

УДК 544.2

Посвящается 80-летию профессора С.П. Габуды

**КИНЕТИКА САМОДИФФУЗИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ В НАТРОЛИТЕ  $[\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** **А.В. Сабылинский<sup>1</sup>, Н.К. Мороз<sup>2</sup>, С.П. Габуда**<sup>1</sup>Государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, Россия<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: moroz@niic.nsc.ru

Статья поступила 24 октября 2015 г.

С использованием метода ЯМР  $^1\text{H}$  впервые изучена кинетика диффузии молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в волокнистом цеолите натролите  $[\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Обнаружено, что при ступенчатом нагреве цеолита на воздухе частота диффузионных прыжков молекул, увеличиваясь в первый момент, экспоненциально падает со временем. Проведение подобного эксперимента в водной среде приводит к обратному эффекту. Полученные результаты подтверждают высказанное ранее предположение о существенной роли междоузельных дефектов — сверхгидратированных локальных состояний в механизме молекулярной диффузии.

DOI: 10.15372/JSC20160212

**Ключевые слова:** природные цеолиты, натролит, ЯМР  $^1\text{H}$ , кинетика самодиффузии  $\text{H}_2\text{O}$ , механизм диффузии.

**ВВЕДЕНИЕ**

Начатые в 60-х годах прошлого столетия интенсивные исследования методом ЯМР пористых гидратированных алюмосиликатов — цеолитов обнаружили, что в большинстве из них молекулы воды сравнительно легко мигрируют по структурным позициям [1–12]. Как правило, характерные частоты молекулярных прыжков  $\nu_c$  превышают  $10^4$ – $10^5 \text{ c}^{-1}$  уже при комнатной температуре. Результатом молекулярного обмена является практически полное подавление межмолекулярных и частичное усреднение внутримолекулярных дипольных магнитных взаимодействий протонов  $\text{H}_2\text{O}$ . В условиях быстрого (в шкале времен ЯМР) обмена, когда дисперсия мгновенных значений резонансных частот, флуктуирующих в процессе диффузии, т.е. изменяющаяся часть второго момента спектра  $M'_2$ , отвечает неравенству

$$\nu_c > \sqrt{M'_2}, \quad (1)$$

обычные для кристаллогидратов спектры ЯМР, т.е. спектры в виде суперпозиции пейковских дублетов [13], преобразуются в общие для всех молекул дублеты с расщеплением [1, 14, 15]:

$$2\delta = 2\lambda\alpha_d |3\cos^2\vartheta - 1 + \eta\sin^2\vartheta\cos 2\varphi|. \quad (2)$$

Здесь  $\alpha_d \approx 24 \text{ кГц}$  — константа дипольного взаимодействия протонов неподвижных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  [13];  $\vartheta$  и  $\varphi$  — сферические углы магнитного поля в системе координат связанного с кристаллом тензора эффективного, усредненного движением дипольного взаимодействия;  $\lambda$  и  $\eta$  — коэффициенты усреднения взаимодействия, зависящие от пространственного распределения молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Взаимосвязь характеристик усреднения дипольного взаимодействия двухспиновой конфигурации  $\text{H}_2\text{O}$  с симметрией кристаллов и особенностями строения водных или водно-

катионных ансамблей в их полостях была детально рассмотрена в работах С.П. Габуды (см., например, [ 14, 16 ], а также обзор [ 17 ]).

Интересной особенностью диффузионных дублетов является отмечавшаяся уже в первых исследованиях [ 1 ] ярко выраженная анизотропия ширины спектральных линий, обусловленная главным образом анизотропией флуктуаций внутримолекулярного дипольного взаимодействия [ 18, 19 ]. При выполнении условия (1) компоненты дублета в широких интервалах температур должны представлять собой лоренцевы линии с параметрами уширения

$$\beta \approx M_2'(\vartheta, \varphi) / \nu_c. \quad (3)$$

Это соотношение может быть использовано для определения  $\nu_c$  [ 20, 21 ], в частности, в исследованиях эволюции скорости диффузии со временем при постоянной температуре [ 22 ].

Длительное время диффузионная подвижность молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в пористых алюмосиликатах связывалась с молекулярным обменом через водные вакансии [ 16, 23 ]. Однако обнаружение увеличения подвижности молекул в цеолитах структурного типа NAT (натролит, сколецит, мезолит) при их гидростатическом сжатии в водной среде [ 19, 24 ] позволило полагать, что вакансионный механизм не всегда является доминирующим. Сравнительно слабые взаимодействия в водных ансамблях в каналах каркаса допускают возможность их локальной реорганизации с образованием равновесных дефектов междоузельного типа, которые могут обеспечивать высокую диффузионную подвижность даже при отсутствии структурных вакансий [ 19 ]. С целью выяснения роли тех, либо других дефектов, потенциально ответственных за диффузионную подвижность, в работе с использованием метода ЯМР  $^1\text{H}$  рассмотрены особенности кинетики  $\nu_c$  в цеолите натролите  $[\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (пр. гр. *Fdd2*).

Структурно эквивалентные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  образуют в каналах натролита, ориентированных вдоль направлений [001], зигзагообразные бесконечные цепочки  $(\text{NaH}_2\text{O})_\infty$ . Цеолит сохраняет постоянный, квазистехиометрический состав в широком интервале температур; дегидратация происходит при  $\sim 170\text{—}270$  °С и сопровождается изменением кристаллической структуры (пр. гр. *F112*). В спектрах ЯМР диффузионная подвижность  $\text{H}_2\text{O}$  отчетливо проявляется выше  $150$  °С [ 12 ]. В области высоких температур, где возможна частичная дегидратация, скорость диффузионных прыжков при постоянной температуре уменьшается со временем, при этом регулярный экспоненциальный спад сопровождается спонтанными всплесками  $\nu_c$  длительностью  $15\text{—}30$  мин, во время которых амплитуды  $\nu_c$  могут превышать регулярные, "базовые" значения на  $20\text{—}50$  % [ 22 ]. Было высказано предположение, что причиной, ответственной за флуктуации  $\nu_c$ , является формирование зависящего от времени неоднородного состояния с чередующимися гидратированными и дегидратированными доменами [ 22 ]. В данной работе мы попытались проследить эволюцию  $\nu_c$  в воздушной и водной средах при более низких температурах, не вызывающих заметную дегидратацию цеолита.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проведены для монокристаллов ромбического натролита из месторождения Ловозеро (Кольский полуостров). Прозрачные кристаллы имели форму призм, ограненных плоскостями совершенной  $\{110\}$ ,  $\{1\bar{1}0\}$  и несовершенной  $\{001\}$  спайностей, размерами  $\sim 4 \times 5 \times 8$  мм. Образцы с помощью кварцевого поршня фиксировали в закрытой стеклянной ампуле таким образом, чтобы ось вращения образца в магнитном поле совпадала с направлением [001]. Свободное воздушное пространство вокруг образца имело объем около  $1,5 \text{ см}^3$  (при проведении экспериментов в водной среде это пространство заполняли дистиллированной водой).

При указанном расположении кристалла структурно эквивалентные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в одной цепочке  $(\text{NaH}_2\text{O})_\infty$  остаются магнитно эквивалентными, т.е. имеющими идентичные диполь-дипольные взаимодействия ядерных спинов, при любых поворотах образца в магнитном поле. В то же время магнитная эквивалентность молекул, принадлежащих цепочкам в соседних каналах, возникает только при направлениях магнитного поля вдоль [100] и [010] и нарушается при других ориентациях. В последнем случае молекулярный обмен между структурными позициями

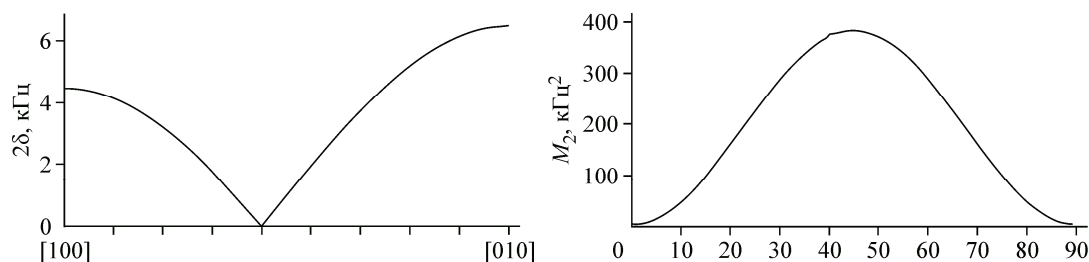


Рис. 1. Угловые зависимости расщепления дублета и дисперсии резонансных частот для молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в натролите с расстоянием  $R_{\text{HH}} = 1,58 \text{ \AA}$ , углами наклона  $\text{HH}$  векторов к плоскости  $[001]$   $\psi = \pm 36,2^\circ$  и углами между проекциями векторов на плоскость  $[001]$  и  $[100]$   $\varphi = \pm 41,5^\circ$ . (Значения  $\psi$  и  $\varphi$ , отличающиеся от указанных в [ 25 ] на  $\approx 0,5^\circ$ , были уточнены в ходе данной работы)

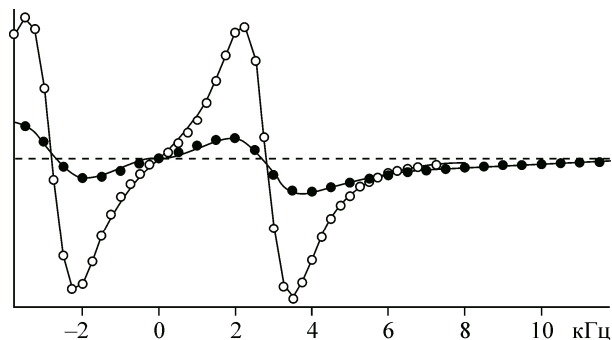
$\text{H}_2\text{O}$  в соседних цепочках вызывает усреднение внутримолекулярного дипольного взаимодействия протонов и его флуктуации в процессе диффузии. Ориентационные зависимости  $2\delta$  и  $M_2'$  в выражениях (2) и (3) приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, при  $\nu_c > 2 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$  условие быстрого движения (1) реализуется для любых ориентаций кристалла в магнитном поле. При более низких скоростях молекулярного обмена это условие выполняется только для сравнительно узких областей направлений магнитного поля вблизи  $[100]$  и  $[010]$ .

Для изучения кинетики частоты межканального молекулярного обмена рассматривалась эволюция формы спектров ЯМР со временем. Значения  $\nu_c$  определяли с использованием выражения (3). Образцы со скоростью 1—2 град./мин нагревали до требуемой температуры (80—130 °С), которую затем поддерживали с точностью  $\pm 0,2^\circ$  в течение длительного времени, непрерывно регистрируя спектры ЯМР. Ориентацию кристалла в магнитном поле ( $5\text{—}15^\circ$  относительно  $[010]$  или  $[100]$ ) в течение эксперимента сохраняли неизменной и выбирали таким образом, чтобы, с одной стороны, главный вклад в  $M_2'$  был определен дисперсией резонансных частот, определяемых внутримолекулярным дипольным взаимодействием, с другой — условие (1) выполнялось для всех значений  $\nu_c$ . Спектры в виде первых производных линий поглощения регистрировали сканированием частоты в магнитном поле  $\approx 0,6 \text{ Тл}$ . Времена накопления одного спектра составляли около 6 мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперименты, проведенные для нескольких монокристаллов натролита при их длительной экспозиции в воздушной среде при температурах 100—130 °С, обнаружили схожую эволюцию спектров ЯМР. Расщепления дублетов сохранялись с точностью  $\approx 0,2 \%$ , свидетельствуя о неизменности строения водно-катионных цепочек в каналах. При этом наблюдалось непрерывное уширение компонентов дублета (рис. 2), указывающее на замедление скорости диффузии молекул воды со временем. Формы спектральных линий довольно плохо соответствует идеальным лоренцевым кривым (особенно при временах экспозиции, превышающих 30 мин),

Рис. 2. Первые производные сигналов поглощения ЯМР  $^1\text{H}$  монокристалла натролита при 127 °С в начале регистрации ( $\circ$ ) и через 380 мин ( $\bullet$ ). (Угол между магнитным полем и осью  $[010]$  составлял  $15^\circ$ ). Сплошные линии — спектры, рассчитанные для одинаковых интегральных интенсивностей и дублетных расщеплений ( $2\delta = 5,61 \text{ кГц}$ ), но отличающихся средних значений и ширин распределения параметров уширения: 1,14 и 0,19 кГц ( $\circ$ ); 3,82 и 2,79 кГц ( $\bullet$ ) соответственно



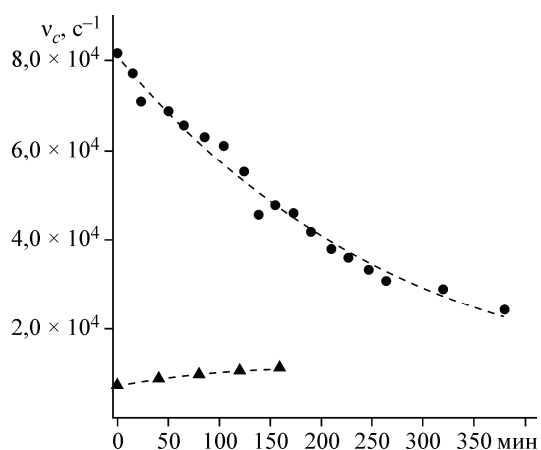


Рис. 3. Зависимости частоты диффузионных прыжков молекул  $\text{H}_2\text{O}$  от времени в воздушной ( $\bullet$ ) и водной ( $\blacktriangle$ ) средах при 127 и 82 °C соответственно

но могут быть адекватно описаны в предположении, что в объемных кристаллах реализуется некоторое распределение уширяющих факторов, ассоциируемое с неоднородностью концентрации ответственных за диффузионную подвижность дефектов при переходе от центра кристалла к его периферии. При моделировании спектров нами было использовано прямоугольное распределение  $\beta$ .

Типичная зависимость от времени частоты диффузионных прыжков молекул, определяемой с использованием средних значений  $\beta$ , представлена на рис. 3. Во всех случаях наблюдалась кинетика  $v_c$  в форме экспоненциальных спадов с параметрами релаксации, лежащими в диапазоне (для разных кристаллов) 200—400 мин. Оцененные предельные значения  $v_c$  для бесконечного времени экспозиции в несколько раз меньше значений, регистрируемых в начале эксперимента. В исследованном температурном интервале (110—130 °C) не были обнаружены всплески частоты диффузии, отмечавшиеся в [ 22 ].

Принципиально иная, инвертированная кинетика самодиффузии молекул  $\text{H}_2\text{O}$  была обнаружена для натролита, помещенного в водную среду. Для проведения этих экспериментов использовались образцы, предварительно изученные при нагревании на воздухе и затем выдержанные при комнатной температуре в течение четырех суток. После заполнения свободного объема ампулы водой и последующего нагрева в течение  $\approx 30$  мин до 80—90 °C дублетные компоненты 150—300 мин продолжали сужаться при фиксированной температуре, отвечая нарастанию  $v_c$  со временем (см. рис. 3). Следует отметить, что в рассматриваемом случае компоненты дублета отвечали значительно более узким распределениям параметров уширения.

Полученные результаты могут быть интерпретированы в рамках модели, предложенной в [ 19 ] и предполагающей существенную роль междуузельных дефектов в механизме молекулярного обмена. В рассматриваемой модели водно-катионные ансамбли в цеолитах трактуются как регулярные структуры, состоящие из эквивалентных звеньев — аквакомплексов  $A_0$  с минимумом энергии, соответствующим определенному числу молекул  $\text{H}_2\text{O}$  на катион. В качестве равновесных дефектов, определяющих молекулярный обмен между  $A_0$ , рассматриваются комплексы  $A_+$  и  $A_-$ , содержащие одну избыточную молекулу либо водную вакансию. Концентрации соответствующих дефектов  $n_{\pm}$  зависят не только от температуры, но и от химического потенциала молекул воды внешней среды. При повышении температуры рассматриваемые дефекты могут возникать в объеме кристалла в виде дефектов Френкеля ( $A_+ + A_-$ ) с  $n_+ = n_-$ . Если  $A_+$  и  $A_-$  неравнозначны в механизме обмена, возможны различные сценарии кинетики диффузионных прыжков в зависимости от внешней среды.

В воздушно-сухих условиях равновесным является частично дегидратированное состояние цеолита с повышенной концентрацией водных вакансий ( $n_- > n_+$ ), а состояние с  $n_- \approx n_+$ , т.е. с избыточными для данной температуры молекулами воды, следует рассматривать как метастабильное. В процессе установления равновесия кристалл—среда избыточные молекулы выходят из кристалла, приводя к понижению концентрации дефектов  $A_+$ . Соответственно, наблюдаемая кинетика частоты диффузионных прыжков молекул при экспозиции цеолита в воздушной среде (см. рис. 3) может быть непосредственно связана с постепенным уменьшением содержания дефектов междуузельного типа.

При контакте цеолита с конденсированной водной средой равновесным (по отношению к внешней среде) может стать некоторое сверхгидратированное состояние с  $n_+ > n_-$ . Подобные состояния, как и состояния, обогащенные вакансиями, по-видимому, также характерны для от-

крытых пористых систем и могут реализоваться в широких диапазонах термодинамических параметров за счет имплантации в кристалл молекул из внешней среды. Имплантируемые по мере достижения равновесия молекулы не только занимают вакансии  $A_-$ , но и образуют дополнительные дефекты  $A_+$ , что приводит к увеличению частоты молекулярных прыжков.

Предлагаемая интерпретация, естественно, не исключает возможность молекулярного обмена через вакантные позиции, однако предполагает, что при сопоставимых концентрациях дефектов в открытых системах (типа цеолитов) дефекты междоузельного типа могут играть существенную роль в механизме диффузии.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием ЯМР  $^1\text{H}$  изучена кинетика скорости молекулярного обмена между водно-катионными цепочками в соседних каналах цеолита натролита  $[\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Обнаружено, что характер изменения скорости диффузионных прыжков молекул  $\text{H}_2\text{O}$  со временем при постоянной температуре существенно зависит от внешней среды: в воздушной среде частота прыжков экспоненциально падает со временем, увеличиваясь в водной среде. Полученные результаты могут свидетельствовать о существенной роли междоузельных дефектов в механизме диффузионной подвижности молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в пористых системах.

Авторы глубоко признательны И.А. Белицкому за предоставленную коллекцию монокристаллов натролита.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ducros P.* // Bull. Soc. Fr. Miner. Crist. – 1960. – **LXXXIII**. – P. 85.
2. *Габуда С.П.* // Докл. АН СССР. – 1962. – **146**, № 4. – С. 840.
3. *Габуда С.П., Михайлов Г.М.* // Журн. структур. химии. – 1963. – **4**, № 3. – С. 446.
4. *Габуда С.П., Михайлов Г.М., Александров Н.С.* // Докл. АН СССР. – 1963. – **153**, № 6. – С. 1360.
5. *Габуда С.П., Михайлов Г.М., Лундин А.Г.* // Геохимия. – 1963. – **4**. – С. 463.
6. *Габуда С.П., Ивлева Л.В., Лундин А.Г.* // Журн. структур. химии. – 1970. – **11**, № 4. – С. 646.
7. *Габуда С.П., Белицкий И.А., Букин Г.В.* // Докл. АН СССР. – 1964. – **159**, № 5. – С. 1038.
8. *Габуда С.П., Михайлов Г.М., Александров К.С.* // Докл. АН СССР. – 1964. – **153**, № 6. – С. 1360.
9. *Белицкий И.А., Габуда С.П., Лундин А.Г.* // Докл. АН СССР. – 1967. – **172**, № 6. – С. 1318.
10. *Ивлева Л.В., Габуда С.П., Лундин А.Г.* // Журн. структур. химии. – 1969. – **10**, № 5. – С. 797.
11. *Кашкина Л.В., Габуда С.П.* // Журн. структур. химии. – 1972. – **13**, № 6. – С. 1016.
12. *Сатица А.В., Сергеев Н.А., Щербаков В.Н., Габуда С.П.* // Журн. структур. химии. – 1986. – **27**, № 4. – С. 183.
13. *Rake G.E.* // J. Chem. Phys. – 1948. – **16**. – P. 327.
14. *Габуда С.П., Лундин А.Г.* // ЖЭТФ. – 1968. – **55**. – С. 1066.
15. *Сергеев Н.А., Фалалеев О.В., Габуда С.П.* // ФТТ. – 1969. – **11**. – С. 2248.
16. *Габуда С.П., Ржавин А.Ф.* Ядерный магнитный резонанс в кристаллогидратах и гидратированных белках. – Новосибирск: Наука, 1978.
17. *Козлова С.Г., Сергеев Н.А., Бузник В.М.* // Журн. структур. химии. – 2016. – **57**, № 2. – С. 230 – 254.
18. *Afanassyev I.S., Moroz N.K., Belitsky I.A.* // J. Phys. Chem. B. – 2000. – **104**. – P. 6804.
19. *Moroz N.K., Kholopov E.V., Belitsky I.A., Fursenko B.A.* // Micropor. Mesopor. Mater. – 2001. – **42**. – P. 113.
20. *Gabuda S.P., Moroz N.K., Sabilinsky A.V.* // Abstr. IX AMPERE Summer School. – USSR, Novosibirsk, 1987. – P. 105.
21. *Сабылинский А.В., Мороз Н.К.* // Альтернативная энергетика и экология (АЭЭ). – 2007. – **49**, № 5. – С. 24.
22. *Сабылинский А.В., Мороз Н.К., Козлова С.Г., Габуда С.П.* // Альтернативная энергетика и экология (АЭЭ). – 2007. – **48**, № 4. – С. 103.
23. *Лундин А.Г., Зорин В.Е.* // УФН. – 2007. – **177**, № 10. – С. 1107.
24. *Белицкий И.А., Габуда С.П., Мороз Н.К.* // Докл. АН СССР. – 1987. – **292**, № 5. – С. 1232.
25. *Сатица А.В., Сергеев Н.А., Щербаков В.Н., Габуда С.П., Белицкий И.А.* // Журн. структур. химии. – 1986. – **27**, № 4. – С. 182.