

УДК 539.194:541.8

**ПАРАМЕТРЫ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ
МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ПРОТОНОВ С РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ
ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ПРЕДСТАВЛЕНИЯ В ВОДЕ И ЕЕ РАСТВОРАХ,
ВКЛЮЧАЯ МОРСКУЮ ВОДУ**

© 2009 Н.А. Мельниченко*, А.С. Выскребенцев

Дальневосточный государственный университет, Владивосток

Статья поступила 30 июня 2008 г.

Представлены результаты измерений температурной зависимости скорости релаксации ($1/T_1$) протонов в морской воде с соленостью 35 ‰ и в некоторых солевых растворах различной концентрации в температурном интервале -22 — $+120$ °С. Исследована возможность аппроксимации температурной зависимости скорости магнитной релаксации различными функциями в чистой, в морской воде и в растворах солей из ее состава, приведены параметры этой зависимости и закономерности их изменения под влиянием солевых компонентов. Наименьшее среднеквадратическое отклонение и наилучшая сходимость по статистическим критериям для водных растворов электролитов умеренной концентрации получены для функции в виде суммы экспонент с количеством слагаемых, зависящим от концентрации раствора. Показано, что совместное использование параметров температурной зависимости скорости релаксации, представленной различными функциями, может быть взаимодополняющим методом исследования динамических свойств растворов малых и умеренных концентраций.

Ключевые слова: растворы, морская вода, температурная зависимость, релаксация, динамические свойства, структура воды.

Исследованиям динамических свойств воды и ее растворов посвящено достаточно большое количество работ, перечисленных в обзорных статьях и сборниках трудов [1—9], а также в новых публикациях, которые продолжают появляться в связи с развитием новых экспериментальных методов и компьютерного моделирования. Большой интерес к воде и ее растворам обусловлен ее огромной ролью в живой и неживой природе, что справедливо было отмечено в [7]. Многие необычные свойства воды определяются характером тепловых движений и молекулярной структурой, особенно это относится к растворам электролитов и наиболее важному из них — морской воде.

Динамические свойства воды и ее растворов проявляют себя в характере температурной зависимости параметров, связанных с молекулярной подвижностью, таких как коэффициенты диффузии и вязкости, время диэлектрической и магнитной релаксации. Несмотря на то, что эти параметры имеют различную природу, в закономерностях их температурной зависимости имеется много общего, что было замечено еще в 70-е годы прошлого столетия. К настоящему времени наиболее изучена температурная зависимость коэффициента самодиффузии и скорости ядерной магнитной релаксации протонов и других ядер. Эти исследования проведены в широких пределах изменения температуры и давления, включая переохлажденную и критическую области [10—26]. Однако из-за большого количества способов функционального описания температурной зависимости, вытекающих из различных модельных представлений о структуре

* E-mail: melnich@geo.dvgu.ru

воды, возникает неоднозначность в толковании данных и необходимость в дополнительных исследованиях в этой области.

Наиболее известные способы функционального представления температурной зависимости скорости релаксации, как и других динамических свойств чистой воды, могут быть представлены следующими формулами:

$$1/T_1 = C \cdot \exp(-E_a/RT), \quad (1)$$

$$1/T_1 = C \cdot \exp(E_a/RT - 3/2kT + \ln E_a) + \text{const}, \quad (2)$$

$$1/T_1 = C_1 \cdot \exp(E_1/RT) + C_2 \cdot \exp(E_2/RT), \quad (3)$$

$$1/T_1 = C \cdot \exp[E_a/R(T - T_0)], \quad (4)$$

$$1/T_1 = C \cdot [(T - T_s)/T_s]^{-\gamma}. \quad (5)$$

Здесь E_a — энергия активации скорости релаксации, примерно соответствующая высоте потенциального барьера, разделяющего две соседние переориентации молекул воды; C_i — константы предэкспоненциальных множителей; R и T — общепринятые обозначения универсальной газовой постоянной и температуры; T_0 и T_s — характерные значения температуры.

Первое соотношение, известное как закон Аррениуса, вытекающее из Френкелевой модели тепловых движений в различных веществах, использовалось при описании динамических свойств воды и ее растворов примерно до середины прошлого столетия. Затем, после увеличения точности измерений и расширения температурных пределов, было обнаружено заметное отклонение от закона Аррениуса. Формула (2) была получена с использованием модели структуры воды, состоящей из смеси льда 1V и льда 1C [21]. В [17] было показано, что после коррекции скорости релаксации на величину спин-вращательного взаимодействия (СВВ) экспериментальные точки зависимости $T_1 = f(t^0)$ наилучшим образом аппроксимируются двухэкспоненциальной функцией (3) с E_1 и E_2 , равными 9,4 и 3,2 ккал/моль, для низкотемпературного и высокотемпературного вкладов соответственно (39,4 и 13,4 кДж/моль соответственно). Такую же температурную зависимость предложено использовать для вязкости воды и коэффициентов самодиффузии. В [19] показано, что E_1 и E_2 , найденные из температурной зависимости вязкости и коэффициентов самодиффузии для чистой воды и соответствующие формуле (3), мало отличаются от энергии активации скорости релаксации в широком интервале температур от -24 до $+240$ °С.

В работе [20] было показано, что в соотношении (3) необходимо учитывать температурную зависимость коэффициентов C_1 и C_2 . Тогда энергия активации молекулярных движений для низкотемпературного вклада E_1 увеличивается с изменением температурных пределов и стремится к значению 13,4 ккал/моль (56,2 кДж/моль), характерному для льда, в то время как E_2 для высокотемпературного вклада остается практически неизменной и равной энергии активации для пара $-3,2$ ккал/моль (13,4 кДж/моль). Данный факт в некотором приближении может свидетельствовать в пользу наличия в структуре воды "льдоподобных" образований с более прочными Н-связями.

Во многих публикациях, например в [8, 13, 22—25] и других трудах, температурная зависимость вязкости, скорости магнитной релаксации и коэффициентов самодиффузии представлена одноэкспоненциальной зависимостью (4), известной как уравнение Фогель—Фольхера—Таммана [8]. Для скорости магнитной релаксации протонов и коэффициентов самодиффузии это уравнение впервые было использовано в [13] с T_0 150 и 155 К соответственно. Здесь же было отмечено, что T_0 "подобна температуре Дебая".

В [7, 8] находим, что температурная зависимость многих параметров, характеризующих динамические свойства воды, может быть описана степенной функцией (5), впервые предложенной в 1972 г. Воронеем и Анисимовым с соавторами для теплоемкости и позднее Спида и Анджелом для сжимаемости. В [7] отмечено, что T_s и T_0 близки к температуре гомогенной нуклеации, соответствующей пределу устойчивости, и к гипотетической температуре стеклования соответственно.

Разброс значений этих величин, представленных в литературе, для различных параметров, связанных с динамическими свойствами воды, достаточно велик, в особенности для T_s . Например, в [7] приведены значения T_s , равные 223 и 228 К для диэлектрической релаксации и времени ориентационной корреляции соответственно, и 215 К для самодиффузии. В [8] находим, что T_s по данным Спида и Анджела равно 228 К для большинства параметров, характеризующих динамические свойства воды. Впрочем, T_0 для коэффициентов самодиффузии молекул воды в воде также варьируется в значительных пределах, например 119 К [7] и 148—150 К [8], а при давлении 200 МПа оно составляет 185 К [25].

В [7, 9] высказаны сомнения в справедливости активационного характера тепловых движений в воде, что неизбежно должно привести к переоценке способов функционального представления температурной зависимости динамических свойств воды и ее растворов. Например, в [9] показано, что температурная зависимость вязкости в виде квадратичной функции, полученной из модели диффузии Арнольда (блуждание по резонансам в фазовом пространстве энергий), не хуже, чем из теории активационных скачков.

Если учесть справедливость предлагаемой в [9] модели, то скорость релаксации приближенно может быть записана как

$$1/T_1 = C \cdot 1/\omega_0 \cdot \Delta W/RT \cdot \exp[2\pi(\Delta W/RT)]^{1/2}, \quad (6)$$

в котором ΔW — глубина потенциального профиля, не связанная с энергией активации; ω_0 — частота колебаний невозмущенного движения.

Если в качестве критерия корректности любой функциональной зависимости и соответствующей модели тепловых движений использовать среднеквадратическое отклонение (СКО), то оказывается, что для одного и того же массива экспериментальных данных при использовании в качестве аппроксимирующих зависимостей различных функций можно получить примерно одинаковые величины СКО, сравнимые с СКО для полиномиальной аппроксимации, которой, как известно, можно представить любую зависимость, но без строгого физического обоснования. Погрешность параметров уравнений зависит не только от точности используемого метода вычислений, но и от количества самих параметров. Естественно, что с уменьшением их количества уменьшается и погрешность их определения. Именно по этой причине авторами работ [22—25] в качестве аппроксимирующих функций как альтернативный вариант функции (3) с четырьмя параметрами были выбраны зависимости (4) и (5). Однако в [22] для описания температурной зависимости скорости релаксации протонов при различных давлениях использована формула (3).

В настоящей работе представлена температурная зависимость скорости ядерной магнитной релаксации протонов в морской воде и в некоторых солевых растворах из ее состава различной концентрации в температурном интервале от -22 до 120 °С при атмосферном давлении с различными способами их аппроксимации. Минимальные значения температур для водных растворов были выше соответствующих эвтектических точек.

Цель настоящей работы — нахождение наиболее обоснованных функциональных представлений температурной зависимости скорости ядерной магнитной релаксации протонов в морской воде и водных растворах электролитов в широких температурных пределах, включая переохлажденную область, и сравнительный анализ параметров различных аппроксимирующих функций для них и чистой воды.

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методика приготовления образцов и техника экспериментов была описана ранее в [28]. Погрешность определения T_1 составляла примерно 1 % с доверительной вероятностью 0,98 на всем температурном интервале наших экспериментов. Отличие полученных значений T_1 в ДВ от приведенных в [17] не превышало указанной погрешности. В качестве образцов МВ использовали упоминавшиеся в [28] эталонные образцы, а также пробы натуральной морской воды с соленостью 34,98 ‰ из Филиппинского моря. Замерзание проб морской воды фиксиро-

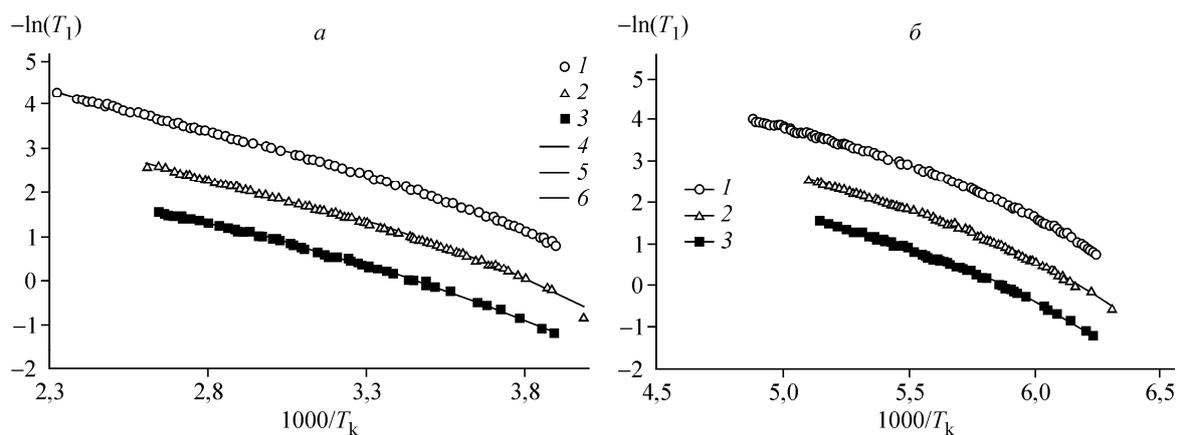


Рис. 1. Температурная зависимость времени релаксации в ДВ, МВ и водном растворе NaCl в зависимости от обратной температуры (а) и от корня квадратного из обратной температуры (б)

вали по значительному уменьшению амплитуды сигналов свободной индукции (ССИ), которые соответствовали протонам только жидкой фазы. При диаметре ампул с водой 10 мм использование водных эмульсий с *n*-гептаном для получения переохлажденного состояния в МВ, подобно экспериментам, описанным в [22—26], не потребовалось. При увеличении диаметра ампулы до 15 мм минимальная температура переохлажденного состояния в МВ составила примерно -14 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты измерений температурной зависимости (ТЗ) T_1 протонов в чистой и морской воде с соленостью 35 ‰ в жидком состоянии, включая переохлажденную область, в интервале от -22 до $+120$ °С, а также в полумолярном растворе NaCl. Шкала для логарифмов T_1 в ДВ сдвинута на единицу вверх по отношению к шкале $\ln T_1$ в МВ, для раствора NaCl сдвинута вниз на такую же величину для демонстрации различий в низкотемпературной области. Из приведенных на этом рисунке данных видно, что характер ТЗ T_1 в МВ, ДВ и водном растворе NaCl примерно аналогичен. Графики ТЗ для T_1 в переохлажденной области в МВ, ДВ, как и в растворе NaCl, являются плавным продолжением ТЗ для обычной области жидкого состояния. Это же видно из фрагмента зависимости T_1 в МВ для переохлажденной и прилегающей областей выше температуры замерзания МВ с соленостью 35 ‰ ($-1,98$ °С [29]), представленной на рис. 2. И только в жидкой фазе замороженной МВ значения T_1 существенно меньше, чем в переохлажденном состоянии, за счет увеличения концентрации солей в порах льда, составляющей 227 ‰ при -22 °С [29].

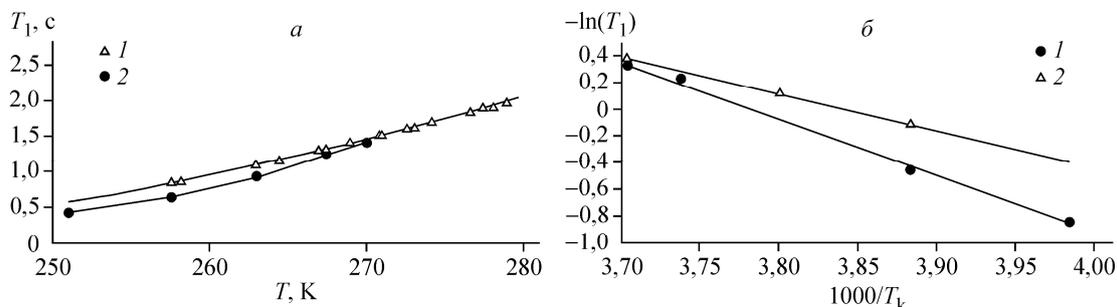


Рис. 2. Температурная зависимость T_1 протонов воды в переохлажденной области и жидкой фазе замороженной морской воды: а — в обычных координатах, б — в логарифмических; 1 — переохлажденная МВ, 2 — жидкая фаза замороженной морской воды, сплошные линии — аппроксимирующие кривые

Т а б л и ц а 1

Параметры уравнений (1)—(6) для ДВ в различных температурных пределах

Уравнение	ΔT , К	Параметры уравнений						
		$C \cdot 10^{-5}$, c^{-1}	E , кДж/моль	S	DW	R^2		
1	257—420							
		5,5	21,195	0,076	0,74	0,991		
2	257—420							
		$C \cdot 10^{-5}$, c^{-1}	E , кДж/моль	S	DW	R^2		
		5,25	20,68	0,083	0,80	0,992		
3	257—420	A_1 , $c^{-1} \cdot 10^{-7}$	E_1 , кДж/моль	A_2 , $c^{-1} \cdot 10^{-3}$	E_2 , кДж/моль	S	DW	R^2
		137,683	42,404	0,756	14,303	0,020	2,67	0,998
	257—510	0,118	28,958	2,527	9,789	0,026	2,07	0,997
3*	256,6—419,0	4,554	39,858	0,6343	14,688	1,2 %		
3**	256,6—419,0	4,330	40,358	0,580	15,254	0,8 %		
4	257—420	$C \cdot 10^{-5}$, c^{-1}	T_0 , К	E , кДж/моль	S	DW	R^2	
		714,6	153,5	4,391	0,020	2,48	0,998	
		257—510	645,2	150,6	4,603	0,022	2,49	0,998
5	257—420	A , c^{-1}	T_s , К	γ	S	DW	R^2	
		0,038	221,0	1,90	0,020	2,69	0,998	
		257—510	0,037	220,1	1,94	0,022	2,56	0,998
5*	257—510	0,038	212,4	2,20	0,0026	0,035	0,999	
6	257—420	$C \cdot 1/\omega_0$, (рад/с) $^{-1}$	ΔW , кДж/моль	S	DW	R^2		
		9,97E-9	14,868	0,08	0,1109	0,990		
		257—510	1,18E-9	96,480	0,10	0,5454	0,988	

В табл. 1 и 2 приведены параметры температурной зависимости T_1 для ДВ и МВ с использованием различных аппроксимирующих зависимостей. Значения T_1 при температуре выше

Т а б л и ц а 2

Параметры уравнений (1)—(6) для МВ в температурных пределах от -22 до 115 °С

Уравнение	ΔT , К	Параметры уравнения						
		$C \cdot 10^{-5}$, c^{-1}	E , кДж/моль	S	DW	R^2		
1	257—388							
		4,25	17,472	0,072	0,74	0,991		
2	257—388							
		$C \cdot 10^{-5}$, c^{-1}	E , кДж/моль	S	DW	R^2		
		0,517	21,75	0,083	0,80	0,992		
3	259—388	A_1 , $c^{-1} \cdot 10^{-7}$	E_1 , кДж/моль	A_2 , $c^{-1} \cdot 10^{-3}$	E_2 , кДж/моль	S	DW	R^2
		24,94	27,15	3,059	9,637	0,022	2,03	0,998
	251—383,4	23,08	28,43	3,012	9,501	0,012	2,04	0,998
3*	251—383,4	6685,56	0,2143	1,57E-06	0,60618	0,012	2,04	0,998
4	251—383,4	$C \cdot 10^{-5}$, c^{-1}	T_0 , К	E , кДж/моль	S	DW	R^2	
		779,5	150,73	4,4535	0,0125	2,16	0,998	
4*	259—388	750,4	150,0	4,525	0,008			
5	251—383,4	A , c^{-1}	T_s , К	γ	S	DW	R^2	
		0,043	215,38	2,02	0,012	2,01	0,998	
6	251—383,4	$C \cdot 1/\omega_0$, (рад/с) $^{-1}$	ΔW , кДж/моль	S	DW	R^2		
		5,93E-9	14,830	0,114	0,59	0,983		

120 °С в ДВ заимствованы из [17]. При поиске параметров зависимости с количеством более двух использовали ранее описанную в [27] процедуру поиска глобального минимума суммы квадратов отклонений.

Прежде чем приступить к обсуждению результатов нахождения параметров зависимости (1)—(6) в МВ, необходимо было исследовать закономерности их изменения в ДВ в различных температурных пределах с использованием разных способов вычислений. В табл. 1 приведены параметры двухэкспоненциальной зависимости (3) из работы [17], отмеченной одной звездочкой, совместно с результатами определений по нашей программе для того же массива данных, приведенных в строке, отмеченной двумя звездочками. В строке таблицы с отметкой 5* показаны результаты определения параметров зависимости (5) для объединенного массива наших данных и данных из [17], предварительно сглаженного функцией (3). Хотя эта процедура не является достаточно корректной, но позволяет проследить тенденции изменения T_s в зависимости от сглаженности массива данных и увеличения количества точек. Как видно из табл. 1 и 2, сходимость экспериментальных данных как в ДВ, так и в МВ и их значений, аппроксимированных функциями (3)—(5), по совокупности статистических критериев примерно одинакова с наименьшим СКО в отличие от функции (6), для которой сходимость получена даже меньше, чем для закона Аррениуса. Частично это может свидетельствовать в пользу справедливости Френкелевской модели тепловых движений в воде, в которой в настоящее время возникли сомнения.

Результаты определения параметров температурной зависимости для функции (3) с наибольшим количеством точек нашим методом относительно других функциональных представлений хорошо согласуются с приведенными в [17] данными в пределах указанной погрешности определения. Причины более значительного уменьшения E_1 по сравнению с E_2 в ДВ при расширении температурных пределов в область высоких температур ранее обсуждались нами в [20]. Значение T_0 из функции для ТЗ скорости магнитной релаксации протонов чистой воды, примерно равное 150 ± 1 К для расширенных температурных пределов, также достаточно хорошо согласуется с приведенными в [13] значениями T_0 скорости магнитной релаксации протонов и для коэффициентов самодиффузии молекул воды (D), равных 150 и 155 К соответственно и близко к приведенному в [8] интервалу их значений (148—150 К). Однако оно значительно больше 119 К, приведенного в [7], с которым достаточно хорошо согласуются значения D при различных температурах методом компьютерного моделирования. Температура гомогенной нуклеации при давлении 200 МПа в чистой воде, приведенная в [25], составляет примерно 185 К для диапазона частот протонного резонанса 100—500 МГц с тенденцией уменьшения с понижением частоты. Резонансная частота для протонов в наших экспериментах составляла 13,509 МГц.

Как видно из табл. 1, расширение температурного предела на 100 К при атмосферном давлении приводит лишь к незначительному уменьшению T_0 (не более 2 %). Если T_0 действительно подобна температуре Дебая, то с учетом ее связи с частотой ($T_D = \omega_D / K_B$), получаем периоды колебаний 0,32, 0,4 и 0,26 пс для температур 150, 119 и 185 К, которые не соответствуют ни одному из известных периодов молекулярных движений в воде. Это лишний раз подчеркивает специфичность структуры воды, которая отличается от структуры других жидкостей, а тем более твердых тел.

Параметры зависимости (5) в ДВ, так же как и (4), незначительно меняются с изменением температурных пределов и наилучшим образом согласуются с аналогичными значениями параметров ТЗ времени ориентационной корреляции молекулярных движений при атмосферном давлении и времени диэлектрической релаксации, приведенных в [7]. Использование сглаженного функцией (3) массива данных привело к заметному уменьшению T_s , которое стало ближе к приведенному в [7] значению 215 К для температурной зависимости D из результатов компьютерного моделирования. Полученное значение T_s для ДВ и равное 220 ± 1 К совпадает с температурой T_c , соответствующей "критической температуре возможного фазового перехода между метастабильной водой низкой плотности (LDL) и высокой плотности (HDL), полученной из молекулярно-динамических экспериментов" [6].

Следует отметить, что полное совпадение параметров зависимости (4) и (5), как впрочем, и (3), для различных динамических характеристик жидкой воды маловероятно, так как они зависят от разных форм молекулярных движений. Например, коэффициент самодиффузии D в большей степени контролируется трансляционными движениями, время диэлектрической релаксации зависит от вращательных движений, а скорость магнитной релаксации протонов зависит от комбинации вкладов различных форм внутримолекулярных и межмолекулярных движений. Вклады от внутримолекулярного и межмолекулярного взаимодействий неодинаковы и отличаются примерно на 20 % при комнатной температуре. Именно по этой причине полученное значение T_s меньше, чем приведенное в [8]. Подтверждением этого являются результаты определения параметров T_0 и T_s зависимости (4) и (5) для межмолекулярного вклада ТЗ T_1 в ДВ после выделения внутримолекулярного. Действительно, T_s стала ближе к наиболее часто встречающемуся в литературе значению 228 К, а T_0 осталось практически неизменным (153 К).

Можно предположить, что температурная зависимость $1/T_1$ в виде функции (3) обусловлена вкладами двух форм молекулярных движений. В то же время энергии E_1 и E_2 , приведенные в [17] и определенные только для межмолекулярного вклада, после вычитания внутримолекулярного, примерно совпадают со значениями суммарного воздействия на скорость релаксации, полученными непосредственно из эксперимента (с учетом малого вклада от спин-вращательного взаимодействия при температурах <200 °С). Графики температурной зависимости межмолекулярного и суммарного вкладов примерно параллельны не только для релаксации протонов и других ядер, но и для высоких давлений [25]. Аналогичные закономерности были получены нами для морской воды и водных растворов из ее состава. Расчет внутримолекулярного вклада производили по соотношениям, приведенным в [17] и [25], непосредственно вытекающим из теории ядерной магнитной релаксации, с учетом температурных изменений угла Н—О—Н, который определяет расстояние между протонами в молекуле воды. Следовательно, температурная зависимость скорости релаксации в ДВ и МВ преимущественно определяется межмолекулярными взаимодействиями. Строки, отмеченные звездочками в табл. 2 для функций (3) и (4), относятся к разным способам нахождения параметров зависимости и отличаются от процедуры поиска глобального минимума.

Важной особенностью представленных в табл. 1 и 2 данных является то, что соли морской воды заметно понижают величину E_1 , характеризующую низкотемпературный вклад в скорость магнитной релаксации, и соответственно, в интенсивность молекулярных движений из-за преобладания в области низких температур тетраэдрических конфигураций из молекул воды. В то же время соли оставляют практически неизменной E_2 , соответствующую высокотемпературной области с более разрушенной сеткой водородных связей в структуре воды. Это нетрудно объяснить тем, что в результате образования гидратных оболочек вокруг ионов непрерывная сетка Н-связей претерпевает существенные изменения, и количество "льдоподобных образований" в структуре раствора уменьшается.

Аналогичные изменения E_1 и E_2 происходят в чистой воде с ростом гидростатического давления [22]. Это обусловлено тем, что воздействие температуры, давления и солевых компонентов на структуру воды в большей мере относятся к молекулярным образованиям с более прочными Н-связями. По этой же причине E_a для одноэкспоненциальной ТЗ скорости релаксации протонов, которая условно может характеризовать "средние" значения высоты потенциальных барьеров для молекулярных переориентаций, в МВ меньше, чем в ДВ. Изменение параметра ΔW , характеризующего глубину потенциального профиля для МВ относительно ДВ, примерно аналогично изменению энергии активации из уравнения (1).

Важной особенностью полученных данных является то, что величина T_0 , определенная из температурной зависимости скорости релаксации при атмосферном давлении, практически не меняется под воздействием солевых компонентов морской воды, являющейся умеренно концентрированным раствором с суммарной концентрацией солей примерно 0,5 моль/л (35 г солей в 1 кг МВ). Напротив, величина T_s заметно уменьшается, на величину, большую, чем погрешность ее определения в 0,5 %.

Т а б л и ц а 3

Параметры уравнений (3)—(6) в водных растворах электролитов полумолярной концентрации

Соль	NaCl	KCl	MgCl ₂	CaCl ₂	MgSO ₄	NaHCO ₃
Уравнение 3	257,2–378,4	262,1–385,5	261,8–386,6	267,3–387,9	271,3–385,0	270,6–379,2
A_1, c^{-1}	2,095E-10	2,624E-5	7,668E-10	3,835E-6	3,741E-5	4,059E-5
$E_1, \text{кДж/моль}$	46,102	22,691	43,794	26,597	21,694	21,841
A_2, c^{-1}	53,755E-5	0,0426	97,586E-5	74,239E-4	16,438E-3	0,05482
$E_2, \text{кДж/моль}$	15,379	0,000	13,813	6,874	3,812	0,000
S	0,0012	0,00199	0,000368	0,00055	0,00057	0,00014
R	0,9998	0,9992	0,9999	0,9997	0,9995	0,9999
DW	1,852	2,041	1,317	1,944	1,6114	1,5151
Уравнение 4	257,2–378,4	262,1–385,5	261,8–386,6	267,3–387,9	271,3–385,0	270,6–379,2
C, c^{-1}	700,052E-5	310,203E-5	969,999E-5	790,442E-5	686,078E-5	785,582E-5
$E, \text{кДж/моль}$	4,579	6,813	3,923	4,416	5,269	4,840
$T_0, \text{К}$	149,93	118,09	159,35	151,33	132,22	141,98
S	0,00165	0,00279	0,00053	0,00068	0,00065	0,00031
R	0,9997	0,9989	0,9998	0,9996	0,9994	0,9998
DW	1,3456	1,6963	1,1242	1,8769	1,4672	0,8843
Уравнение 5	257,2–378,4	262,1–385,5	261,8–386,6	267,3–387,9	271,3–385,0	270,6–379,2
C, c^{-1}	1579,28	11420,57	499,38	149,89	1012,14	907,02
T_s	218,44	204,68	225,47	234,31	217,04	220,56
γ	1,9647	2,3276	1,7361	1,5052	1,8387	1,8219
S	0,00117	0,00338	0,00033	0,002	0,00079	0,00050
R	0,9998	0,9987	0,9999	0,9999	0,9993	0,9996
DW	1,8929	1,5166	1,51	1,2385	1,2722	0,6644
$T_s - T_0$	68,51	85,78	66,12	82,98	84,98	78,58
Уравнение 6	257,2–378,4	262,1–385,5	261,8–386,6	267,3–387,9	271,3–385,0	270,6–379,2
$C \cdot 1/\tau_0, (\text{рад/с})^{-1}$	2,741E-09	1,272E-08	1,359E-08	2,197E-07	8,322E-08	3,61E-08
$\Delta W, \text{кДж/моль}$	88,254	73,269	72,840	49,692	57,663	63,999
S	0,03513	0,01056	0,02051	0,00498	0,00601	0,01144
R	0,994	0,9914	0,9929	0,9958	0,9956	0,9934
DW	0,2186	0,2938	0,3241	0,337	0,1521	0,2000

Подобные закономерности изменения E_1 из уравнения (3) частично прослеживаются и для температурной зависимости скорости релаксации в водных растворах полумолярной концентрации, приведенной в табл. 3, за исключением растворов KCl и NaHCO₃, для которых ТЗ практически моноэкспоненциальна. В то же время, если аппроксимировать температурную зависимость T_1 уравнениями (4) и (5) для раствора KCl, то наблюдается значительное уменьшение как T_0 , так и T_s . Параметры T_0 и T_s для растворов хлоридов натрия мало отличаются от соответствующих значений для ДВ. Для растворов солей магния с противоионами разной степени гидратации (MgCl₂ и MgSO₄) изменение T_0 по величине имеет противоположные тенденции по сравнению с ДВ. Наибольшая разница между T_s и T_0 получена для растворов хлорида калия и солей магния. Как видно из этой таблицы, наилучшую сходимость по параметру статистики Дарибина—Уотсона в водных растворах имеет функция (5). Это связано с близостью свойств данной степенной функции к разновидности полиномиальной аппроксимации.

Несмотря на то что аппроксимирующая функция (6) имеет наименьшую сходимость по статистическим критериям, в закономерностях изменения ее параметров ($C \cdot 1/\tau_0$ и ΔW) в вод-

Т а б л и ц а 4

Относительные изменения скорости протонной спин-решеточной релаксации в водных растворах основных солей МВ при концентрации 1 моль/л для различных температур по отношению к ДВ в процентах

Соль	T, °C										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
NaCl	9,91	9,78	9,63	9,48	9,34	9,19	9,04	8,88	8,73	8,59	8,43
MgCl ₂	62,59	64,93	66,41	67,87	69,29	70,52	71,84	73,36	75,11	77,16	79,74
MgSO ₄	113,28	121,82	130,42	134,4	139,82	144,81	149,58	154,33	159,11	164,23	169,75
CaCl ₂	25,1	28,21	30,37	32,65	34,82	36,36	38,13	39,97	42,00	44,24	46,93
KCl	-2,08	-1,61	-1,57	-1,47	-1,32	-1,12	-0,86	-0,36	0,38	1,38	2,77
NaHCO ₃	21,36	26,2	29,86	33,33	36,43	39,27	42,00	44,74	47,61	50,64	54,03
NaBr	-4,87	0,34	4,45	8,34	11,78	14,86	17,85	20,82	23,84	27,00	30,46

ных растворах достаточно хорошо прослеживаются некоторые закономерности. Их для всех исследованных растворов меньше, чем для ДВ. Самые значительные изменения наблюдались для соли MgSO₄, обладающей наибольшим воздействием на структуру воды. Однако полного соответствия параметров функций (4)—(6) ряду О.Я. Самойлова не наблюдается. По-видимому, в изменениях параметров ТЗ указанных зависимостей находят отражение закономерности вариаций влияния ионов на структуру воды при различных температурах. В то же время эти изменения могут быть связаны с увеличением скорости обмена молекул воды из гидратных оболочек с их окружением, что отмечалось нами в [28], и тем обстоятельством, что все ионы независимо от знака гидратации нарушают квазикристаллическую сетку Н-связей, присущую структуре чистой воды. Тенденции изменения воздействий различных ионов на структуру раствора наблюдаются в относительных изменениях скорости релаксации с повышением температуры для большинства исследованных растворов одномолярной концентрации за исключением NaCl (табл. 4), для которого параметры зависимости (4)—(6) оказались близкими к соответствующим значениям для чистой воды. По-видимому, это обусловлено частичной компенсацией разных по знаку воздействий ионов натрия и хлора на структуру воды при указанной концентрации.

Приведенные в табл. 1—3 данные показывают, что сходимость ТЗ $1/T_1$, представленных функцией (5) для ТЗ $1/T_1$ в ДВ, МВ и полумолярном растворе NaCl, имеет наилучшую сходимость только по параметру статистики Дарбина—Уотсона (DW больше) с примерно одинаковыми среднеквадратичными отклонениями для различных температурных диапазонов. В то же время зависимости (3)—(6) при исследованиях динамических свойств водных растворов электролитов могут быть взаимодополняющими, позволяющими следить за изменениями в их структуре. Для растворов с полумолярной концентрацией они могут быть представлены как функцией в виде суммы трех экспоненциальных слагаемых [27], которая учитывает модель структуры раствора по Френку—Вину, с наименьшим СКО, так и функциями (4)—(5). При увеличении концентрации растворов происходит постепенное уменьшение количества молекул воды, находящихся в зоне, не возмущенной влиянием ионов, поэтому изменения углов наклона графиков зависимостей логарифма скорости релаксации от обратной температуры, как и других динамических характеристик растворов, также уменьшаются, что было показано ранее в [30]. В насыщенных растворах, структуру которых можно рассматривать как структуру среды с полностью связанными ионами молекул воды, температурная зависимость скорости релаксации протонов является практически моноэкспоненциальной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, представление температурной зависимости скорости магнитной релаксации в водных растворах электролитов, включая морскую воду, функцией в виде суммы экспо-

нент с количеством слагаемых, зависящих от концентрации, является более обоснованным, так как оно учитывает изменения в структуре раствора с ростом концентрации и Френкелевскую модель тепловых движений в воде и ее растворах.

В то же время использование других их функциональных представлений для слабо и умеренно концентрированных растворов позволяет получить дополнительную информацию об изменениях в структуре раствора. Достоинством аппроксимации температурной зависимости динамических свойств воды формулами (4) и (5) является то, что параметры этой зависимости слабо коррелируют с температурными пределами, на которых они определены. Вклады от различных форм молекулярных движений в разные динамические свойства воды могут быть основной причиной различий параметров их температурной зависимости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маленков Г.Г. Структура воды. Физическая химия, современные проблемы / Под ред. Я.М. Колотыркина. – М.: Химия, 1984. – С. 41 – 76.
2. Chen S.H., Teixeira J. // *Adv. Chem. Phys.* – 1986. – 5. – P. 1 – 56.
3. Fontana M.P., Rosi B.J. // *Mol. Liq.* – 1989. – 41. – P. 347 – 356.
4. Finney J.L. // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B.* – 2004. – 359. – P. 1145 – 1165.
5. Stanley H.E., Buldyrev S.V., Franzese G. et al. // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* – 2005 – 363. – P. 509 – 523.
6. Саркисов Г.Н. // *Успехи физ. наук.* – 2006. – 176, № 8. – С. 833 – 835.
7. Маленков Г.Г. // *Журн. структур. химии.* – 2006. – 47, № 6. – С. 5 – 35.
8. Вода и водные растворы при температурах ниже 0 °С. / Под ред. Ф. Франкса. – Киев.: Наукова думка, 1985.
9. Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.В. Основы физики воды. – Киев.: Наукова думка, 1991.
10. Крупникий К. // *Physica.* – 1966. – 32, N 1. – P. 167 – 178.
11. Воронович А.Н., Лилич Л.С., Хрипун М.К. // *Журн. теор. эксперим. химии.* – 1969. – 5, № 5. – С. 714 – 715.
12. Воронович А.Н., Лилич А.С., Петухов С.В. и др. // *Докл. АН СССР.* – 1971. – 198, № 4. – С. 865 – 867.
13. Narsing D., Varshneya N.S. // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1969. – 26, N 3. – P. 873.
14. Кисельник В.В., Малюк Н.Г., Торяник А.И. и др. // *Журн. структур. химии.* – 1973. – 14, № 3. – С. 298 – 307.
15. Pruppacher H.R. // *J. Chem. Phys.* – 1972. – 56, N 1. – P. 101 – 107.
16. O'Reilly D.E., Peterson E.M., Scheie C.E. // *Chem. Phys. Lett.* – 1973. – 23, N 1. – P. 69 – 72.
17. Hindman J.C., Svirnickas A., Wood M. // *J. Chem. Phys.* – 1973. – 59, N 3. – P. 1517 – 1522.
18. Hindman J.C., Svirnickas A. // *J. Phys. Chem.* – 1973. – 77, N 20. – P. 2487 – 2489.
19. Hindman J.C. // *Ibid.* – 1974. – 60, N 11. – P. 4488 – 4493.
20. Мельниченко Н.А., Чижик В.И. // *Журн. структур. химии.* – 1981. – 22, № 5. – С. 76 – 80.
21. Jonas J., DeFries T., Wibur D. // *J. Chem. Phys.* – 1976. – 65, N 2. – P. 582 – 588.
22. Lang E., Lüdemann H.-D. // *Ibid.* – 1977. – 67, N 2. – P. 718 – 723.
23. Lang E., Lüdemann H.-D. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1980. – 84. – S. 462 – 470.
24. Lang E., Lüdemann H.-D. // *Ibid.* – 1981. – 85. – S. 603 – 611.
25. Lüdemann H.-D. // *Ibid.* – 1990. – 94. – S. 325 – 332.
26. Arnold M.R., Lüdemann H.-D. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2002. – 4. – P. 1581 – 1586.
27. Мельниченко Н.А., Бажанов А.В., Куприянов А.С. // *Журн. структур. химии.* – 2003. – 44, № 3. – С. 446 – 456.
28. Мельниченко Н.А. // Там же. – 2006. – 82, № 3. – С. 112 – 118.
29. *Океанографические таблицы.* Государственный океанографический институт. – Л.: Гидрометеоздат, 1975.
30. Мельниченко Н.А. // *Журн. физ. химии.* – 2006. – 80, № 9. – С. 1417 – 1422.