

А. В. Сапига, Н. А. Сергеев, [В. Н. Щербаков],
С. П. Габуда, И. А. Белицкий

ПЕЙКОВСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ РОМБИЧЕСКОГО НАТРОЛИТА

Структура алюмосиликатного каркаса натролита принадлежит к числу простейших и наиболее изученных среди цеолитов. По данным рентгенодифракционного [1] и нейтронографического [2] анализов, натролит ромбический, пр. гр. $Fdd2$, $a = 18,3$, $b = 18,63$, $c = 6,62 \text{ \AA}$, элементарная ячейка содержит восемь «частич» $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Анализ угловых зависимостей спектров протонного магнитного резонанса (ПМР) натролита показал [3], однако, что положения атомов водорода в нем соответствуют более высокой симметрии.

Позднее было обнаружено [4, 5], что в действительности натролит встречается в двух полиморфных модификациях — уже известной ромбической и тетрагональной, различающихся характером упорядочения кремния и алюминия. На этом основании возникает задача изучения локализации протонов в заведомо ромбическом кристалле натролита и влияния (Si, Al)-упорядочения на положения атомов водорода.

Для исследований взяли оптически чистые монокристаллы натролита (Хибины) в виде призм размером $8 \times 8 \times 10$ мм. Оси X , Y , Z выбирали параллельно кристаллографическим осям a , b и c . Кристалл прикрепляли на конец кристалловращателя и юстировали по морфологическим и рентгеновским данным. Кристалловращатель снабжен углеродным лимбом с иониусным отсчетом. Точность измерения углов не хуже $6'$. Съемку спектров ЯМР протонов проводили на спектрометре широких линий на частоте 30 МГц при комнатной температуре. Спектры записывали через 2; 5 град. На рис. 1 и 2 приведены угловые зависимости дублетных расщеплений при вращении кристалла вокруг двух взаимно перпендикулярных направлений. Анализ угловых зависимостей проводили на основании их пейковского анализа [6]. В соответствии с фундаментальными положениями теории угловая зависимость дублетного расщепления имеет вид

$$\Delta H = \frac{3}{2} \mu r^{-3} [3 \cos^2(\varphi - \varphi_0) \cos^2 \delta_0 - 1], \quad (1)$$

где μ — магнитный момент протона, r — межпротонное расстояние в молекуле H_2O . Углы δ_0 и φ_0 задают ориентацию межпротонного вектора: δ_0 — угол наклона вектора $p-p$ к плоскости вращения кристалла, φ_0 — угол между проекцией вектора $p-p$ на плоскость вращения кристалла и выделенной в этой плоскости осью. Угол φ задает направление магнитного поля в плоскости вращения кристалла.

Использовали два вращения кристалла — вокруг оси z и вокруг направления [110]. В первом случае значение δ_0 равно углу между плоскостью XY и вектором $p-p$, а углы φ_0 и φ отсчитывали от направления Y . Во втором случае угол δ_0 отсчитывали от плоскости (110) и φ — от направления Z . Сравнение относительных интенсивностей линий ЯМР указывает, что в структуре натролита существуют только четыре неэквивалентные позиции молекул воды.

Анализ угловых зависимостей на основании выражения (1) проводили с использованием метода наименьших квадратов. Для четырех физически неэквивалентных молекул воды в натролите получены следующие значения r , δ_0 , φ_0 (см. таблицу).

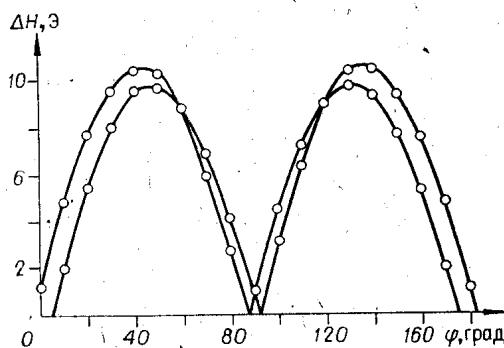


Рис. 1. Угловые зависимости дублетных расщеплений ПМР при вращении кристалла вокруг оси Z . Угол φ отсчитывается от направления Y

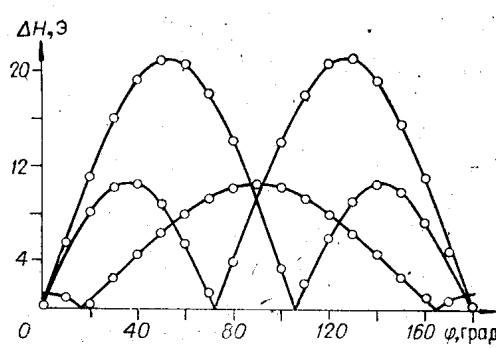


Рис. 2. Угловые зависимости дублетных расщеплений ПМР при вращении кристалла вокруг направления [110]. Угол φ отсчитывается от оси Z

*Параметры физически неэквивалентных молекул воды в натролите**

Молекула воды	ЯМР			Нейтронография [2]		
	r , Å	φ_0 , град	δ_0 , град	r , Å	φ_0 , град	δ_0 , град
H ₂ O(1)	1,58±0,01	42±0,5	37±0,5	1,56	42	38
H ₂ O(2)	1,58±0,01	138±0,5	37±0,5	1,56	138	38
H ₂ O(3)	1,58±0,01	222±0,5	37±0,5	1,56	222	38
H ₂ O(4)	1,58±0,01	-42±0,5	37±0,5	1,56	-42	38

П р и м е ч а н и е. Угол δ_0 отсчитывается от плоскости XY, а угол φ_0 — от оси X.

Представляет интерес сопоставить эти результаты с данными по локализации атомов водорода, полученными методом нейтронографии. В таблице представлены те же параметры r , δ_0 и φ_0 , рассчитанные на основании координат атомов водорода [2]. Отличие в значениях r , очевидно, обусловлено вкладом либраций. Как известно [6], влияние либраций при определении межпротонных расстояний приводит к завышению значений r , тогда как в нейтронографии — к занижению. Различие в значениях углов δ_0 не выходит за пределы погрешности определения его величины методом нейтронографии [2].

Четыре вектора $p-p$ молекул воды имеют одинаковые углы с плоскостью XY и попарно связаны осью симметрии второго порядка. Основываясь только на имеющихся данных ЯМР, нельзя установить, под каким углом из двух возможных (53 или 127°) ориентированы в пространстве пары векторов $p-p$ по отношению к положительному направлению оси Z. Для локализации векторов $p-p$ в пространстве необходимо использовать данные рентгеновского или нейтронографического анализа о положении тяжелых атомов. На основании координат атомов кислорода и молекул воды [1, 2] было установлено, что в натролите реализуются обе указанные возможности. Пространственная ориентация векторов $p-p$ в натролите по отношению к осям кристалла приведена на рис. 3. Полученные результаты находятся в строгом соответствии с ромбической симметрией натролита.

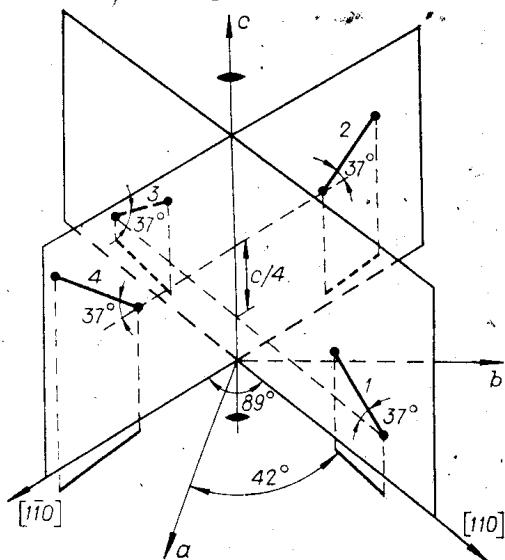


Рис. 3. Пространственная ориентация векторов $p-p$ в натролите по отношению к осям кристалла

ЛИТЕРАТУРА

1. Meir W. M. Z. Kristallogr., 1960, 113, 430.
2. Torrie B. H., Brown I. D., Petch H. E. Canad. J. Phys., 1964, 42, 229.
3. Габуда С. П., Лундин А. Г., Михайлов Г. М., Александров К. С. Кристаллография, 1963, 8, 389.
4. Andersen K., Danf E. M., Petersen D. V. Medd. Grønland, 1969, 181, 1, 1.
5. Pabst A. Amer. Mineral., 1971, 56, 560.
6. Габуда С. П., Ржавин А. Ф. ЯМР в кристаллогидратах и гидратированных белках. — Новосибирск: Наука, 1978, с. 120.

А. В. Сапига, Н. А. Сергеев, [В. Н. Щербаков],
С. П. Габуда, И. А. Белицкий

ДИФФУЗИЯ МОЛЕКУЛ ВОДЫ В РОМБИЧЕСКОМ НАТРОЛИТЕ

Методами рентгеновского и нейтронографического анализов [1, 2] установлена пространственная группа симметрии натролита $Fdd2$. Положение молекул воды в структуре натролита соответствует ромбической симметрии кристалла [2]. Диффузию молекул воды в натролите исследовали методом ЯМР [3—5]. Для кристаллов ромбической симметрии [6] усредненный молекулярным движением тензор локального магнитного поля (ЛПМ) должен быть трехосным, однако в [3, 4] было найдено, что на опыте внутримолекулярное значение ЛПМ усредняется до нуля. Полное усреднение ЛПМ объясняено в [6] тем, что значение угла 55° между вектором $p-p$ и осью c близко к «магическому» углу ($54^\circ 44'$).

На основании сказанного нами было предпринято исследование диффузии молекул воды в натролите, ромбическая симметрия которого установлена независимо.

Исследовали оптически прозрачные кристаллы натролита размером $5 \times 6 \times 10$ мм. Ориентировку кристаллов проводили на основе морфологических и рентгеновских данных. Оси X , Y , Z выбирали параллельно направлениям [100], [010], [001]. Нагрев кристаллов осуществляли в датчике спектрометра ЯМР (рабочая частота 30 МГц) путем продувки горячего воздуха. Образцы нагревали ступенчато с интервалом 10—15°C. Время выдержки при данной температуре составляло около 1 ч. Точность поддержания температуры была не хуже $0,5^\circ$ С в час. При нагреве выше $+250^\circ$ С наблюдали постепенное разрушение кристалла, вызванное ступенчатой дегидратацией натролита.

На рис. 1 и 2 представлены температурные зависимости ширины спектральных ЯМР компонент и дублетных расщеплений (вращение кристалла вокруг оси Z [110]) и характерные спектры, наблюдаемые в результате диффузационного усреднения. При ориентации магнитного поля вдоль оси Z спектр ПМР представляет собой одиночную линию, в то время как вдоль других осей кристалла наблюдаются плохо разрешенные дублеты. Поэтому температурная зависимость ширины линии в направлении оси Z была исследована в более широком диапазоне температур. Ширина линии практически не зависит от температуры в диапазоне $-100 \div +10^\circ$ С, и только начиная с температуры $+12^\circ$ С наблюдается постепенное уменьшение ширины линии (см. рис. 1). При температуре выше $+150^\circ$ С спектры ПМР при ориентации поля параллельно осям кристалла представляют собой узкие дублеты, характерные для диффундирующих молекул воды.

Исходя из дублетных расщеплений, измеренных вдоль осей кристалла, были найдены главные компоненты усредненного тензора ЛПМ (Гс)

$$h_{yy} = \pm 0,6, h_{xx} = \pm 0,5, h_{zz} = \pm 0,1. \quad (1)$$

Иными словами, усредненный тензор ЛПМ трехосный, и его главная ось направлена вдоль оси y . Угловая зависимость ЛПМ (Гс) хорошо описывается выражением

$$\langle h_{\text{эксп}} \rangle = 0,05(3 \cos^2 \theta - 1) + 0,55 \sin^2 \theta \cos 2\varphi, \quad (2)$$

где углы сферической системы координат θ и φ задают направление магнитного поля относительно осей кристалла. Таким образом, симметрия тензора усредненного ЛПМ

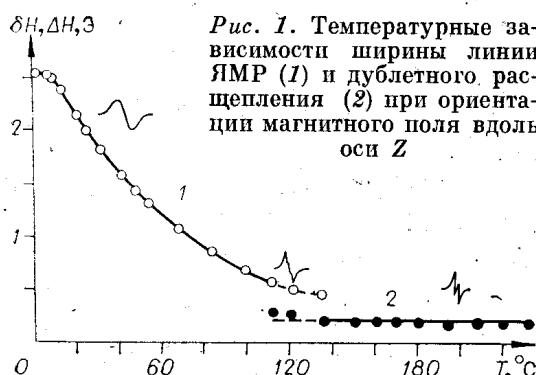


Рис. 1. Температурные зависимости ширины линии ЯМР (1) и дублетного расщепления (2) при ориентации магнитного поля вдоль оси Z

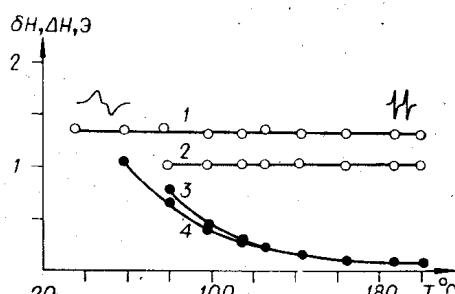


Рис. 2. Температурные зависимости дублетных расщеплений (1, 2) и ширины компонент дублета (3, 4) при ориентациях H_0 перпендикулярно оси Z : (1, 4) поле H_0 параллельно оси Y ; (2, 3) поле H_0 параллельно оси X

полностью отвечает ромбической симметрии расположения векторов $p-p$ в кристалле.

При анализе диффузии молекул воды основной интерес представляет выяснение путей миграции молекул. Простейшим для расчета является вакансийный механизм диффузии, при котором молекулы воды поочередно занимают освобождающиеся регулярные позиции, известные из кристаллической структуры. В этом случае усредненное значение тензора ЛПМ просто равно арифметическому среднему локальных полей, действующих на протоны в физически неэквивалентных положениях молекул воды в натролите. Для кристалла ромбической симметрии усредненное ЛПМ описывается выражением [6]

$$\langle h_{\text{лок}} \rangle = A_1(3 \cos^2 \theta - 1) + A_2 \sin^2 \theta \cos 2\varphi. \quad (3)$$

Здесь коэффициенты определяются из выражений:

$$A_1 = \pm \frac{3}{4} \mu r^{-3} \sum_i P_i (3 \cos^2 \theta_i - 1),$$

$$A_2 = \pm \frac{9}{4} \mu r^{-3} \sum_i P_i \sin^2 \theta_i \cos 2\varphi_i, \quad (4)$$

где μ — магнитный момент протона, r — длина вектора $p-p$, P_i — вероятность того, что молекула в процессе движения займет i положение в решетке. Углами θ_i и φ_i заданы неэквивалентные позиции векторов $p-p$, причем угол θ_i отсчитывается от направления Z , а φ_i — угол между проекцией вектора $p-p$ на плоскость XY и осью X . В этой же системе координат углами θ и φ в (3) задано магнитное поле.

Из данных пейковского анализа при комнатной температуре получены значения углов θ_i и φ_i для четырех неэквивалентных положений молекул воды в натролите. Вычисления усредненного ЛПМ можно упростить, если учесть, что четыре молекулы воды в натролите имеют одинаковые углы с плоскостью XY и попарно связаны осью симметрии второго порядка. Такие связанные попарно векторы $p-p$ дадут вклад в ЛПМ, совпадающий по абсолютной величине с равными весами P_i . Усреднение достаточно проводить для двух позиций векторов $p-p$, которые определяются углами $\varphi_1 = -42^\circ$, $\theta_1 = 127^\circ$ и $\varphi_2 = 42^\circ$, $\theta_2 = 53^\circ$ и длиной вектора $r = 1,58 \text{ \AA}$. Однако и эти позиции не являются независимыми; можно заметить, что квадраты тригонометрических функций соответствующих углов равны. После упрощений, подставляя значения углов и r в (3) и (4), получим ожидаемую зависимость усредненного ЛПМ:

$$\langle h_{\text{лок}} \rangle = 0,232(3 \cos^2 \theta - 1) + 0,536 \sin^2 \theta \cos 2\varphi. \quad (5)$$

Это выражение с точностью до числовых множителей совпадает с (2). Различие в числовых коэффициентах вероятно связано с влиянием либраций молекул воды и различием структурных параметров натролита при $+20$ и $+150^\circ\text{C}$. Строго говоря, величины, входящие в (4), должны быть предварительно усреднены с учетом либраций [6].

Таким образом, усреднение полученных при комнатной температуре ориентаций векторов $p-p$ согласуется с усредненным ЛПМ, измеренным на опыте. Это означает, что никакие другие, помимо регулярных позиций, не реализуются с заметной вероятностью в процессе диффузии молекул воды в натролите, а также, что структура натролита в пределах достигнутой точности эксперимента остается неизменной вплоть до температур $250-280^\circ\text{C}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Meier W. M. Z. Kristallogr., 1960, **11**, 430.
2. Torrie B. H., Brown I. D., Petch H. E. Canad. J. Phys., 1964, **42**, 229.
3. Габуда С. П. Докл. АН СССР, 1962, **146**, 84.
4. Belitskii T. A., Gabuda S. P. Chemie der Erde, 1968, **27**, 79.
5. Thompson R. T., Knispel R. R., Petch H. E. Canad. J. Phys., 1974, **52**, 2164.
6. Габуда С. П., Ржавин А. Ф. ЯМР в кристаллогидратах и гидратированных белках.— Новосибирск: Наука, 1978, с. 160.