

Структурные изменения и фазовые переходы в водных растворах нитрата гадолиния в процессе их замораживания

© Г.П. Вишневецкая, Е.Н. Фролова, А.М. Гатауллин*, Ф.М. Гумеров*, А.Р. Фахрутдинов

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

* Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия

(Поступила в Редакцию 11 ноября 2002 г.)

Методом ЭПР изучена микроструктура водных растворов $Gd(NO_3)_3$ в процессе их охлаждения с различной скоростью. Определены локальные концентрации Gd^{3+} в микрообластях и концентрационная граница, при которой раствор стеклется по всему объему. Установлены температура стеклования жидких микрообластей (температура эвтектики) и эвтектический состав. Обнаружено влияние эффектов адсорбции на процессы кристаллизации воды и концентрирования растворенного вещества. Показано, что необычная экспериментальная зависимость $\delta H(C_0)$, наблюдаемая в застеклованных водно-глицериновых растворах с равномерным распределением парамагнитных центров по объему образца, согласуется с теоретической при учете наряду с диполь-дипольными взаимодействиями вкладов от неоднородного уширения за счет неполнотой разрешенной тонкой структуры спектров ЭПР.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-03-32915 а).

Наш интерес к исследованию процессов, происходящих при замораживании водных растворов $Gd(NO_3)_3$, определяется, в частности, отсутствием в литературе соответствующих фазовых диаграмм (температур эвтектики, кристаллизации, эвтектического состава). В данной работе основное внимание уделено изучению изменения микроструктуры растворов в процессе вымерзания свободной воды и определению эвтектического состава и температуры эвтектики. Для этих целей применен метод ЭПР, позволяющий следить за поведением изолированных и взаимодействующих друг с другом парамагнитных комплексов. Заметим, что особенности процессов замораживания и стеклования методом ЭПР изучались ранее в водных растворах солей ионов VO^{2+} [1,2], Mn^{2+} [3–5], Cr^{3+} [6–9]. В растворах солей Gd^{3+} такие исследования не проводились, если не считать [3], в которой наряду с Mn^{2+} приведен спектр и замороженного водного раствора $Gd(ClO_4)_2$. Однако, большая ширина линии ЭПР, по-видимому, не способствовала более детальному исследованию растворов Gd^{3+} в то время. Температуры стеклования для водных растворов лантаноидов определялись методом дифференциального теплового анализа [10].

Проводимые нами исследования могут быть также полезны для криохимии и криобиологии, рассматривающих вопросы, связанные с низкотемпературным консервированием биологических объектов, и для катализа, эффективность которого может возрастать в результате концентрирования растворенного вещества в жидких микрообластях в процессе понижения температуры.

1. Методика эксперимента

Для приготовления растворов использовалась соль нитрата гадолиния марки чда. Концентрация ионов Gd^{3+} изменялась от 0.02 до 3.6 М. Охлаждение образцов проводилось двумя способами: медленное ступенчатое понижение температуры в парах жидкого азота, когда в каждой температурной точке образец выдерживался порядка 20–30 min. и весь процесс охлаждения от 293 до 100 К проходил за 8–10 h.; и быстрое замораживание путем погружения образцов в жидкий азот. Для предотвращения кристаллизации воды при низких температурах и получения застеклованных по всему объему образцов использовались растворы, содержащие 10–20 объемных процентов глицерина, так как известно, что глицерин является одним из лучших криопротекторов, предохраняющих биологические объекты от разрушения при консервировании их низкими температурами. Измерения спектров ЭПР проводились на стандартном спектрометре (фирма JEOL) в X-диапазоне длин волн, причем образцы помещались в тонкие „волосяные“ капилляры диаметром ~ 1 mm. Для оценки времен спин-решеточной релаксации T_1 применялся метод нерезонансного поглощения в параллельных полях (НПП) [11].

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В первую очередь остановимся на результатах исследования концентрационной зависимости ширин линий в застеклованных растворах нитрата гадолиния. По-

сколькo застеклованные растворы представляют собой мгновенный слепок с жидких растворов, в которых отсутствуют вращательное и поступательное движения частиц жидкости, можно ожидать, что распределение растворенных частиц в них приближается к равномерному по всему объему ($C_0 = C_{\text{loc}}$).

Теоретически рассчитанная зависимость ширины линий от исходных концентраций парамагнитных центров C_0 для лоренцевой формы линии имеет вид [12–14]

$$\delta H = \delta H_0 + AC_0, \quad (1)$$

где δH_0 — концентрационно независимый вклад в ширину линии, обусловленный релаксационным уширением от внутримолекулярных механизмов и возможным вкладом от неразрешенной тонкой структуры; C_0 — концентрация в М; A — коэффициент уширения, обусловленный диполь-дипольными взаимодействиями. Для эквивалентных спинов

$$A = 30.4 \cdot 10^{20} g\beta \sqrt{S(S+1)}. \quad (2)$$

При условии равномерного распределения парамагнитных центров по объему образца для $S = 7/2$, $A = 223.7 \text{ Г/М}$.

В области высоких концентраций парамагнитных центров форма линии может начать изменяться от лоренцевой к гауссовой. Для оценки формы линии использовались два простых метода, представленных в [15]: метод нормированных графиков и метод наклона дифференциальных кривых поглощения. Оказалось, что линия практически остается лоренцевой в широком диапазоне концентраций и лишь при $C_0 > 3 \text{ М}$ принимает форму, промежуточную между лоренцевой и гауссовой. На фоне очень больших диполь-дипольных взаимодействий ($S = 7/2$) разница в ширинах линий для промежуточной и лоренцевой форм не играет существенной роли. Кроме того отметим, что концентрированные застеклованные растворы можно рассматривать как систему, в которой распределение парамагнитных центров соответствует среднему между хаотическим и регулярным. В этом случае линия имеет лоренцеву форму в центре и гауссову только на краях [14], поэтому теоретическую обработку экспериментальных ширины проводили, исходя из лоренцевой формы линии для всего диапазона концентраций.

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости полных ширины линий δH производной сигнала ЭПР в застеклованных водно-глицериновых растворах $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ при 77 К. Изменение δH не является строго линейным с одинаковым коэффициентом наклона во всей области концентраций, как это следует из формулы (1), если считать величину δH_0 постоянной: при $C_0 \sim 1.5 \text{ М}$ в зависимости $\delta H(C_0)$ наблюдается перегиб.

Прежде всего мы проверили предположение (хотя оно и мало вероятно) о неполном стекловании относительно разбавленных по гадолинию растворов при содержании глицерина $\sim 15 \text{ vol.}\%$. Изменение концентрации стеклообразователя в растворах от 10 до 30% не повлияло на ход экспериментальной зависимости $\delta H(C_0)$. Далее

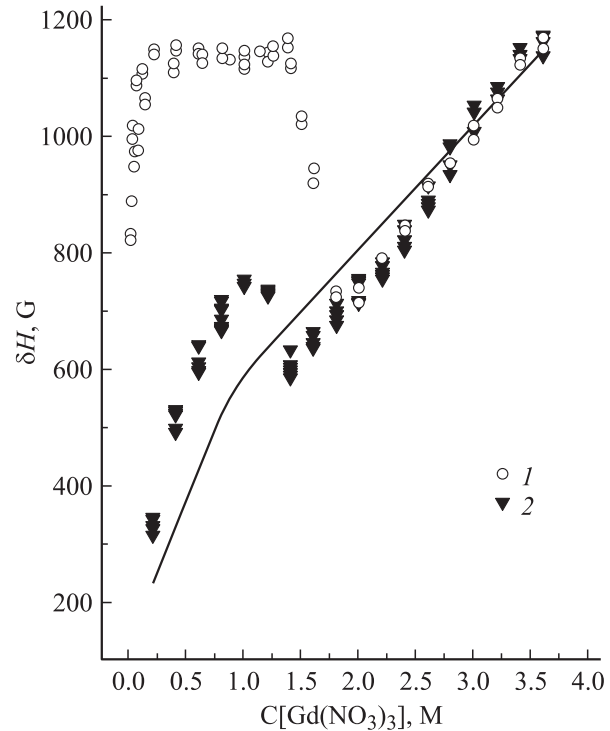


Рис. 1. Зависимость ширины линий ЭПР от концентрации Gd^{3+} : 1 — в быстрозамороженных при 77 К водных растворах; 2 — в застеклованных водно-глицериновых растворах; сплошная линия — ширины симулированных спектров с использованием теории диполь-дипольных взаимодействий и величины $\delta H_0 = 100 \text{ Г}$, $D = 180 \text{ Г}$.

мы предположили, что подобный ход зависимости может возникнуть в результате возрастающего с усилением диполь-дипольных взаимодействий перекрывания отдельных тонких компонент спектра ЭПР, характерного для малых величин параметра тонкой структуры D . Действительно, ширины линий симулированных спектров ЭПР в области концентраций 0.2–3.6 М с использованием теории диполь-дипольных взаимодействий для лоренцевой формы линии, величины $D = (185 \pm 5) \text{ Г}$, определенной из релаксационных данных и характерной для большинства акваионов Gd^{3+} в водном растворе [16], величины независимого от концентрации вклада $\delta H_0 = 100 \text{ Г}$ при $C_0 \rightarrow 0$ дают достаточно хорошее согласие с экспериментом (рис. 1).

На рис. 1 представлены также ширины линий быстро замороженных водных растворов $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$. При малых исходных концентрациях ($C_0 < 0.2 \text{ М}$) наблюдается резкий рост δH , зависящий от величины C_0 . В диапазоне концентраций $0.2 \leq C_0 \leq 1.5 \text{ М}$ появляется платообразный участок с величиной $\delta H = (1150 \pm 20) \text{ Г}$. Постоянство величины $\delta H(C_0)$ позволяет утверждать, что вне зависимости от исходной концентрации соли растворенное вещество в процессе кристаллизации воды вытесняется в микрообласти постоянного состава, которые содержат достаточно большое число единиц. Количество таких

микрообластей по объему раствора зависит от исходной концентрации соли. Чтобы определить степень концентрации растворенных солей в микрообластях, мы сопоставили ширины линий ЭПР для ионов Gd^{3+} в замороженных водных растворах с ширинами в застеклованных по всему объему водно-глицериновых растворах. Для областей постоянного состава получена величина локальной концентрации $C_{loc} = 3.6$ М; наименьшая величина $C_{loc} = 2.1$ М. Невозможность образования областей постоянного состава при малых концентрациях Gd^{3+} даже при 77 К, по-видимому, связана с сильными адсорбционными эффектами на поверхности капилляров [17]. В зависимости от исходной концентрации $Gd(NO_3)_3$ степень концентрации C_{loc}/C_0 меняется от 18 при $C_0 = 0.2$ до 2.4 при 1.5 М.

Далее при увеличении исходной концентрации от 1.5 до 1.8 М ширина линии резко уменьшается, а при $C_0 = 1.8$ М зависимость $\delta H(C_0)$ в быстро замороженных водных растворах согласуется с аналогичной зависимостью в застеклованных водно-глицериновых растворах, т.е. выше 1.8 М водный раствор стеклует по всему объему. Стеклование возможно, если вся вода находится в связанном состоянии и приводящего к сегрегации растворенных веществ вымораживания не происходит. Учитывая, что при $C_0 = 1.8$ М на каждую молекулу $Gd(NO_3)_3$ приходится 26 молекул воды и что каждый нитрат-анион может связывать три молекулы воды [18], мы определили, что ион Gd^{3+} при данной концентрации помимо первой гидратной оболочки образует достаточно устойчивую, чтобы проявиться в экспериментах по ЭПР, вторую гидратную оболочку, состоящую из 8–9 молекул воды. Оценка расстояния наибольшего сближения $d = \frac{1}{\sqrt[3]{C_0}}$ [14], откуда радиуса комплекса дает величину $r = 4.87$ Å. Заметим, что для концентрации $C_0 = 3.6$ М, когда на каждую молекулу $Gd(NO_3)_3$ приходится одиннадцать молекул H_2O и возможно образование только одной гидратной оболочки, получена величина $r = 3.87$ Å, которая хорошо согласуется с рентгеновскими данными ($r = 3.81$ Å [19]). Узкая область от 1.5 до 1.8 М является, по-видимому, переходной зоной от стеклования в микрообластях к стеклованию по всему объему.

На рис. 2 представлены зависимости ширины линий ЭПР от температуры для растворов различных исходных концентраций Gd^{3+} в процессе их медленного охлаждения. Для концентрации (0.4–2) М следует выделить три характерных участка в зависимости $\delta H(T)$: сначала более медленное возрастание δH с понижением температуры, затем более резкое. При достижении температуры (186 ± 2) К ширины линий ЭПР растворов с различными исходными концентрациями Gd^{3+} в пределах ошибки эксперимента совпадают ($\delta H = 1150 \pm 25$ Г) и не зависят от дальнейшего понижения температуры. Заметим, что величины δH , соответствующие платообразному участку, одинаковы для режимов медленного и быстрого охлаждения. Следовательно, и структура растворов в обоих

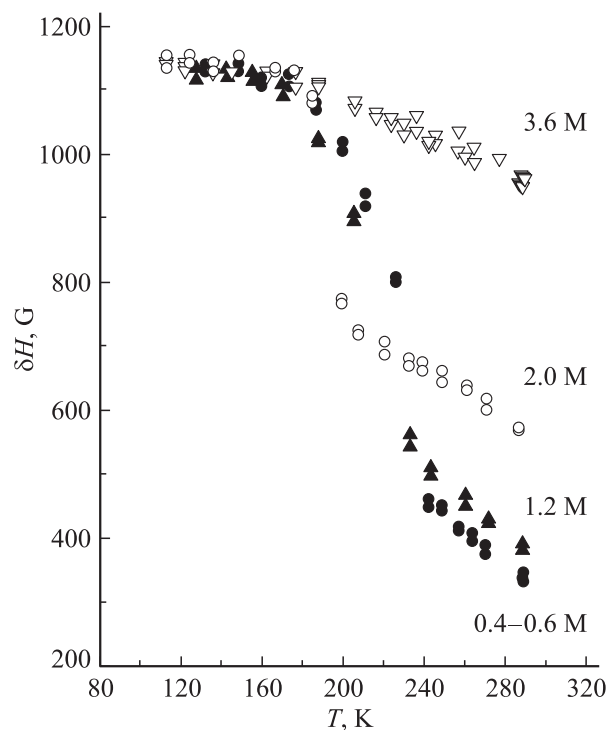


Рис. 2. Температурная зависимость ширины линий ЭПР для водных растворов $Gd(NO_3)_3$ различных концентраций в процессе их медленного охлаждения.

случаях будет также одинакова. Для раствора с исходной концентрацией 3.6 М, близкой к максимальной растворимости $Gd(NO_3)_3$ в воде, изменение δH с понижением температуры является незначительным.

Поведение $\delta H(T)$ в процессе медленного охлаждения может быть согласовано с диаграммой состояния растворов. Начиная с 273 К, происходит постепенное вымерзание свободной воды, а растворенная соль вытесняется в незамершие области, образуя повышенные локальные концентрации. Это приводит к усилению межмолекулярных диполь-дипольных взаимодействий в микрообластях, в результате чего ширина линии растет. Рост δH вызывает также ослабление усредняющего действия движения с понижением температуры. При температуре эвтектики жидкие области с растворенным веществом затвердевают, и ширина линии ЭПР в соответствии с предсказаниями теории для межмолекулярных взаимодействий в твердом теле перестает зависеть от дальнейшего понижения температуры. Измерение времен спин-решеточной релаксации подтвердило, что вплоть до $T = (185 \pm 5)$ К микрообласти являются жидкими ($T_1 \sim 10^{-9}$ с), а ниже этой температуры затвердевают ($T_1 \sim 10^{-7}$ с).

Таким образом, температуру (185 ± 5) К можно считать температурой эвтектики, а соответствующий ширине линии $\delta H = (1150 \pm 25)$ Г состав ($C_{loc} = 3.6$ М) — эвтектическим составом. К сожалению, мы не смогли сопоставить данные, полученные нами методом ЭПР,

с данными диаграмм состояния, так как их поиск в литературе для водных растворов нитрата гадолиния не привел к успеху. Такие сопоставления были сделаны для водных растворов нитрата марганца [5] и показали прекрасное согласие результатов, полученных методами ЭПР и динамической калориметрии.

Более слабое концентрирование растворенного вещества на начальном этапе охлаждения в относительно разбавленных растворах $Gd(NO_3)_3$ может быть связано с проявлением уже упомянутого эффекта адсорбции на поверхности капилляров [16,17]. Полагаем, что вплоть до определенных температур аквакомплексы Gd^{3+} , непосредственно взаимодействующие с поверхностью капилляра, не участвуют или слабо участвуют в процессе сегрегации растворенного вещества в микрообластях. Дальнейшее понижение температуры приводит к активации указанного процесса, в результате чего наблюдается резкое повышение локальных концентраций гадолиния. Отметим, что в водных растворах Mn^{2+} и Cr^{3+} , в которых эффекты адсорбции не наблюдались, концентрирование растворенного вещества при вымораживании свободной воды происходит с одной скоростью [4–7]. В сильно концентрированных растворах количество свободной воды незначительно или она отсутствует (при $C_0 = 3.6$ М на каждую молекулу $Gd(NO_3)_3$ приходится всего одиннадцать молекул H_2O), поэтому охлаждение не вызывает заметного концентрирования растворенного вещества, а слабый рост δH с понижением температуры до температуры эвтектики, по-видимому, связан с изменением интенсивности молекулярного движения в растворе.

Заметим, что при использованных нами скоростях медленного охлаждения состав затвердевших микрообластей следует считать стеклообразным, так как спектры ЭПР ионов Gd^{3+} в микрообластях аналогичны спектрам в застеклованных по всему объему растворах для значений C_{loc} , соответствующих определенным C_0 . Как показали предыдущие исследования замороженных растворов солей Cr^{3+} и Mn^{2+} [4–9], для кристаллизации застеклованных микрообластей необходимо более медленное изменение температуры. При этом наблюдается спектр, характерный для поликристаллических кристаллогидратов. Для нитрида гадолиния такие исследования будут приведены в следующих работах.

Список литературы

- [1] О.Я. Гринберг, А.Т. Никитаев, К.И. Замаев, Я.С. Лебедев. ЖСХ **10**, 230 (1969).
- [2] Р.Ф. Хайрутдинов, К.И. Замаев. Изв. АН СССР. Сер. хим. 1524 (1970).
- [3] T. Ross. J. Chem. Phys. **42**, 3919 (1965).
- [4] Г.П. Вишневская, Ф.М. Гумеров. ЖФХ **LI**, 8, 1884 (1978).
- [5] Г.П. Вишневская, Ф.М. Гумеров, М.Ж. Ягфаров. ЖФХ **LII**, 3, 609 (1979).
- [6] Г.П. Вишневская, Ф.М. Гумеров, Б.М. Козырев. ДАН СССР **239**, 5, 1124 (1978).
- [7] Г.П. Вишневская, Ф.М. Гумеров. ЖФХ **LV**, 4, 955 (1981).
- [8] Г.П. Вишневская, А.Р. Фахрутдинов. ФТТ **35**, 7, 1825 (1993).
- [9] Г.П. Вишневская, А.Р. Фахрутдинов. ЖФХ **68**, 1, 71 (1994).
- [10] H. Kanno, Y. Akama. J. Phys. Chem. **91**, 1263 (1987).
- [11] Б.А. Волков, Г.П. Вишневская, В.А. Горожанин, Р.Г. Рамазанов. ПТЭ **4**, 167 (1973).
- [12] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс. 2-е изд. Наука, М. (1972).
- [13] К.И. Замаев, Ю.Н. Молин, К.М. Салихов. Спиновый обмен. Наука, Новосибирск (1977).
- [14] Я.С. Лебедев, В.И. Муромцев. ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов. Изд-во Химия, М. (1972).
- [15] R.S. Alger. Electron paramagnetic resonance: techniques and application. Interscience publishers. N.Y.–London–Sydney (1968).
- [16] Г.П. Вишневская, Е.Н. Фролова, А.Р. Фахрутдинов. ЖФХ **76**, 5, 874 (2002).
- [17] Г.П. Вишневская, Е.Н. Фролова, А.М. Гатауллин. ФТТ **45**, 5, 000 (2003).
- [18] В.И. Елфимов, В.Д. Джураев, М.Ф. Вукс. Молекулярная физика и биофизика водных систем. ЛГУ, Л. 70 (1973).
- [19] T. Yamaguchi, M. Nomura, H. Wakita, H. Ohtaki. J. Chem. Phys. **89**, 8, 5153 (1988).