

RELAKSACJA DEUTERONOWA W UKŁADZIE ARKOPAL 9 - D₂O

Grażyna Pasterna¹, Teobald Kupka², Władysław Węglarz³ i
Jerzy S. Blicharski³

1 - Instytut Fizyki ; 2 - Instytut Chemii, Uniwersytet
Śląski, Katowice; Instytut Fizyki, Uniwersytet Jagielloński,
Kraków

Arkopal 9 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(OCH}_2\text{CH}_2)_9\text{OH}$ tworzy w wodzie różne struktury ciekłokrystaliczne liotropowe w zależności od stężenia i temperatury.

W pracy przedstawiono deuteronowe widma MRJ (46 MHz) oraz wartości czasów relaksacji T_1 dla ciężkiej wody w anizotropowym układzie Arkopal 9 - D₂O. Pomiary wykonano dla próbek o stężeniu 42 i 47% Arkopalu 9 w ciężkiej wodzie w przedziale temperatur 19-30 °C przy pomocy spektrometru VARIAN VXR-300 NMR.

Anizotropowa reorientacja molekuł wody (D₂O) w roztworach Arkopalu 9 przejawia się w widmach ²H MRJ w postaci charakterystycznego rozszczepienia kwadrupolowego związanego z oddziaływaniem elektrycznego momentu kwadrupolowego jądra z gradientem pola elektrycznego. Obserwowane w widmach rozszczepienie można opisać następująco:

$$\Delta\nu = (3e^2qQ/4h) \langle (3\cos^2\Theta(t) - 1) + \eta\cos^2\Phi(t)\sin^2\Theta(t) \rangle ,$$

gdzie e^2qQ/h i η są odpowiednio stałą sprzężenia kwadrupolowego i parametrem asymetrii wyznaczonymi dla lodu [$(e^2qQ/4) = 214$ kHz i $\eta = 0.12$]. Kąty $\Theta(t)$ i $\Phi(t)$ opisują orientację osi układu molekularnego w stosunku do kierunku przyłożonego pola magnetycznego. Na rys. 1 przedstawiono widma deuteronowe wody dla próbek o stężeniu 42 i 47% Arkopalu 9 w różnych temperaturach. Dla próbki o stężeniu 42% poniżej 25°C zaobserwowano charakterystyczną strukturę widma typu "powder pattern", co wskazuje na anizotropową reorientację cząsteczek D₂O, spowodowaną jej powiązaniem mostkiem wodorowym z łańcuchem hydrofilowym HO-(OCH₂CH₂)₉. Ze wzrostem temperatury maleje wielkość rozszczepienia kwadrupolowego (Rys. 1, 4,5). W pobliżu temperatury 24°C następuje zmiana fazy ciekłokrystalicznej - nieznaczna zmiana temperatury powoduje wyraźną zmianę kształtu widma.

W porównaniu z innymi układami liotropowymi obserwuje się małą wartość rozszczepień kwadrupolowych dla D₂O w Arkopalu 9. Wskazuje to na mały stopień uporządkowania molekuł wody i dużą swobodę ich ruchu. Związane to jest również z dużą ruchliwością łańcuchów polieterowych, co potwierdzają nasze wcześniejsze obserwacje (widma ¹³C i ¹H MRJ, pomiar T_1).

Obliczone na podstawie relacji

$$\Delta\nu_Q = 3/4 (e^2qQ/h)S,$$

($\Delta\nu_Q$ - rozszczepienie kwadrupolowe) parametry porządku, $S = 1/2 \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle$, osiągają wartość od 0.0014 w 19 °C do 0.0013 w 25 °C.

Na Rys. 2 i 3 przedstawiono zależność czasów relaksacji T_1 od temperatury dla wybranych próbek (, - dla skrajnych i - środkowej linii widma). Zaobserwowano wzrost czasu relaksacji spin-sieć ze wzrostem temperatury. Oszacowane z zależności

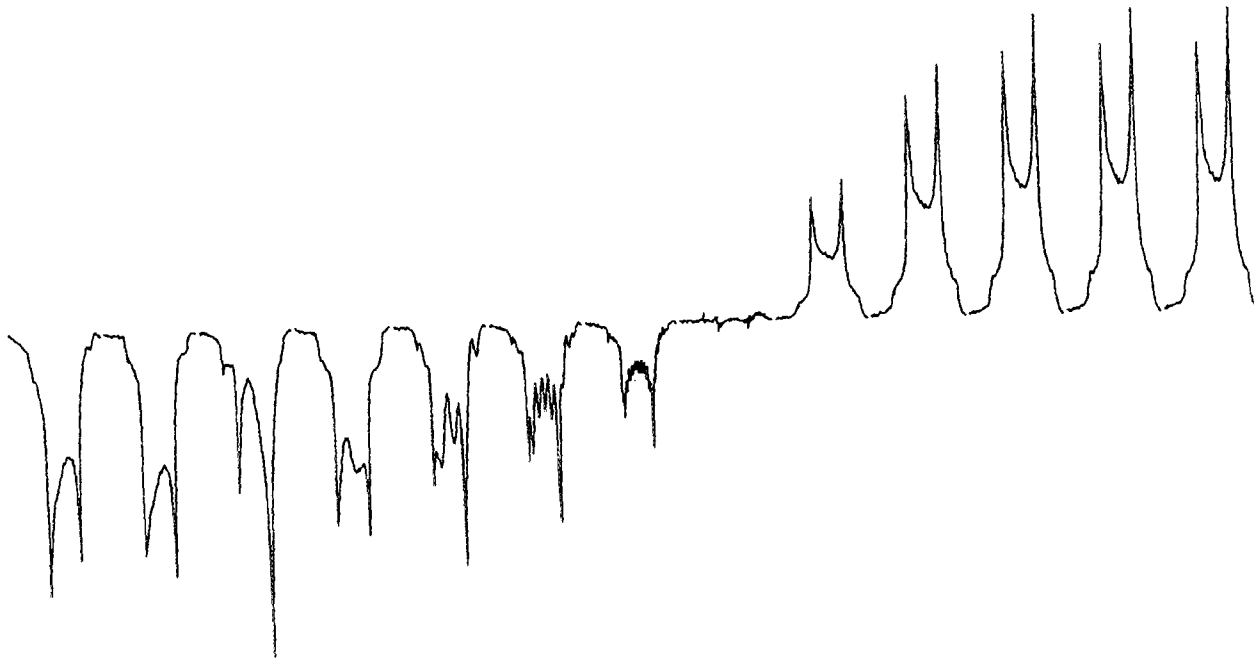
$$1/T_1 = 3/8 (1 + \eta^2) (e^2qQ/h)^2\tau_Q$$

czasy korelacji ruchów molekularnych, τ_Q , osiągają wartości $3 - 4 \cdot 10^{-10}$ s. Są one stosunkowo krótkie, co również wskazuje na dużą swobodę reorientacji molekuł D_2O w roztworach z Arkopalem 9. Zakładając arrheniusowską zależność czasów korelacji od temperatury, wyznaczono energię aktywacji ruchów molekularnych, która przyjmuje wartości 6.2 - 10.3 kcal/mol dla różnych składowych widma. Otrzymane wyniki potwierdzają wnioski przedstawione w naszych poprzednich pracach dotyczących układu Arkopal 9 - D_2O .

LITERATURA

1. K. R. Jeffrey, T. C. Wong, A. P. Tulloch, *Mol. Phys.*, **52**, 289 (1984).
2. H. W. Spiess, H. Sillescu, *J. Magn. Reson.*, **42**, 381 (1981).
3. J. S. Blicharski, W. Węglarz, R. Neubauer, A. Pasern, G. Pasterna, T. Kupka, Raport nr 1404/Pl, 137, IFJ Kraków 1989.
4. G. Pasterna, T. Kupka, W. Węglarz, J. S. Blicharski, Raport nr 1534/Pl, 288, IFJ Kraków 1991.

KOY



2,000
1000.0
0.982
370.0

46
-100
2.800
1

1,000
994

884.8
4
9500
84.0

4
3,000
878.1

94.8

Ryz. 1B. Pomiar T₁ 2H MRJ D₂O metoda IR
(42% Arkopal 9, temp=19 °C)

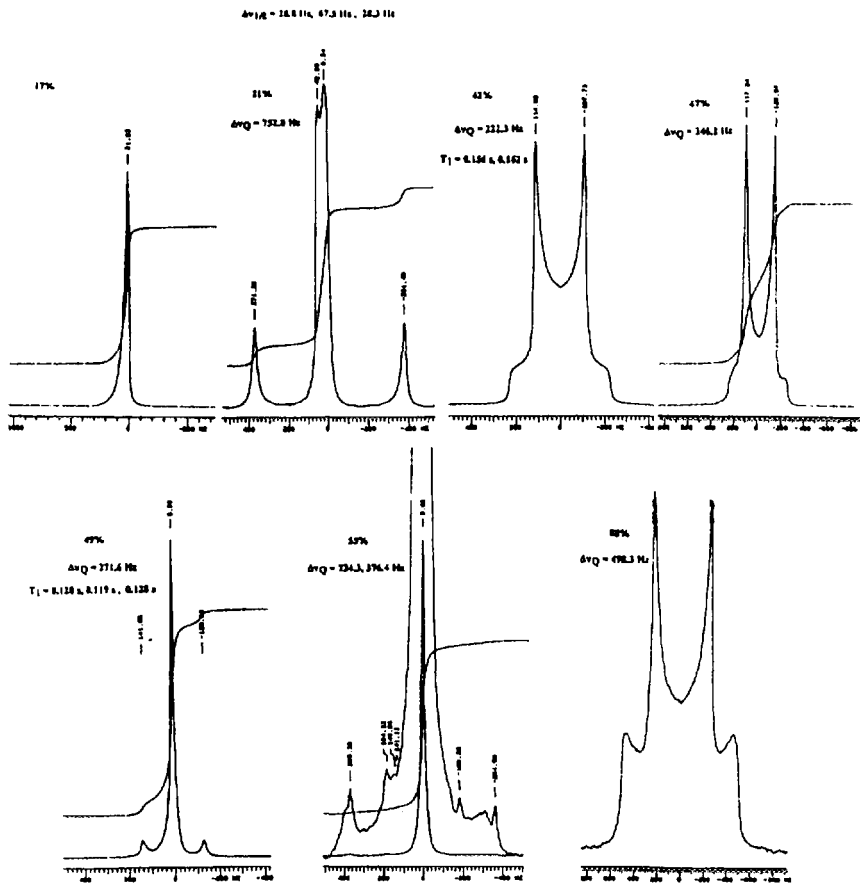
SP

18.0

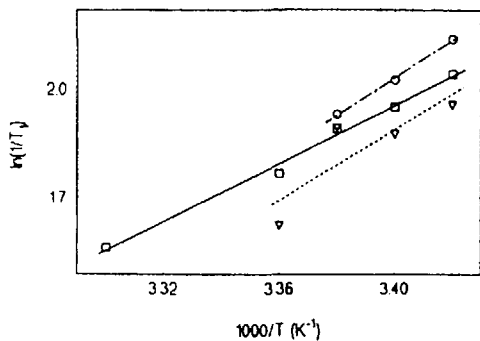
020

ARKOPAL-020
T1 081020
TEMP=19

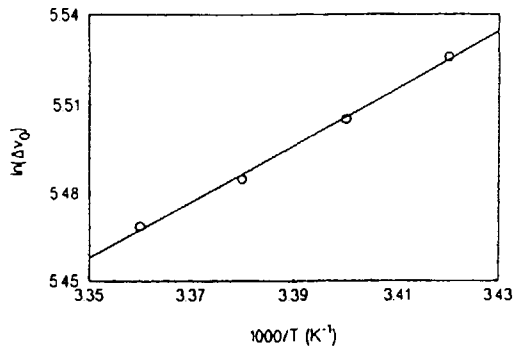
D
15-11-93
VAR 300



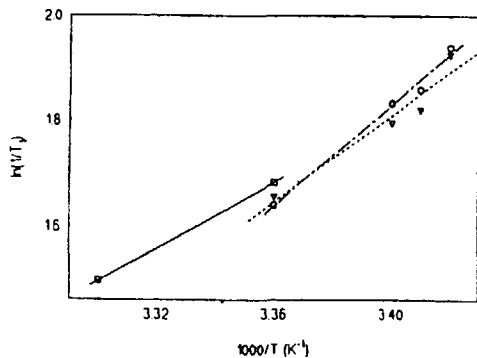
Rys. 1D. Wpływ stężenia Arkopal 9 na widma ^2H MRJ wody (układ Arkopal 9 - D_2O , temp=19.5 °C)



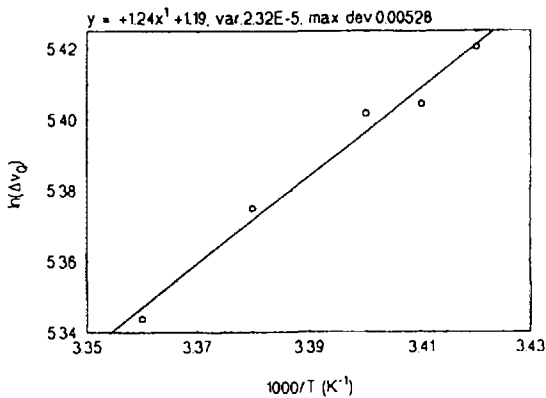
Rys 4. Zależność $\ln(V/T)$ od $1000/T$ dla 47% roztworu Arkopalu 9 w D_2O



Rys 5. Zależność $\ln(\Delta v_p)$ od $1000/T$ dla 47% roztworu Arkopalu 9 w D_2O



Rys 2. Zależność $\ln(V/T)$ od $1000/T$ dla 42% roztworu Arkopalu 9 w D_2O .



Rys 3. Zależność $\ln(\Delta v_p)$ od $1000/T$ dla 42% roztworu Arkopalu 9 w D_2O