

УДК 539.2+194

Н. А. СЕРГЕЕВ, Е. М. КИПЕРМАН, А. М. ВАХРАМЕЕВ,  
М. Л. АФАНАСЬЕВИССЛЕДОВАНИЕ МЕДЛЕННЫХ ДВИЖЕНИЙ  
МОЛЕКУЛ ВОДЫ В  $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   
ПО ФОРМЕ ЛИНИИ ЯМР

Экспериментально исследованы температурные зависимости формы линии ЯМР  $^1\text{H}$  в монокристалле  $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Наблюдаемые изменения в форме линии ЯМР объясняются диффузионным движением молекул воды по регулярным положениям. Из сравнения теоретически рассчитанных спектров с экспериментальными определена температурная зависимость корреляционной частоты, описывающей диффузионный процесс.

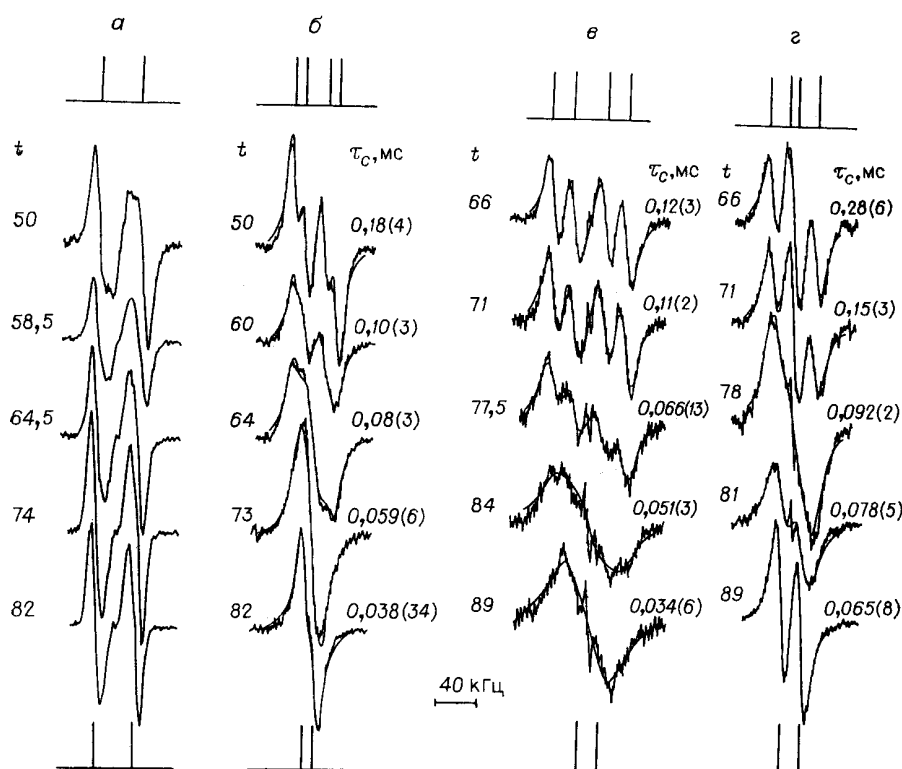
Исследования молекул воды в кристаллогидратах методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в основном ограничиваются двумя температурными областями [1]. В низкотемпературной области, когда корреляционная частота молекулярного движения  $\nu_c \ll 10^4$  Гц, спектры ЯМР интерпретируются на основе формулы Пейка [2] в рамках модели «жесткого» расположения молекул воды в кристаллах. Анализ высокотемпературных спектров ( $\nu_c \gg 10^4$  Гц) дает полезную информацию о пути миграции молекул воды в кристаллической решетке [1, 3]. Однако, как правило, высокотемпературные спектры ЯМР допускают неоднозначную интерпретацию, поскольку наблюдаемые в этой области дублетные расщепления, усредненные движением, могут быть объяснены на основе совершенно различных моделей молекулярной подвижности: вращение молекулы воды вокруг оси второго порядка и прецессии этой оси вокруг некоторого фиксированного направления в кристалле [4], анизотропное вращательное движение молекул воды [5, 6], диффузия молекул воды по регулярным положениям [4, 7] и т. д. Область медленных молекулярных движений ( $\nu_c \sim 10^4$  Гц) исследована недостаточно, хотя известно, что именно «переходная» область более всего чувствительна к деталям молекулярной подвижности [8—11]. В настоящей работе приводятся экспериментальные и теоретические результаты исследования медленных движений молекул воды в  $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  является примером кристаллогидрата с наиболее короткими водородными связями [12]. Пространственная группа  $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  —  $I\bar{4}c2$  ( $a = 7,990$ ,  $c = 10,688$  Å,  $Z = 4$ ). Четыре молекулы воды, тетраэдрически координируя атомы бериллия, связаны с ионами  $\text{SO}_4^{2-}$  сильными водородными связями с расстояниями  $\text{H} \dots \text{O}$ , равными 1,656 и 1,719 Å [12]. В элементарной ячейке все 16 протон-протонных ( $p$ - $p$ ) векторов молекул воды расположены в плоскости перпендикулярной кристаллографической оси  $c$  [12, 13]. По данным дейтеронного магнитного резонанса, при комнатной температуре отсутствует заторможенное вращение молекул воды вокруг собственных осей второго порядка [14].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы  $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  выращивали из насыщенного водного раствора. Определение кристаллографических направлений осуществляли с помощью рентгеновского дифрактометра. Точность установки заданной ориентации монокристалла не хуже  $1^\circ$ . Спектры ЯМР регистрировали на модифицированном спектрометре РЯ-2301 в интервале температур от  $-80^\circ$  до  $+100^\circ\text{C}$ . Для уменьшения времени спин-решеточной релаксации образцы облучались дозой  $\sim 10\text{Mrad}$  на  $\gamma$ -установке «Исследователь». Спектры ЯМР исследовали при вращении кристалла вокруг трех взаимноперпендикулярных осей  $x, y, z$ , при этом ось  $z$  выбиралась параллельно кристаллографической оси  $c$ , ось  $x$  лежала в плоскости  $(001)$  и составляла угол  $45^\circ$  с кристаллографической осью  $a$ . В силу симметрии кристалла вращения вокруг осей  $x$  и  $y$  дают эквивалентные спектры ЯМР.

При комнатной температуре зависимости дублетных расщеплений спектров ЯМР от ориентации кристалла в магнитном поле хорошо совпадают с результатами, полученными ранее Петржаком [13]. Однако в отличие от результатов работы [13] нами не обнаружено изменений в спектрах ЯМР в диапазоне температур от  $-80^\circ$  до  $+60^\circ\text{C}$ . Наблюдаемое в [13] увеличение дублетных расщеплений при понижении температуры, по-видимому, связано с эффектами насыщения спектров ЯМР. Выше  $\sim +60^\circ\text{C}$  происходит сужение спектров ЯМР, при этом положение «переходной» области на шкале температур существенно зависит от ориентации кристалла в магнитном поле (рисунок). Выше  $+100^\circ\text{C}$  кристалл обезвоживался, теряя монокристалличность. Как видно из рис. а, дублетное расщепление спектра ЯМР при  $H_0 \parallel c$  не зависит от температуры. С повышением температуры происходит только сужение ширины индивидуальных компонент.



Экспериментальные и теоретические (плавные линии) спектры ЯМР  $^1\text{H}$  в  $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . а —  $H_0 \parallel z$ , б —  $H_0 \perp x, z = 45^\circ$ , в —  $H_0 \parallel x$ , г —  $H_0 \perp z, z = 45^\circ$

Вверху и внизу показаны спектры, соответствующие жесткой решетке и случаю быстрых движений молекул воды по регулярным положениям, без учета межмолекулярных взаимодействий

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Интерпретацию экспериментальных результатов будем проводить в рамках диффузионного механизма подвижности молекул воды по регулярным положениям кристаллической решетки [1,7]. При этом будем предполагать, что молекула воды мгновенно прыгает из одного равновесного положения в другое, а между прыжками остается неподвижной. Для простоты рассмотрим ситуацию, когда спектр ЯМР состоит из двух дублетов (см. рис. б, в, з).

Уравнение движения для спиновой матрицы плотности  $\rho^k$ , описывающей состояние двухспиновой системы, локализованной в начальный момент времени в  $k$ -м равновесном положении ( $k = 1, 2$ ), имеет вид [15—18]

$$d\rho^k/dt = i[\rho^k, \mathcal{H}^k/\hbar] + (d\rho^k/dt)_{\text{дв}} + (\partial\rho^k/\partial t)_{\text{рел}}, \quad (1)$$

где  $\mathcal{H}^k = \mathcal{H}_3^k + \mathcal{H}_d^k + \mathcal{H}_{\text{п.ч.}}^k$ ,  $\mathcal{H}_3^k = \gamma\hbar H_0 (I_{z1}^k + I_{z2}^k)$  — зеемановский гамильтониан,  $\mathcal{H}_{\text{п.ч.}}^k = \gamma\hbar H_1 [(I_{x1}^k + I_{x2}^k) \cos \omega t + (I_{y1}^k + I_{y2}^k) \sin \omega t]$  — гамильтониан, описывающий взаимодействие магнитных моментов протонов молекулы воды с радиочастотным полем  $H_1$ ,  $\gamma$  — гиромагнитное отношение протонов,  $\hbar$  — постоянная Планка,  $I_{n1}^k, I_{n2}^k$  — проекции спинов первого и второго протонов молекулы воды на ось  $n$  ( $n = x, y, z$ );

$$\mathcal{H}_d^k = \gamma^2 \hbar^2 R^{-3} (1 - 3 \cos^2 \theta_k) \left[ I_{1z}^k I_{2z}^k - \frac{1}{4} (I_{+1}^k I_{-2}^k + I_{-1}^k I_{+2}^k) \right] \quad (2)$$

— гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия между магнитными моментами протонов молекулы воды,  $R$  — расстояние между протонами,  $\theta_k$  — угол между  $p$ - $p$  вектором в  $k$ -м равновесном положении молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и направлением внешнего магнитного поля  $H_0$ .

В (1)  $(\partial\rho^k/\partial t)_{\text{рел}}$  описывает спиновую релаксацию недиагональных элементов спиновой матрицы плотности, обусловленную диполь-дипольными взаимодействиями между протонами различных молекул воды (межмолекулярное взаимодействие). Для простоты выберем этот член в виде

$$(\partial\rho^k/\partial t)_{\text{рел}} = -\rho^k/T_2, \quad (3)$$

где  $T_2$  — параметр, описывающий спиновую релаксацию.

Член  $(d\rho^k/dt)_{\text{дв}}$  в (1) описывает изменение матрицы плотности в результате движения молекулы воды. Для модели диффузионной подвижности молекул воды по регулярным положениям в кристалле этот член имеет вид

$$(d\rho^k/dt)_{\text{дв}} = (\rho^l - \rho^k)/\tau_c, \quad l \neq k, \quad (4)$$

где  $l, k = 1, 2$ ,  $\tau_c$  — время корреляции, определяющее среднее время жизни молекул воды в равновесном положении.

Во вращающейся с частотой  $\omega$  системе координат уравнение движения для матрицы плотности  $\rho^k$  после несложных преобразований принимает вид

$$\left( \frac{d\rho^k}{dt} \right)_{ij} = i\rho_{ij}^k \left( \omega_{ij}^k + \Delta - \frac{1}{T_2} \right) + \frac{\rho_{ij}^l - \rho_{ij}^k}{\tau_c} + iK (I_{x1}^k + I_{x2}^k), \quad (5)$$

где  $i, j = 1, 2, 3$ ,  $K$  — константа пропорциональная  $H_1$ ,  $\Delta = \omega - \omega_0$ ,  $\omega_0 = \gamma H_0$ ,  $\omega_{ij}^k = (E_i^k - E_j^k)/\hbar$ ,  $E_i^k, E_j^k$  — собственные значения гамильтониана диполь-дипольного взаимодействия  $\mathcal{H}_d^k$  [2]

$$\begin{aligned} E_1^k &= \frac{1}{4} \gamma^2 \hbar^2 R^{-3} (1 - 3 \cos^2 \theta_k), \\ E_2^k &= -\frac{1}{2} \gamma^2 \hbar^2 R^{-3} (1 - 3 \cos^2 \theta_k), \\ E_3^k &= \frac{1}{4} \gamma^2 \hbar^2 R^{-3} (1 - 3 \cos^2 \theta_k). \end{aligned} \quad (6)$$

Спектр ЯМР пропорционален мнимой части среднего значения намагниченности, перпендикулярной  $H_0$

$$I(\Delta) \sim \text{ImSp} [\rho^1 (I_{x1}^1 + I_{x2}^1) + \rho^2 (I_{x1}^2 + I_{x2}^2)] = \text{Im} (\rho_{12}^1 + \rho_{23}^1 + \rho_{12}^2 + \rho_{23}^2). \quad (7)$$

При выполнении условий медленного прохождения спектра ЯМР матричные элементы  $\rho_{ij}^1$  и  $\rho_{ij}^2$  находим, полагая равной нулю левую часть выражения (5). Тогда система уравнений для  $\rho_{ij}^1$  и  $\rho_{ij}^2$  имеет вид

$$\left. \begin{aligned} i\rho_{12}^1 (\omega_1 + \Delta) + \frac{\rho_{12}^2 - \rho_{12}^1}{\tau_c} - \frac{\rho_{12}^1}{T_2} &= -iK \\ i\rho_{12}^2 (\omega_2 + \Delta) + \frac{\rho_{12}^1 - \rho_{12}^2}{\tau_c} - \frac{\rho_{12}^2}{T_2} &= -iK \end{aligned} \right\}, \quad (8)$$

$$\left. \begin{aligned} i\rho_{23}^1 (-\omega_1 + \Delta) + \frac{\rho_{23}^2 - \rho_{23}^1}{\tau_c} - \frac{\rho_{23}^1}{T_2} &= -iK \\ i\rho_{23}^2 (-\omega_2 + \Delta) + \frac{\rho_{23}^1 - \rho_{23}^2}{\tau_c} - \frac{\rho_{23}^2}{T_2} &= -iK \end{aligned} \right\}, \quad (9)$$

где

$$\begin{aligned} \omega_1 &= 3/4\gamma^2\hbar R^{-3}(1-3\cos^2\theta_1), \\ \omega_2 &= 3/4\gamma^2\hbar R^{-3}(1-3\cos^2\theta_2). \end{aligned} \quad (10)$$

Решая системы уравнений (8) и (9) и подставляя значения для  $\rho_{12}^1$ ,  $\rho_{23}^1$ ,  $\rho_{12}^2$ ,  $\rho_{23}^2$  в (7), получим

$$I(\Delta) = A[f(\Delta) + f(-\Delta)], \quad (11)$$

где

$$f(\Delta) = \frac{\frac{(\omega_1 - \omega_2)^2}{\tau_c} + \frac{(\omega_1 - \omega_2)^2 + 2(\omega_1 + \Delta)(\omega_2 + \Delta)}{T_2} + \frac{2}{T_2} \left( \frac{2}{\tau_c} + \frac{1}{T_2} \right)^2}{\left[ (\omega_1 + \Delta)(\omega_2 + \Delta) - \frac{1}{T_2} \left( \frac{2}{\tau_c} + \frac{1}{T_2} \right) \right]^2 + \left( \frac{1}{\tau_c} + \frac{1}{T_2} \right)^2 (\omega_1 + \omega_2 + 2\Delta)^2} \quad (12)$$

и  $A$  — константа.

Выражения (11) и (12) использовались при анализе экспериментальных спектров, представленных на рисунке. Сравнение теории с экспериментом проводилось методом наименьших квадратов на ЭВМ М-4030. При этом в результате минимизации определялись следующие параметры спектра ЯМР:  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $T_2$ ,  $\tau_c$ . Полученные теоретические спектры ЯМР, а также значения  $\tau_c$  приведены на рис. б, в, г. Из сравнения теории с экспериментом следует, что модель диффузионной подвижности молекул воды в  $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  по регулярным положениям в решетке правильно отражает наблюдаемые температурные изменения в спектрах ЯМР.

Найденные значения  $\tau_c$  удовлетворительно описываются законом Аррениуса

$$\tau_c = \tau_0 \exp(U/kT)$$

с параметрами:  $\tau_0 = (10^{-12} - 10^{-13})$  с,  $U = 11,3 \pm 0,2$  ккал/моль. Наблюдаемый разброс в значениях  $\tau_0$ , по-видимому, связан с недостаточно хорошим отношением сигнала к шуму экспериментальных спектров ЯМР. Другой возможной причиной, обуславливающей ошибки в определении  $\tau_0$ , является приближенный характер учета в нашем теоретическом описании межмолекулярного взаимодействия.

В заключение отметим, что экспериментальные данные настоящей работы не позволяют однозначно ответить на вопрос о том, идет ли диффузия молекул воды по всему кристаллу или в пределах одного водного тетраэдра, окружающего атом бериллия. Отличие этих двух возможных механизмов диффузии будет проявляться только в различии межмолекулярных вкладов в форму линии ЯМР, корректное определение которых в данном случае затруднено.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Габуда С. П., Лундин А. Г. ЖЭТФ, 1968, 55, 1066.
2. Раке G. E. J. Chem. Phys., 1948, 16, 327.
3. Сергеев Н. А., Фалалеев О. В., Габуда С. П. ФТТ, 1969, 11, 2248.
4. Jano S. J. Phys. Soc. Japan, 1959, 14, 942.
5. Ducros P. C. R., Paris, 1960, 250, 322.
6. Раге X. C. R., Paris, 1962, 254, 1617.
7. Лундин А. Г., Габуда С. П. ФТТ, 1968, 10, 2516.
8. Корст Н. Н., Анциферова Л. И. Успехи физ. наук, 1978, 126, 67.
9. Вахрамеев А. М., Сергеев Н. А. Ж. структ. химии, 1978, 19, 640.
10. Зобов В. Е. В сб.: Радиоспектроскопия твердого тела. Красноярск, ИФ СО АН СССР, 1974, вып. 1, с. 22.
11. Сергеев Н. А., Вахрамеев А. М., Киперман Е. М., Афанасьев М. Л. Всесоюзный симпозиум по магнитному резонансу. Пермь, ПГУ — МФТИ, 1979, 52.
12. Sikka S. K., Chidambaram R. Acta crystallogr., 1969, 25B, 310.
13. Pietrzak J. Acta Phys. Polonica, 1965, 28, 217.
14. Berglund Bo, Tegenfeldt J. J. Molec. Struct., 1977, 39, 207.
15. Johnson C. S. Mol. Phys., 1967, 12, 25.
16. Alexander S. J. Chem. Phys., 1962, 37, 967.
17. Kaplan I. J. J. Chem. Phys., 1958, 29, 462.
18. Johnson C. S. J. Chem. Phys., 1964, 41, 3277.

*Институт физики  
им. Л. В. Киренского  
СО АН СССР*

*Статья поступила  
4 января 1980 г.*