

## СПЕКТРЫ ЯМР ДИФФУНДИРУЮЩИХ МОЛЕКУЛ ВОДЫ В КРИСТАЛЛАХ

Н. А. Сергеев, О. В. Фалалеев и С. П. Габуда

На основе тензорного подхода получено в общем виде решение задачи о влиянии диффузии молекул воды в кристаллогидратах на спектры ЯМР. Показано, что характер ориентационной зависимости дублетного расщепления определяется симметрией взаимного расположения позиций, занимаемых протон-протонным вектором в процессе диффузии. Значения главных компонент усредненного тензора локального поля определяются направлениями протон-протонных векторов в местах их локализации.

Рассмотрено влияние молекулярной диффузии на форму спектров ЯМР поликристаллов. Полученные результаты сравниваются с экспериментом.

Ранее было показано [1, 2], что наблюдаемые в ряде случаев температурные изменения спектров ЯМР в кристаллах объясняются влиянием молекулярной диффузии. При этом характер спектров ЯМР определяется совокупностью положений, которые молекула может занимать в процессе диффузии. Определение этих положений и относительной вероятности локализации в них диффундирующих молекул представляет существенный интерес для выяснения микроскопического механизма молекулярной диффузии.

В настоящей статье на основании тензорного подхода получено решение задачи о влиянии молекулярной диффузии на спектры ЯМР моно- и поликристаллов. Для простоты ограничимся рассмотрением молекул воды, представляющих собой изолированные системы двух магнитных ядер со спином  $I=1/2$ .

Гамильтониан такой системы в постоянном магнитном поле  $H$  запишем в следующем виде

$$\mathcal{H} = -(\gamma\hbar)(I'_k + I''_k)H_k - (\gamma\hbar)^2 I'_k D_{kl} I''_l, \quad (1)$$

где  $\gamma\hbar$  — произведение гиромагнитного отношения ядер на постоянную Планка; знак суммирования по дважды повторяющимся координатным индексам  $k, l$  опущен. Второй член гамильтониана, описывающий диполь-дипольное взаимодействие ядер, представлен с помощью тензора второго ранга

$$D_{kl} = R^{-3}(3r_k r_l - \delta_{kl}), \quad (2)$$

называемого тензором диполь-дипольного взаимодействия, компоненты которого определяются длиной  $R$  и направляющими косинусами  $r_x, r_y, r_z$  междядерного вектора  $\mathbf{R}$  в выбранной системе координат;  $\delta_{kl}$  — символ Кронекера. Отметим, что тензор  $D_{kl}$  является аксиально-симметричным со шпуром, равным нулю; направление главной оси тензора совпадает с направлением вектора  $\mathbf{R}$ , главные компоненты равны:  $R^{-3}, R^{-3}, -2R^{-3}$ .

Следуя Пейку [3], но исходя из гамильтониана, записанного в форме (1), можно показать, что спектр ЯМР такой системы представляет собой дублет с расщеплением

$$\Delta H = W D_{zz}, \quad (3)$$

где  $W = \frac{3}{2} \gamma \hbar$ . Эта формула справедлива в системе координат, в которой вектор  $H$  параллелен оси  $Z$ . Однако, преобразуя компоненту  $D_{zz}$  тензора диполь-дипольного взаимодействия [4], можно получить выражение для ориентационной зависимости дублетного расщепления  $\Delta H$  в общем случае, когда направление магнитного поля произвольно и задано направляющим косинусами  $h_x, h_y, h_z$

$$\Delta H = W h_k D_{kl} h_l. \quad (4)$$

Каждому  $i$ -му положению молекулы воды в кристалле (за исключением молекул, связанных трансляцией или инверсией) соответствует свой тензор  $D_{kl}^i$ ,<sup>1</sup> причем тензоры, соответствующие структурно-эквивалентным молекулам, переводятся друг в друга преобразованием симметрии.

В процессе диффузии, когда молекула воды последовательно занимает  $m$  допустимых мест локализации (каждое с вероятностью  $p_i$ ) в течение времени, много меньшего, чем время спин-спиновой релаксации, и временем перескоков можно пренебречь, локальные поля на протонах усредняются по всем  $m$  положениям. Это приводит к замене нескольких дублетов в спектре ЯМР на один с расщеплением

$$\Delta H = W h_k \bar{D}_{kl} h_l, \quad (5)$$

где

$$\bar{D}_{kl} = \sum_{i=1}^m p_i D_{kl}^i \quad (6)$$

усредненный тензор второго ранга, а весовые множители удовлетворяют условию  $\sum_{i=1}^m p_i = 1$ .

Строго говоря, тензоры  $D_{kl}^i$  предварительно должны быть усреднены по колебательному движению молекул, как показано в [2]. Тензор  $\bar{D}_{kl}$  должен отражать симметрию взаимного расположения фиксированных позиций последовательно занимаемых протон-протонным вектором при диффузии, что налагает на него определенные ограничения.

Если фиксированные положения протон-протонного вектора связаны элементами симметрии одной из низших сингоний (триклинной, моноклинной, ромбической), тензор  $\bar{D}_{kl}$  является трехосным и в системе главных осей тензора ориентационная зависимость дублетного расщепления имеет вид

$$\Delta H = -\frac{1}{2} W [(\bar{D}_{yy} - \bar{D}_{xx}) \sin^2 \theta \cos 2\varphi + \bar{D}_{zz} (3 \cos^2 \theta - 1)], \quad (7)$$

где  $\theta, \varphi$  — сферические координаты  $h$ . Тензор  $\bar{D}_{kl}$  — аксиально-симметричен, если симметрия соответствует средней сингонии (тригональной, тетрагональной, гексагональной). При этом  $\bar{D}_{xx} = \bar{D}_{yy}$  и, согласно (7),

$$\Delta H = \frac{1}{2} W \bar{D}_{zz} (3 \cos^2 \theta - 1). \quad (8)$$

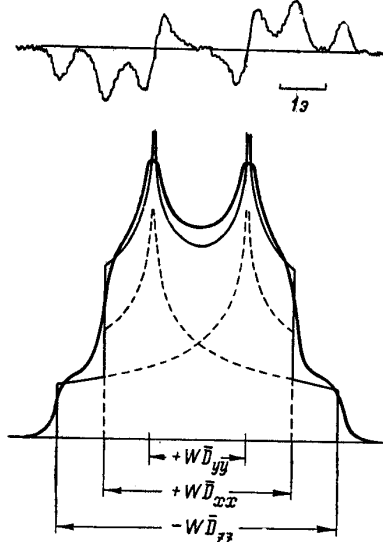
<sup>1</sup> Компоненты тензора  $D_{kl}$ , определяемые взаимным расположением протонов (2), могут быть выражены, с другой стороны, через дублетные расщепления  $\Delta H$ , измеренные экспериментально. На основе решения системы уравнений вида (4) для шести определенных ориентаций вектора  $H$  получим

$$D_{kl} = \frac{1}{W} \left[ \Delta H_{kl} - \frac{1}{2} (\Delta H_{kk} + \Delta H_{ll}) (1 - \delta_{kl}) \right],$$

где  $\Delta H_{kk}$  — величина расщепления при направлении  $H$  вдоль координатной оси  $k$ ;  $\Delta H_{kl}$  — величина  $\Delta H$ , соответствующая вектору  $H$ , лежащему в плоскости  $k, l$ , под одинаковыми углами к осям  $k, l$ . Необходимо только иметь в виду, что при различных ориентациях величина  $\Delta H$  может иметь разные знаки.

В случае кубической системы тензор вырождается в нуль, что приводит к одиночной линии в спектре ЯМР для любой ориентации магнитного поля.

Отметим, что использованный подход удобно применять во всех тех случаях, когда необходимо производить усреднение локального поля, в частности при рассмотрении процесса реориентации молекул в кристаллах. Нетрудно видеть, что формула (7) совпадает с формулой, предложенной в работе [6] для реориентации вокруг оси второго порядка и формула (8) — с формулой Гувоского и Пейка [6] для случая оси  $n$  порядка ( $n > 2$ ).



Спектр ЯМР поликристаллического дodeцигидрата  $\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Вверху — производная линии поглощения при  $20^\circ\text{C}$  (амплитуда модуляции  $0.1^\circ$ ); внизу — экспериментальная кривая поглощения (жирная линия) и теоретически рассчитанная кривая (тонкие линии), представляющая собой сумму двух кривых (штриховых), соответствующих формуле (9).

Во многих случаях занимаемые в процессе диффузии положения протон-протонных векторов связаны всеми элементами симметрии кристалла. Однако, вообще говоря, возможны ситуации, когда такая взаимосвязь отсутствует, если, например, между некоторыми положениями, связанными элементами симметрии, имеется очень высокий потенциальный барьер. Таким образом, экспериментальное определение характера угловой зависимости  $\Delta H$  существенно для выяснения путей, по которым идет диффузия. С другой стороны, опытные значения коэффициентов  $D_{zz}$  и  $(D_{yy} - D_{xx})$  также несут важную информацию о расположении молекул в их местах локализации, равно как и об амплитуде колебательного движения.

Полученные формулы (5), (7), (8) позволяют провести расчет формы спектра ЯМР поликристаллического образца при наличии молекулярной диффузии на основе использования формулы Бломбергера и Роуанда [7]. Согласно этой формуле, если ориентационная зависимость положения спектральной

линии (в шкале  $H$ ) описывается тензором второго ранга, как это имеет место в рассматриваемом случае, с главными компонентами  $D_{zz} \leq D_{yy}$ ,  $D_{yy} \leq D_{xx}$ , то контур линии поглощения порошка без учета ширины индивидуальной компоненты ( $\delta$ -функции) имеет вид

$$g(H_c) = \begin{cases} 0 & \text{при } H_c \leq \frac{1}{2} W D_{zz}; \\ (\Delta_{xc} \Delta_{yz})^{-1/2} K \left[ \left( \frac{\Delta_{xy} \Delta_{cz}}{\Delta_{xc} \Delta_{yz}} \right)^{1/2} \right] & \text{при } \frac{1}{2} W D_{zz} \leq H_c \leq \frac{1}{2} W D_{yy}; \\ (\Delta_{cz} \Delta_{xy})^{-1/2} K \left[ \left( \frac{\Delta_{xc} \Delta_{yz}}{\Delta_{cz} \Delta_{xy}} \right)^{1/2} \right] & \text{при } \frac{1}{2} W D_{yy} \leq H_c \leq \frac{1}{2} W D_{xx}; \\ 0 & \text{при } H_c \geq \frac{1}{2} W D_{xx}, \end{cases} \quad (9)$$

где  $H_c = H - H_0$ ,  $\Delta_{kc} = \frac{1}{2} W \bar{D}_{kk} - H_c$ ;  $\Delta_{kl} = \frac{1}{2} W (\bar{D}_{kk} - \bar{D}_{ll})$ ;  $K[\dots]$  — полный эллиптический интеграл.

В качестве иллюстрации применения полученных результатов приведем анализ спектра ЯМР поликристаллического дodeцигидрата  $\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

$7\text{H}_2\text{O}$  (см. рисунок). Как видно, наблюдается сложный спектр, интерпретация особенностей которого на первый взгляд затруднительна. Между тем в работе [2] показано, что в десмине имеет место диффузия молекул воды по положениям, связанным элементами симметрии ромбической системы, и тензор  $\bar{D}_{kl}$ , следовательно, должен быть трехосным. При использовании значения найденных в [2] компонент тензора была рассчитана форма спектра поликристаллического десмина. Как видно из рисунка, наблюдается хорошее согласие между экспериментальной кривой поглощения и теоретической кривой, рассчитанной с помощью формулы (9).

В заключение выражаем благодарность А. Г. Лундину за интерес к работе и полезные обсуждения.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] А. Г. Лундин, С. П. Габуда. ФТТ, *10*, 2516, 1968.
- [2] С. П. Габуда, А. Г. Лундин. ЖЭТФ, *55*, 1066, 1968.
- [3] G. E. Rake. J. Chem. Phys., *16*, 327, 1948.
- [4] О. В. Фалалеев, Л. Г. Фалалеева, А. Г. Лундин. Кристаллография, *14*, 59, 1969.
- [5] А. Г. Лундин, С. П. Габуда. ДАН СССР, *178*, 641, 1968.
- [6] H. S. Gutowsky, G. E. Rake. J. Chem. Phys., *18*, 162, 1950.
- [7] N. Bloembergen, T. J. Rowland. Acta met., *1*, 731, 1953; Phys. Rev., *97*, 1679, 1955.

Институт физики СО АН СССР  
Красноярск

Поступило в Редакцию  
14 апреля 1969 г.