

ISSN 0136-7463

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ
СТРУКТУРНОЙ
ХИМИИ

(Отдельный оттиск)

1982

Том 23

№ 4

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

Н. А. СЕРГЕЕВ

ВЛИЯНИЕ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ ВОДЫ В КРИСТАЛЛАХ
НА СПЕКТРЫ ЯМР

Рассмотрен вопрос о влиянии колебаний молекул воды на спектры ЯМР в кристаллогидратах. Проведено усреднение тензора диполь-дипольного взаимодействия в предположении, что колебания молекулы воды в кристаллической решетке можно рассматривать как колебания абсолютно жесткого твердого тела. Полученные выражения анализируются для конкретных моделей колебаний молекулы воды: колебания вокруг осей инерции молекулы, колебания вокруг оси, перпендикулярной межъядерному вектору, изотропные колебания.

Спектр ядерного магнитного резонанса (ЯМР) неподвижной молекулы воды в кристаллогидратах представляет собой хорошо известный дублет [1]. Зависимость дублетного расщепления от ориентации вектора постоянного магнитного поля H_0 в жестко связанной с кристаллом лабораторной системе координат описывается выражением [2]

$$\Delta H = \frac{3}{2} \gamma \hbar \sum_{k,l} h_k D_{kl} h_l, \quad (1)$$

где γ — гиромагнитное отношение протона; \hbar — постоянная Планка; k, l — координатные индексы, принимающие независимо значения X, Y, Z ; h_k, h_l — направляющие косинусы H_0 соответственно на координатные оси k и l ;

$$D_{kl} = R_0^{-3} (3r_{0k}r_{0l} - \delta_{kl}) \quad (2)$$

— тензор диполь-дипольного взаимодействия, компоненты которого определяются длиной R_0 и направляющими косинусами r_{0X}, r_{0Y}, r_{0Z} межъядерного вектора R_0 ; δ_{kl} — символ Кронекера. Тензор D_{kl} является аксиально симметричным со следом, равным нулю ($D_{XX} + D_{YY} + D_{ZZ} = 0$).

При наличии внутренней подвижности молекул воды в кристалле с частотой, превышающей величину $\sim 10^4$ Гц, спектр ЯМР также представляет собой дублет с расщеплением [2—4]

$$\overline{\Delta H} = \frac{3}{2} \gamma \hbar \sum_{k,l} h_k \overline{D}_{kl} h_l, \quad (3)$$

где \overline{D}_{kl} — усредненный по траектории движения молекулы воды тензор диполь-дипольного взаимодействия. Тензор \overline{D}_{kl} в общем случае не является аксиально симметричным и зависит от симметрии положений, занимаемых молекулой воды в процессе движения [2]. Усреднение D_{kl} по реориентационному и диффузионному движению молекул воды в кристаллах проведено в [2]. Усреднение тензора диполь-дипольного взаимодействия по колебательному движению молекул воды ранее не проводилось.

Предположим, что в процессе колебаний молекула воды незначительно отклоняется от своего равновесного положения R_0 . Раскладывая \overline{D}_{kl} в ряд Тейлора относительно R_0 и оставляя только члены, пропорциональные \overline{d}_k и $\overline{d}_k \overline{d}_l$, где \overline{d} — вектор смещения межъядерного вектора, получим

$$\overline{D}_{kl} = D_{kl}^{(0)} + \sum_m \frac{\partial D_{kl}}{\partial R_m} \Big|_{R_0} \overline{d}_m + \frac{1}{2} \sum_{m,n} \frac{\partial^2 D_{kl}}{\partial R_m \partial R_n} \Big|_{R_0} \overline{d}_m \overline{d}_n + \dots, \quad (4a)$$

$$\begin{aligned} \text{где } \left. \frac{\partial D_{kl}}{\partial R_m} \right|_{R_0} &= 3R_0^{-5} (R_{0k}\delta_{lm} + R_{0l}\delta_{km} + R_{0m}\delta_{kl}) - 15R_0^{-7} R_{0k}R_{0l}R_{0m}, \quad (4б) \\ \left. \frac{\partial^2 D_{kl}}{\partial R_m \partial R_n} \right|_{R_0} &= 15R_0^{-7} (R_{0k}R_{0l}\delta_{mn} + R_{0k}R_{0m}\delta_{ln} + R_{0k}R_{0n}\delta_{lm} + R_{0l}R_{0m}\delta_{kn} + \\ &+ R_{0l}R_{0n}\delta_{km} + R_{0m}R_{0n}\delta_{kl}) + 3R_0^{-5} (\delta_{kl}\delta_{mn} + \delta_{km}\delta_{ln} + \delta_{kn}\delta_{lm}) - \\ &- 105R_0^{-9} R_{0k}R_{0l}R_{0m}R_{0n}), \quad (4в) \\ &(m, n = X, Y, Z). \end{aligned}$$

Выражения (4) позволяют анализировать влияние на спектры ЯМР колебаний произвольного вида. Строгое вычисление величин \bar{d}_m , $\bar{d}_m \bar{d}_n$ требует предварительного знания фонового спектра всего кристалла [5]. В общем случае решение этой задачи упирается в серьезные математические трудности, в связи с чем вычисления \bar{d}_m и $\bar{d}_m \bar{d}_n$ приходится проводить на основе упрощенных, но разумных моделей колебаний [6—8]. В твердых телах колебания молекулы воды можно разделить на внутримолекулярные и либрационные колебания. Внутримолекулярные колебания определяются в основном сильными внутримолекулярными силами, задающими равновесную конфигурацию изолированной молекулы воды, и, по-видимому, слабо зависят от типа кристаллогидрата. Либрационные колебания определяются главным образом характером связи молекулы воды с окружающими ее атомами. Ввиду значительной разницы частот колебаний первого и второго вида их в хорошем приближении можно считать независимыми. Вопрос о влиянии внутримолекулярных колебаний молекулы воды на спектры ЯМР достаточно подробно рассмотрен в [6, 9]. Основным результатом этих работ сводится к тому, что в результате внутримолекулярных колебаний экспериментально определяемое из данных ЯМР расстояние протон-протонного вектора в молекуле воды \sim на $0,04 \text{ \AA}$ больше расстояния, получаемого методом дифракции нейтронов [10].

Существующий в настоящее время метод Педерсена [6] усреднения дублетных расщеплений по наиболее важным с практической точки зрения либрационным колебаниям предполагает, что в кристалле молекулы воды совершают колебания вокруг своих осей инерции. В последнее время модель Педерсена подвергается критике в основном по двум причинам. Во-первых, проведенные недавно модельные расчеты динамики молекулы воды в простых кристаллогидратах [8], а также опирающийся на эти расчеты анализ экспериментальных данных по дейтеронному магнитному резонансу [11, 12], показывают, что в кристаллической решетке молекулы H_2O совершают более сложные колебания, чем в модели Педерсена. Во-вторых, исследования кристаллогидратов методом дифракции нейтронов, как правило, дают тепловые эллипсоиды для атомов водорода молекулы H_2O , которые трудно согласовать с моделью колебаний молекул воды вокруг своих осей инерции. Отмеченные факты говорят о недостаточности описания усредненных дублетных расщеплений в рамках модели Педерсена и о необходимости рассмотрения с более общих позиций вопроса о влиянии либрационных колебаний молекул воды в кристаллах на спектры ЯМР.

Формулы (4) значительно упрощаются, если предположить, что либрационные колебания молекулы воды в кристаллической решетке можно рассматривать как колебания абсолютно жесткого твердого тела

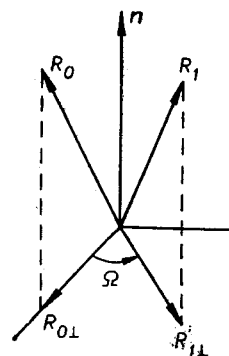
$$2 \sum_k R_{0k} d_k = \sum_k \bar{d}_k^2. \quad (5)$$

Направления векторов $R_0, R_1, n, R_{0\perp}$ и $R_{1\perp}$

Справедливость такого приближения обсуждалась в [8]. В этом случае из (4) находим

$$\bar{D}_{kl} = D_{kl}^{(0)} + 3R_0^{-5} (R_{0k}\bar{d}_l + R_{0l}\bar{d}_k + \bar{d}_k\bar{d}_l). \quad (6)$$

Для вычисления $\bar{d}_k, \bar{d}_l, \bar{d}_k\bar{d}_l$ введем подвижную, жестко связанную с молекулой воды систему координат x, y, z . В результате колебаний молекулы H_2O подвижная система координат xyz будет менять свою ориентацию в пространстве относительно лабораторной системы координат XYZ . Ориентация системы (xyz) относительно (XYZ) может быть задана несколькими способами: эйлеровыми углами, матрицей поворота, вектором поворота и т. д. [13]. В настоящее время при обсуждении проблемы колебаний молекул как абсолютно жесткого твердого тела наиболее широко используется способ задания подвижной системы координат с помощью вектора поворота Ω [14—16]. Модуль вектора поворота $|\Omega|$ равен углу поворота, а направление Ω совпадает с направлением оси, вокруг которой осуществляется поворот молекулы. При колебаниях молекулы как модуль, так и ориентация в пространстве вектора Ω изменяются случайным образом.



Пусть в результате колебаний вокруг оси n ($|n| = 1$) на угол Ω вектор R_0 переходит в R_1 (см. рисунок). Как видно из рисунка, вектор смещения d равен

$$\begin{aligned} d &= R_{1\perp} - R_{0\perp} = (R_{0\perp} \cos \Omega + [n \times R_0] \sin \Omega) - R_{0\perp} = \\ &= (1 - \cos \Omega)[n(R_0 \cdot n) - R_0] + [n \times R_0] \sin \Omega. \end{aligned} \quad (7)$$

Для малых углов Ω имеем

$$d = \frac{1}{2} [\Omega \cdot (R_0 \cdot \Omega) - R_0 \cdot (\Omega \cdot \Omega)] + [\Omega \times R_0], \quad (8)$$

где $\Omega = \Omega \cdot n$ — вектор поворота. Вводя матрицу $L_{kl} = \Omega_k \Omega_l$, усредняя \bar{d}_k, \bar{d}_l и $(\bar{d}_k \bar{d}_l)$ по колебаниям молекулы воды и предполагая, что $\bar{\Omega}_k = 0$ (гармоническое приближение), получим из (8)

$$\bar{d}_k = \frac{1}{2} R_0 \left(\sum_m \bar{L}_{km} r_{0m} - \text{Sp}(\bar{L}) r_{0k} \right), \quad (9)$$

$$\overline{d_k d_l} = R_0^2 \overline{[\Omega \times r_0]_k [\Omega \times r_0]_l}, \quad (10)$$

где $\text{Sp}(\bar{L}) = \bar{L}_{xx} + \bar{L}_{yy} + \bar{L}_{zz}$, $\bar{L}_{kl} = \overline{\Omega_k \Omega_l}$ — компоненты либрационного тензора. Отметим, что компоненты либрационного тензора могут быть вычислены на основе рассмотрения динамики кристаллической решетки [17, 18].

В выражении (10) векторное произведение $[\Omega \times r_0]_k$ может быть записано в виде [19]

$$[\Omega \times r_0]_k = \sum_{p,s} \epsilon_{kps} \Omega_p r_{0s}, \quad (11)$$

где ϵ_{kps} — антисимметричный псевдотензор третьего ранга (тензор Леви — Чивита); $p, s = X, Y, Z$. Подставляя (11) в (10) и учитывая, что [19]

$$\begin{aligned} \epsilon_{kps} \cdot \epsilon_{lmn} &= \delta_{kl} \delta_{pm} \delta_{sn} + \delta_{km} \delta_{pn} \delta_{sl} + \delta_{kn} \delta_{pl} \delta_{sm} - \\ &- \delta_{kl} \delta_{pn} \delta_{sm} - \delta_{km} \delta_{pl} \delta_{sn} - \delta_{kn} \delta_{pm} \delta_{sl}, \end{aligned} \quad (12)$$

находим

$$\begin{aligned} \overline{d_k d_l} = R_0^2 \{ \text{Sp}(\overline{L}) (\delta_{kl} - r_{0k} r_{0l}) + \sum_m (\overline{L}_{km} r_{0l} + \overline{L}_{lm} r_{0k}) r_{0m} - \\ - \delta_{kl} \sum_{m,n} r_{0m} \overline{L}_{mn} r_{0n} - \overline{L}_{kl} \}. \end{aligned} \quad (13)$$

Выражения (9) и (13) связывают смещения вектора R_0 в прямоугольной системе координат XYZ с компонентами либрационного тензора \overline{L}_{kl} . Используя (9) и (13), получим следующее выражение для \overline{D}_{kl}

$$\begin{aligned} \overline{D}_{kl} = D_{kl}^{(0)} + 3R_0^{-3} \left\{ \frac{1}{2} \sum_m (3\overline{L}_{km} - 2 \text{Sp}(\overline{L}) \delta_{km}) r_{0m} r_{0l} + \frac{1}{2} \sum_m (3\overline{L}_{lm} - \right. \\ \left. - 2 \text{Sp}(\overline{L}) \delta_{lm}) r_{0m} r_{0k} - (\overline{L}_{kl} - 2 \text{Sp}(\overline{L}) \delta_{kl}) - \delta_{kl} \sum_{m,n} r_{0m} \overline{L}_{mn} r_{0n} \right\}. \end{aligned} \quad (14)$$

Выражение (14) может быть записано в другом виде. Выразим \overline{L}_{kl} через главные компоненты либрационного тензора: $\overline{L}_1, \overline{L}_2, \overline{L}_3$

$$\overline{L}_{kl} = n_{1k} n_{1l} \overline{L}_1 + n_{2k} n_{2l} \overline{L}_2 + n_{3k} n_{3l} \overline{L}_3, \quad (15)$$

где n_1, n_2, n_3 — единичные векторы вдоль направлений главных осей тензора \overline{L}_{kl} . Тогда выражение для \overline{D}_{kl} примет вид

$$\begin{aligned} \overline{D}_{kl} = D_{kl}^{(0)} + 3R_0 \sum_{i=1,2,3} \overline{L}_i \left\{ \frac{3}{2} (n_{ik} r_{0l} + n_{il} r_{0k}) \sum_m n_{im} r_{0m} - \right. \\ \left. - 2r_{0k} r_{0l} + \delta_{kl} \left[1 - \left(\sum_m n_{im} r_{0m} \right)^2 \right] - n_{ik} n_{il} \right\}. \end{aligned} \quad (16)$$

Полученные выражения (14) и (16) позволяют анализировать влияние на спектры ЯМР колебаний молекул воды различного вида. Отметим, что если главные оси либрационного тензора \overline{L}_{kl} совпадают с осями инерции молекулы H_2O , то из (16) и (3) следует выражение для усредненных дублетных расщеплений $(\overline{\Delta H})$, полностью совпадающее с полученным Педерсеном выражением [6].

Рассмотрим два частных примера: колебания молекулы H_2O вокруг оси, перпендикулярной R_0 , и изотропные колебания молекулы воды.

В случае, когда ось колебаний молекулы n перпендикулярна R_0 , т. е. $\sum_m n_m r_{0m} = 0$, из (16) имеем

$$\overline{D}_{kl} = D_{kl}^{(0)} + 3\overline{\alpha}^2 R_0^{-3} (\delta_{kl} - 2r_{0k} r_{0l} - n_k n_l). \quad (17)$$

Тензор \overline{D}_{kl} , определяемый выражением (17), является диагональным в системе координат, в которой $Oz || R_0$ и $Ox || n$, и имеет следующие главные значения: $-R_0^{-3}$, $R_0^{-3} (3\overline{\alpha}^2 - 1)$, $R_0^{-3} (2 - 3\overline{\alpha}^2)$. Таким образом, при колебаниях молекулы воды вокруг оси, перпендикулярной R_0 , тензор диполь-дипольного взаимодействия является трехосным, при этом одна из его главных осей совпадает с R_0 , а другая с n .

При изотропных колебаниях $\overline{L}_1 = \overline{L}_2 = \overline{L}_3 = \overline{\alpha}^2$ для \overline{D}_{kl} получим

$$\overline{D}_{kl} = (1 - 3\overline{\alpha}^2) D_{kl}^{(0)}.$$

Следовательно, при изотропных колебаниях молекулы тензор \overline{D}_{kl} является аксиально симметричным, и экспериментально такие либрационные колебания будут восприниматься как эффективное удлинение межъядерного вектора R_0 .

В заключение отметим, что полученные выше результаты легко обобщаются на более сложные молекулы, колебания которых можно рассматривать как колебания абсолютно жесткого тела.

Автор выражает благодарность А. М. Вахрамееву за ценные советы и полезные дискуссии.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Pake G. E.* J. Chem. Phys., 1948, **16**, 327.
2. *Сергеев Н. А., Фалалеев О. В., Габуда С. П.* ФТТ, 1969, **11**, 2248.
3. *Лундин А. Г., Габуда С. П.* ФТТ, 1968, **10**, 2516.
4. *Габуда С. П., Лундин А. Г.* ЖЭТФ, 1968, **55**, 1066.
5. *Марабудин А., Монтролл Э., Вейсс Дж.* Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении. М.: Мир, 1965.
6. *Pedersen B. J.* Chem. Phys., 1964, **41**, 122.
7. *Pedersen B.* Acta crystallogr., 1975, **B31**, 874.
8. *Eriksson A., Lindgren J. J.* Mol. Struct., 1978, **48**, 417.
9. *Pedersen B.* Acta crystallogr., 1975, **B31**, 869.
10. *El Saffar J. J.* Chem. Phys., 1966, **45**, 4643.
11. *Berglund B., Tegenfeldt J.* Proceed. of XIX-th Congress Ampere. Heidelberg, 1976, p. 373.
12. *Berglund B., Tegenfeldt J. J.* Mol. Struct., 1977, **40**, 139.
13. *Валиев К. А., Иванов Е. Н.* УФН, 1973, **109**, 31.
14. *Schomaker V., Trueblood K. N.* Acta crystallogr., 1968, **B24**, 63.
15. *Schmueli U., Sheinblatt M., Polak M.* Acta crystallogr., 1976, **A32**, 192.
16. *Sjöblom R., Tegenfeldt J. J.* Magn. Res., 1977, **27**, 405.
17. *Pawley G. S.* Phys. Stat. Solid., 1967, **20**, 347.
18. *Scheringer C.* Acta crystallogr., 1972, **A28**, 512.
19. *Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К.* Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975, с. 17.

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

Статья поступила
27 декабря 1979 г.