ при комнатной температуре. Обращают на себя внимание два необычных факта: уширение линий ЭПР в области низких концентраций Gd^{3+} ($C < 0.2$ М) и проявление диполь-дипольного уширения при концентрациях более высоких, чем ожидается для величины спина $S = 7/2$. Отметим, что в растворах солей Mn^{2+} ($S = 5/2$) диполь-дипольное уширение линий в спектрах ЭПР проявляется уже при концентрациях 0.05 М.

Уширение линий с уменьшением концентрации Gd^{3+} ниже 0.2 М в работе [4] пытались объяснить процессами комплексообразования. Более тщательный выбор условий регистрации спектров позволил нам установить, что при концентрациях Gd^{3+} $C \leq 0.1$ М в жидких водных растворах наблюдается частично разрешенная тонкая структура спектров ЭПР, характерная для твердых неупорядоченных систем (стекла, порошки). Измеряемая ширина линии в X -диапазоне длин волн в этом случае представляет собой огибающую для нескольких переходов (рис. 2, *a*). Спектр ЭПР описывается спин-гамильтонианом

$$\hat{H} = g\beta HS + D [S_z^2 - 1/3S(S+1)] + E (S_x^2 - S_y^2) \quad (1)$$

с $D \ll hv$ и $D \gg E$. Здесь D и E — параметры тонкой структуры, характеризующие величину и симметрию локального кристаллического поля на центральном ионе.

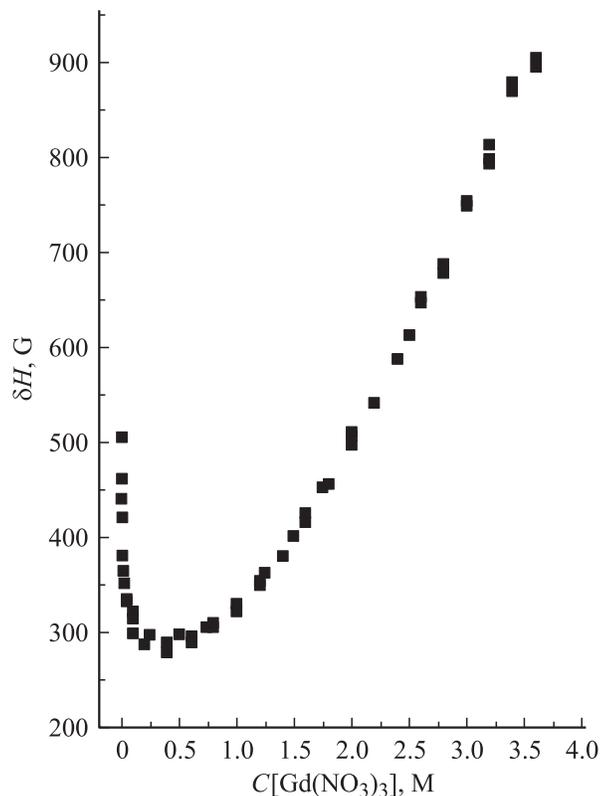


Рис. 1. Зависимость ширины линий ЭПР при 298 К от концентрации $Gd(NO_3)_3$ в водных растворах.

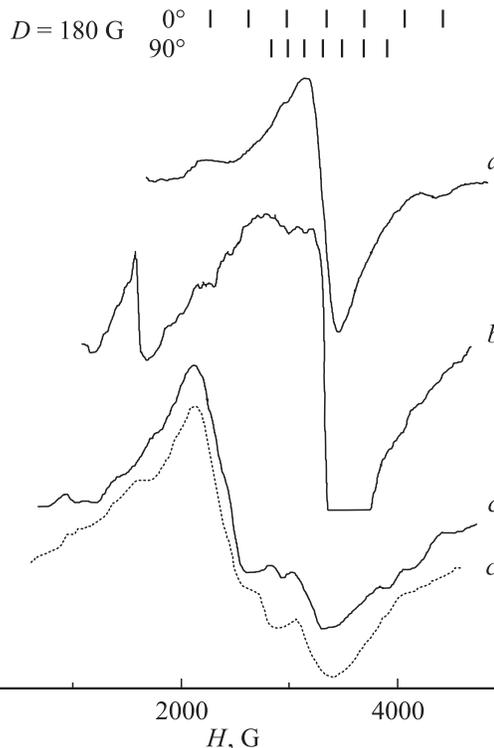


Рис. 2. Спектры ЭПР: 0.1 М водного раствора $Gd(NO_3)_3$ при 298 К (*a*) и рассчитанное положение линий тонкой структуры для величины $D = 180$ Г; 0.0025 М водного раствора при 298 и 100 К; сигнал в слабых полях обязан ионам Fe^{3+} , содержащимся в капиллярах, изготовленных из обычного стекла (*b*); после удаления основного объема 0.0025 М раствора из капилляра при 298 и 100 К (*c*); симулированный спектр (*c'*) с величинами $D_1 = 838$, $\delta H = 250$ Г и $D_2 = 1240$, $\delta H = 550$ Г. Спектры (*a*), (*c*) записаны для образцов, помещенных в кварцевые капилляры.

Величина $D = 180$ Г, определенная из положения крайних компонент спектра (рис. 2, *a*), согласуется с величиной D , полученной методом нерезонансного парамагнитного поглощения в параллельных полях (НПП) из измерений времен электронной спин-решеточной релаксации T_1 в водных 0.1–1 М растворах нитрата гадолиния [5], т.е. характерна для аквакомплексов Gd^{3+} . Неясной остается причина, вызывающая нарушение условия усреднения тонкой структуры спектра движением аквакомплексов в растворе.

На наш взгляд, это явление можно объяснить адсорбцией акваионов Gd^{3+} на поверхности капилляров, которые использовались для проведения ЭПР-измерений. Взаимодействуя со стенками капилляра, аквакомплексы связываются поверхностью и по своей подвижности приближаются к молекулам твердого вещества (физическая адсорбция) [6], что и приводит к разрешению тонкой структуры спектра. Этот эффект наблюдается и визуально: раствор со временем растекается по стенкам капилляра. При уменьшении концентрации раствора изменяется соотношение между числом свободных аквакомплексов в объеме раствора и числом комплексов,

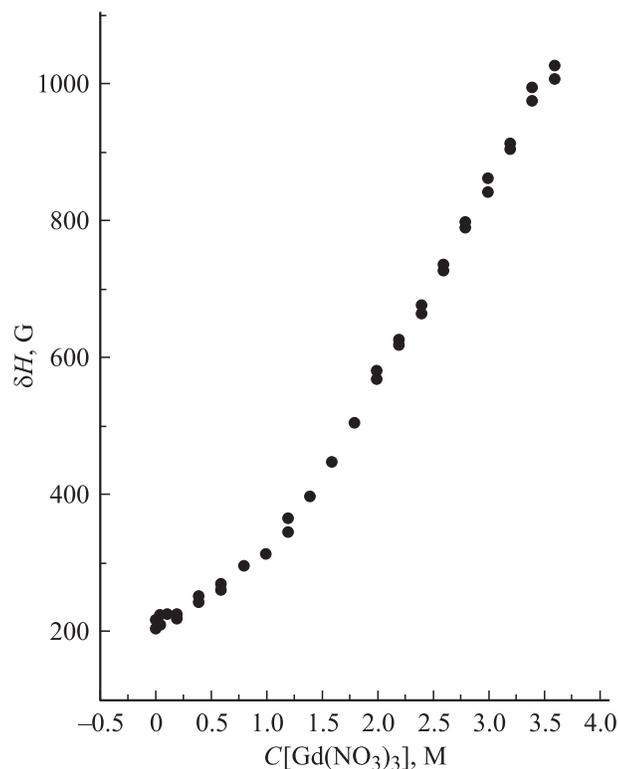


Рис. 3. Зависимость ширины линий ЭПР при 298 К от концентрации $Gd(NO_3)_3$ в водно-глицериновых (15 vol.% глицерина) растворах.

адсорбированных на поверхности капилляра. Поэтому сигнал от адсорбированных комплексов с понижением концентрации растворенной соли сильнее проявляется в спектрах ЭПР и становится более сложным. Неоднородное уширение линий ЭПР в водных растворах маскирует проявление диполь-дипольных взаимодействий между ионами Gd^{3+} при низких концентрациях. Заметим, что при измерении времен релаксации методом НПП явление адсорбции не проявляется, так как раствор помещается в ампулы диаметром ~ 1 см.

Изменение физических и/или химических свойств раствора отражается на зависимости $\delta H(C)$ следующим образом. Добавление кислоты или глицерина сдвигает эффект уширения в разбавленных растворах в сторону более низких концентраций Gd^{3+} . Для водно-глицериновых растворов, содержащих 15% глицерина по объему, была получена зависимость, представленная на рис. 3. Отсутствие уширения линий ЭПР при малых концентрациях объясняется тем, что введение в раствор глицерина приводит к существенному усилению межмолекулярных взаимодействий в объеме раствора (вязкость среды возрастает в 1.5 раза) и, следовательно, к уменьшению времени пребывания аквакомплексов гадолиния у стенок капилляров. Следует отметить, что и диполь-дипольное уширение линий ЭПР в водно-глицериновых растворах наблюдается начиная с концентраций ~ 0.05 М, а не ~ 0.5 М, как в водных.

Таким образом, мы показали, что уширение линий ЭПР в разбавленных растворах, несомненно, связано с неоднородностью этих линий вследствие неполного разрешения тонкой структуры, возникающей при взаимодействии аквакомплексов с поверхностью капилляра. Неоднородное уширение линий ЭПР маскирует также проявление диполь-дипольных взаимодействий между ионами Gd^{3+} вплоть до концентраций 0.5–0.8 М.

Спектры ЭПР акваионов, адсорбированных на поверхности капилляров, изменяются при уменьшении концентрации Gd^{3+} (рис. 2, *b*) и уменьшении толщины приповерхностного слоя жидкости (рис. 2, *c*). В то же время замена кварцевого стекла на обычное не влияет на эффекты адсорбции. Изменение температуры (298 или 100 К) также не меняет существенно форму спектров ЭПР, как и ожидается, если при комнатной температуре наблюдается „твердотельный“ спектр от ионов гадолиния, взаимодействующих с поверхностью стекла. При удалении основного объема раствора из капилляра линия спектра, центрированная при $g = 2$ (физическая адсорбция), уменьшается по интенсивности и появляется более интенсивная линия с $g_{\text{eff}} \sim 3$. Симуляция теоретического спектра (рис. 2, *c'*) дает результаты, совпадающие с экспериментальными (рис. 2, *c*) при наличии двух типов комплексов с $D_1 = (840 \pm 5)$ Г и $D_2 = (1240 \pm 5)$ Г. Понижение симметрии комплексов может быть обусловлено взаимодействием гадолиния не только с кислородными ионами молекул воды, но и с кислородами самого стекла (химическая адсорбция). Промывание капилляра в проточной воде приводит к исчезновению обоих сигналов.

Само явление адсорбции растворенного вещества на поверхности не является чем-то необычным. В рассматриваемом нами случае необычна, скорее, величина этого эффекта. Взаимодействие ионов Gd^{3+} ($S = 7/2$) со стеклом капилляров начинает проявляться в спектрах ЭПР и приводит к существенному их изменению при достаточно высоких концентрациях (~ 0.8 М). Ранее в нашей лаборатории Филипповым были обнаружены изменения в спектрах ЭПР растворов Cu^{2+} ($S = 1/2$), также вызванные взаимодействием с поверхностью. К сожалению, результаты работ не были опубликованы.

2) Поскольку линии ЭПР испытывают неоднородное уширение и их анализ дает завышенные значения параметра тонкой структуры, величины D в жидких растворах наиболее точно определяются из результатов измерения времен электронной спин-решеточной релаксации T_1 . В работе [5] такие измерения были выполнены методом нерезонансного парамагнитного поглощения в параллельных полях [7,8] при различных температурах и частотах. Показано, что для водных 0.1–1 М растворов $Gd(NO_3)_3$ параметр тонкой структуры имеет постоянную не зависящую от нагревания величину $D = (187 \pm 5)$ Г. Относительно низкое значение этой величины характерно для высокосимметричных комплексов. Согласно рентгеновским исследованиям [1], в растворах восьмикординированные акваионы ланта-

ноидов имеют более высокую симметрию, чем девятикоординированные: величина фактора Дебая–Валлера, отражающего особенности гидратной структуры аквакомплексов, для девятикоординированных ионов оказалась больше, чем для восьмикоординированных. С этими результатами коррелирует известный факт, что в кристаллах, содержащих $\text{Pr}(\text{OH})_9^{3+}$ и имеющих структуру „трехшапочной“ (triscapped) тригональной призмы, экваторные длины связей $\text{Pr}-\text{O}$ на $0.03-0.12 \text{ \AA}$ превосходят призматические длины связей [9], тогда как восьмикоординированные редкоземельные ионы (D_{2h} симметрия) имеют практически равноценные связи $\text{Ln}-\text{O}$. Сопоставляя данные рентгеновских методов и метода ЭПР, величину $D = (187 \pm 5) \text{ G}$ можно отнести к восьмикоординированным аквакомплексам.

Мы не исключаем, что в равновесии с восьмикоординированными ионами, составляющими основную долю комплексов в водных растворах, могут находиться комплексы с более низкой симметрией (девятикоординированные), которые не эффективны в релаксационных процессах. Известно, что при наличии в жидких растворах комплексов с различными локальными симметриями вклад в релаксацию могут вносить только комплексы с такими величинами параметров тонкой структуры, которые одновременно усредняются движением при данной температуре [10]. Присутствие одной или нескольких разновидностей аквакомплексов может быть выявлено при исследовании застеклованных водных растворов методом ЭПР.

При комнатной температуре водный раствор можно рассматривать как квазизастеклованный, если в нем отсутствует свободная вода и движение акваионов заторможено. Действительно, в водно-глицериновых растворах Gd^{3+} с большим содержанием глицерина (70–90%) в Q -диапазоне длин волн наблюдается стеклообразный спектр (рис. 4) с хорошо разрешенной тонкой структурой (в X -диапазоне тонкая структура разрешается лишь частично). Симуляция теоретического спектра с использованием величины параметра тонкой структуры $D = 110 \text{ G}$ и ширины отдельной тонкой компоненты $\delta H = 50 \text{ G}$, определенными из данных НПП по T_1 и T_2 в растворах с большим содержанием глицерина [5], дает результаты, согласующиеся с экспериментальным спектром. Как уже указывалось в [5], уменьшение величины D по сравнению с чисто водными растворами при увеличении содержания глицерина от 60% и выше может быть связано с упорядочением структуры раствора за счет образования сильных водородных связей и внедрения аквакомплекса Gd^{3+} в „клетки“ растворителя. Не исключено также, что симметрия аквакомплекса может повышаться и за счет связывания глицерином молекул воды из нестабильной второй гидратной оболочки иона гадолиния.

Таким образом, при комнатной температуре высокосимметричный комплекс является основным; низкосимметричные комплексы в квазизастеклованных при комнатной температуре растворах не проявляются.

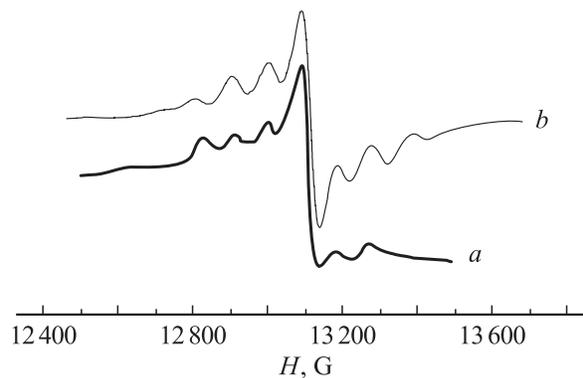


Рис. 4. Экспериментальный спектр (а) для 0.1 M Gd^{3+} в водно-глицериновых растворах (85% глицерина + 15% воды) при 298 K в Q -диапазоне длин волн и симулированный спектр (b) с величинами $D = 110$ и $\delta H = 50 \text{ G}$, соответствующими данным НПП.

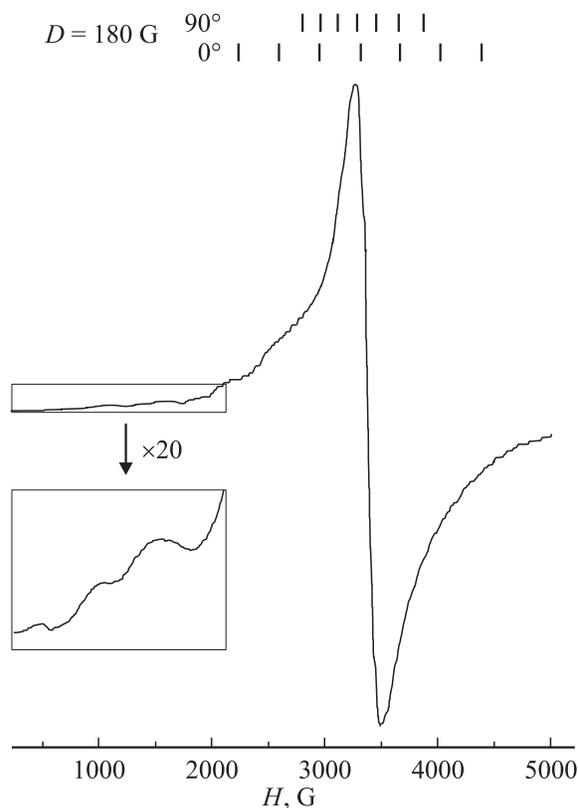


Рис. 5. Спектр ЭПР застеклованного при 77 K 0.1 M водного раствора $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ (с добавлением 15 vol.% глицерина) в X -диапазоне длин волн. Центральная линия в основном обязана огибающей сигнала от центров с $D_1 = 180 \text{ G}$, а пики в слабых полях соответствуют сигналу от центров с $D_2 = 580 \text{ G}$.

На рис. 5 представлен спектр ЭПР застеклованного при 77 K 0.1 M водного раствора $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ с добавлением в качестве стеклообразователя 15% глицерина. Количество наблюдаемых линий тонкой структуры в экспериментальном низкотемпературном спектре указывает на

присутствие двух типов аквакомплексов с различными локальными симметриями. Симуляция теоретического спектра дает результаты, совпадающие с экспериментальными при $D_1 = (180 \pm 5) \text{ Г}$ и $D_2 = (580 \pm 5) \text{ Г}$. Величину D_1 можно отнести к более симметричным восьмикординированным аквакомплексам, величину D_2 — к менее симметричным девятикординированным. Полученные нами данные согласуются с данными EXAFS [1], согласно которым количество девятикординированных аквакомплексов должно возрастать с понижением температуры.

Список литературы

- [1] T. Yamaguchi, M. Nomura, H. Wakita, H. Ohtaki. *J. Chem. Phys.* **89**, 8, 5153 (1988).
- [2] D.H. Powell, A.E. Merbach, G. Gonzalles, E. Bruecher, K. Nicskei, F. Ottaviani, K. Kochler, A. von Lelewsky, O.Ya. Grinberg, Ya.S. Lebedev. *Helvetica Chimica Acta.* **76**, 2129 (1993).
- [3] R.V. Southwood-Jones, W.L. Earl, K.E. Newman, A.E. Merbach. *J. Chem. Phys.* **73**, 5909 (1980).
- [4] S.K. Sur, R.G. Bryant. *J. Magn. Res.* **B111**, 105 (1996).
- [5] Г.П. Вишневская, Е.Н. Фролова, А.Р. Фахрутдинов. *ЖФХ* **76**, 5, 874 (2002).
- [6] Ч. Джайлс, Б. Инграм, Дж. Ключни, Я. Ликлема, Дж. Лэйн, Г. Парфит, Г. Рендалл, К. Рочестер, Г. Флир, Ф. Хасселинк, Д. Хоу. *Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел.* Под ред. Г. Парфит, К. Рочестер. Мир, М. (1986).
- [7] Б.А. Волков, Г.П. Вишневская, В.А. Горожанин, Р.Т. Рамазанов. *ПТЭ* **4**, 167 (1973).
- [8] Г.П. Вишневская. *Радиоспектроскопия конденсированных сред.* Наука, М. (1990).
- [9] J. Albertsson, I. Elding. *Acta Crystallogr* **B33**, 1460 (1977).
- [10] L. Burlamacchi, G. Martini, M.F. Ottaviani, M. Romanelli. *Adv. Molec. Relaxation and Interaction Proc.* **12**, 145 (1978).