

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

---

# КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Том XXIII

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

5

---

МОСКВА · 1978

УДК 548.0:539.17

СЕРГЕЕВ Н. А., ФАЛАЛЕЕВ О. В., ЛУНДИН А. Г.

### ПРИНЦИПЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МОМЕНТОВ СПЕКТРОВ ЯМР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ

Рассмотрены общие свойства ориентационной зависимости моментов спектров ЯМР любого порядка с учетом симметрии кристаллической решетки. Полученные выражения для ориентационной зависимости моментов позволяют использовать принципы теории планирования экспериментов для построения оптимальной методики определения модели кристаллической структуры методом моментов. На примере монокристалла селенистой кислоты проиллюстрированы преимущества привлечения моментов более высокого порядка в структурных исследованиях кристаллов.

#### Введение

Хотя теоретические основы использования ядерного магнитного резонанса (ЯМР) для структурных исследований кристаллов методом моментов были заложены Ван-Флеком еще в 1948 г. [1], до последнего времени этот метод в основном использовался для качественного рассмотрения тех или иных структурных моделей. Лишь недавно появилась возможность использовать метод моментов для определения с высокой точностью, приближающейся к нейтронографической, координат легких ядер в кристаллах [2, 3]. Это дает основания рассматривать ЯМР в качестве независимого физического метода определения взаимного расположения легких ядер в кристаллах, что весьма существенно, так как целый ряд важных особенностей поведения атомов в кристаллах (колебания, внутренняя подвижность и др.) по-разному проявляются в ЯМР и нейтронографии.

До настоящего времени для структурных исследований методом моментов практически использовался только второй момент [4-11]. Результаты, полученные недавно Энгельсбергом и Лоу [12], а также проведенные нами оценки [13] показывают, что вполне реально получить экспериментальную точность измерения четвертого момента — 4—6% и шестого момента — 10—20%. Это ставит на повестку дня вопрос о целесообразности использования в структурных исследованиях методом ЯМР, наряду со вторым моментом, моментов более высокого порядка.

Настоящая работа посвящена рассмотрению общих принципов использования моментов спектров ЯМР для структурных исследований кристаллов. На примере монокристалла селенистой кислоты проиллюстрированы возможности использования вторых и преимущества привлечения моментов более высокого порядка для изучения структуры кристаллов.

#### Ориентационная зависимость моментов

По аналогии с [2, 3] можно показать, что ориентационная зависимость  $n$ -го момента,  $M_n$ , описывается следующим выражением:

$$M_n(h_x, h_y, h_z) = \sum_{k_1, k_2, \dots, k_{2n}} S_{k_1 k_2 \dots k_{2n}} h_{k_1} h_{k_2} \dots h_{k_{2n}}$$

где  $k_1, k_2 \dots$  — координатные индексы, принимающие независимо значения  $x, y, z$ ;  $h_{k_1}, h_{k_2} \dots$  — направляющие косинусы вектора магнитного поля  $H_0$  в системе координат, связанной с решеткой кристалла.

Параметры ориентационной зависимости,  $S_{k_1 k_2 \dots k_{2n}}$ , содержащие структурную информацию, являются компонентами тензора  $2n$ -ранга. Ориентационная зависимость  $M_n(h_x, h_y, h_z)$  должна быть инвариантной относительно всех операций симметрии кристалла. Это приводит к уменьшению числа структурных параметров  $N(M_n)$  при наличии в кристалле элементов симметрии. Числа, приведенные в табл. 1, определяют количество структурных параметров, которое может быть получено экспериментально на основе изучения ориентационной зависимости  $M_n(h_x, h_y, h_z)$ . Свойства симметрии ориентационной зависимости второго момента позволяют различить только семь кристаллографических систем, в то время как использование высших моментов дает возможность различить одиннадцать групп Лауэ [2].

Таблица 1

Количество линейно независимых параметров,  $N(M_n)$ , описывающих ориентационную зависимость  $M_n(\theta, \varphi)$

Кристаллографические системы	Группы Лауэ	$N(M_n)$	$N(M_2)$	$N(M_4)$	$N(M_6)$	$N(M_8)$
Триклинная	1	$(2n+1)(n+1)$	15	45	91	153
Моноклинная	$2/m$	$(n+1)^2$	9	25	49	81
Ромбическая	$mmm$	$1/2(n+1)(n+2)$	6	15	28	45
Тригональная	3	$1/3(2n+1)(n+1) + 2/3\alpha$	5	15	31	51
	$3m$	$1/3(n+1)(n+2) + 1/3\alpha$	4	10	19	30
Тетрагональная	$4/m$	$1/2[(n+1)^2 + 1]$	5	13	25	41
	$4/mmm$	$1/4(n+2)^2$	4	9	16	25
Гексагональная	$6/m$	$1/3(n+1)^2 + 2/3(\alpha + \beta)$	3	9	17	27
	$6/mmm$	$1/6(n+1)(n+4) + 1/3(\alpha + \beta)$	3	7	12	18
Кубическая	$m\bar{3}$	$1/6(n+1)(n+2) + 2/3\alpha$	2	5	10	15
	$m\bar{3}m$	$1/12(n+2)(n+4) + 1/3\alpha$	2	4	7	10

Обозначения:  $\alpha = 2|\cos n\rho| - 1 = \begin{cases} 1, & \text{если } n=6s; \\ 0, & \text{если } n \neq 6s; \end{cases}$   $\beta = 2|\cos(n+2)\rho| - 1 = \begin{cases} 1, & \text{если } n=6s-2; \\ 0, & \text{если } n \neq 6s-2; \end{cases}$  где  $\rho = 2\pi/3$  и  $s$  — целое положительное число.

Рассмотрение общих свойств ориентационной зависимости  $M_n$ , проведенное выше для «жестких» решеток, может быть легко распространено на случаи наличия в кристаллах внутренней подвижности (реориентация, колебания, диффузия и т. д.) с частотой, превышающей частоту, соответствующую полуширине линии поглощения ЯМР в жесткой решетке [14, 15]. В этом случае общие свойства ориентационной зависимости моментов остаются справедливыми и могут быть использованы при изучении внутренней подвижности в кристаллической решетке. Подробное доказательство результатов, изложенных в настоящем разделе, проведено в [16].

### Оптимальное планирование эксперимента по определению структурных параметров

Использование моментов спектров ЯМР для исследования кристаллов удобно проводить в два этапа [2, 5]: 1) экспериментальное определение структурных параметров, описывающих ориентационную зависимость  $M_n(\theta, \varphi)$ , и 2) определение модели кристаллической структуры, удовлетворяющей найденным структурным параметрам.

Наличие общего выражения для  $M_n(\theta, \varphi)$  дает возможность оптимальным образом спланировать эксперимент по определению структурных параметров. Ошибки в определении структурных параметров существенно

зависят от того, в каких точках  $(\theta_m, \varphi_m)$  проведено экспериментальное измерение  $M_n(\theta_m, \varphi_m)$ . Теория оптимального планирования эксперимента [17] указывает, при каких значениях  $\theta_m, \varphi_m$  необходимо измерить  $M_n(\theta_m, \varphi_m)$ , чтобы при заданном общем числе измерений найти наилучшим образом, т. е. с минимальной ошибкой, искомые структурные параметры. Согласно этой теории [17], для нахождения параметров функции  $M_n(h_x, h_y, h_z)$  с минимально возможной ошибкой при заданном объеме эксперимента необходимо сконцентрировать весь эксперимент в точках так называемого  $D$ -оптимального плана. Кифером и Вольфовицем [18] было показано, что точки  $D$ -оптимального плана являются в то же время и точками  $G$ -оптимального плана. Эквивалентность критериев  $D$ - и  $G$ -оптимальности

Таблица 2

Оптимальные планы для кристаллов ромбической симметрии и экспериментальные значения моментов в  $H_2SeO_3$

D-оптимальные планы для кристаллов ромбической симметрии		Экспериментальные значения моментов		
$M_2 (\theta^\circ, \varphi^\circ) *$	$M_4 (\theta^\circ, \varphi^\circ) *$	$M_2 (\vartheta^2)$	$M_4 (\vartheta^4)$	коэффициент корреляции
90, 0	90, 0	2,18±0,08	10,8±1,1	+0,95
90, 90	90, 90	2,71±0,10	17,2±1,2	+0,88
0, 0	0, 0	2,43±0,08	13,8±1,3	+0,99
90, 45	90, 45	2,73±0,10	18,6±1,4	+0,99
45, 90	45, 90	3,58±0,08	28,4±2,1	+0,94
45, 0	45, 0	4,86±0,12	42,9±3,0	+0,94
	90, 24	2,42±0,08	14,1±1,2	+0,96
	66, 90	3,23±0,08	23,7±1,5	+0,98
	24, 0	3,85±0,12	29,4±2,3	+0,94
	90, 66	2,79±0,08	18,4±1,3	+0,95
	24, 90	3,00±0,08	20,9±1,4	+0,94
	66, 0	3,64±0,08	28,9±1,2	+0,94
	41, 45	4,35±0,10	42,2±2,5	+0,91
	62, 32	4,10±0,14	34,5±2,7	+0,80
	62, 58	3,75±0,13	28,6±1,8	+0,90

\* Углы  $\theta$  и  $\varphi$  отсчитываются соответственно от кристаллографических осей  $c$  и  $a$ .

имеет важные практические следствия, поскольку, добиваясь совпадения теоретических и экспериментальных значений моментов в точках  $G$ -оптимального плана, мы гарантируем, что найденная модель кристаллической структуры обеспечивает совпадение теоретических и экспериментальных значений  $M_n$  при любой ориентации вектора магнитного поля с точностью не худшей, чем в тех ориентациях, при которых производились измерения.

В [2] были найдены оптимальные планы для второго момента для кристаллов всех сингоний с учетом специфики ЯМР эксперимента. Рассмотренные в этой работе принципы построения оптимальных планов можно распространить и на высшие моменты. Нами были предприняты попытки нахождения таких планов. В качестве примера в табл. 2 приведены  $D$ -оптимальные планы для кристаллов ромбической симметрии, используемые ниже при анализе структуры селенистой кислоты  $H_2SeO_3$ .

В случае, когда измеряются одновременно несколько моментов спектра ЯМР, например  $M_2$  и  $M_4$ ,  $D$ -оптимальным планом будет такой набор ориентаций  $(\theta_m, \varphi_m)$ , который позволяет при заданном общем числе регистрируемых спектров ЯМР найти с минимально возможной ошибкой структурные параметры для совокупности  $M_2$  и  $M_4$ . В литературе имеются алгоритмы [17] построения  $D$ -оптимальных планов для оценки парамет-

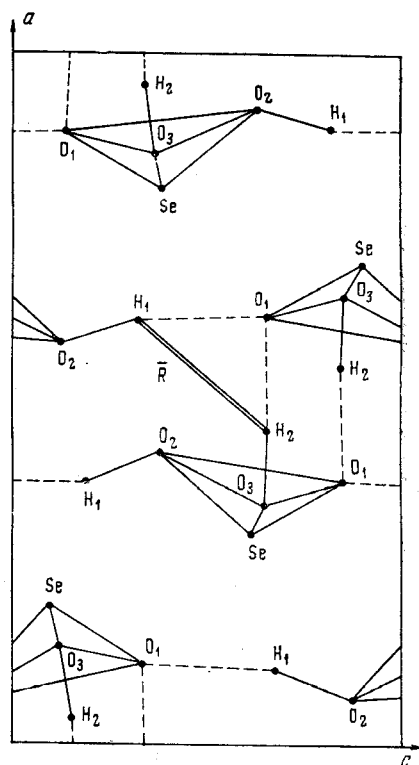
ров нескольких одновременно измеряемых функций, на основе которых можно показать, что план для момента наивысшего порядка близок (по критерию, рассмотренному в [17]) к оптимальному плану для всей совокупности моментов. В частности, используемый ниже план для ромбической сингонии, который строго оптимален только для  $M_4$ , имеет максимальную величину суммарной приведенной дисперсии предсказанных значений [17]  $M_2$  и  $M_4$ , превышающую всего на 15% значение, требуемое в данном случае критерием оптимальности для плана, соответствующего совокупности  $M_2$  и  $M_4$ .

В заключение настоящего параграфа отметим, что форма записи ориентационной зависимости моментов может быть видоизменена различным образом [5-8, 11], однако структурные параметры при этом всегда можно выразить в виде линейных комбинаций компонент тензора  $S_{k_1 k_2 \dots k_{2n}}$ . В частности, в качестве структурных параметров можно выбрать сами значения моментов в точках оптимального плана. Преимущество использования моментов по сравнению с любыми другими параметрами заключается в том, что они являются некоррелированными величинами и при поиске модели кристаллической структуры не требуется учитывать корреляционные моменты между экспериментальными структурными параметрами или пренебрегать ими.

#### Определение относительных координат протонов в селенистой кислоте

На основе рассмотренных выше принципов структурного анализа методом моментов нами были проведены исследования ряда кристаллов [3]. В большинстве изученных случаев даже использование только второго момента приводит к однозначной локализации протонов в кристаллической решетке. Однако встречаются и ситуации, в которых поиск модели кристаллической структуры, удовлетворяющей ориентационным зависимостям моментов, приводит к неоднозначному результату. Примером, иллюстрирующим случай неоднозначного решения, является селенистая кислота.

Структура селенистой кислоты  $H_2SeO_3$  исследовалась ранее различными дифракционными методами [19, 20]. Симметрия кристалла — ромбическая, пространственная группа —  $P2_12_12_1$  ( $Z=4$ ). В элементарной ячейке (см. рисунок) имеются два структурно-неэквивалентных протона. Основным взаимодействием, ответственным за уширение линии ЯМР, является магнитное диполь-дипольное взаимодействие между протонами. Независимость формы спектров ЯМР от температуры указывает на то, что протоны в кристаллической решетке  $H_2SeO_3$  при комнатной температуре являются практически неподвижными. Отметим, что методы, опирающиеся на анализ тонкой структуры спектров ЯМР [21], в данном случае не применимы вследствие неразрешенности тонкой структуры спектров.



Проекция элементарной ячейки селенистой кислоты на плоскость [010]

Монокристаллы селенистой кислоты выращивались путем медленного снижения температуры насыщенного водного раствора  $H_2SeO_3$ . Спектры ЯМР записывались при комнатной температуре на частоте 55 Мгц при пятнадцати ориентациях кристалла в магнитном поле, соответствующих точкам  $D$ -оптимального плана для  $M_4(\theta, \varphi)$ . В каждой ориентации спектр ЯМР регистрировался по 15 раз. Точность установки заданной ориентации монокристалла — не хуже  $1^\circ$ .

Таблица 3

Координаты ядер атомов водорода (в долях ячейки)

Атом	Координата	Нейтронोगрафия	ЯМР $M_2(\theta, \varphi)$	ЯМР $M_2(\theta, \varphi)$ и $M_4(\theta, \varphi)$
$H_1$	$x$	0,6170(3)	0,6116(120)	0,6132(30)
	$y$	0,1979(5)	0,2024(50)	0,2020(20)
	$z$	0,3091(5)	0,2992(130)	0,3085(50)
$H_2$	$x$	0,4522(2)	0,4469(150)	0,4490(40)
	$y$	0,0602(4)	0,0689(50)	0,0660(20)
	$z$	0,6577(6)	0,6526(100)	0,6586(20)

Полученные экспериментальные значения  $M_2$  и  $M_4$ , их среднеквадратичные ошибки и коэффициенты корреляции приведены в табл. 2.

Для нахождения координат протонов, соответствующих экспериментальным значениям моментов, был использован метод наименьших квадратов. В качестве нулевого приближения использовались 34 различных случайных набора координат протонов в пределах  $1/4$  части элементарной ячейки.

Первоначально минимизировалась сумма квадратов разностей между экспериментальными и теоретическими значениями вторых моментов в 6 точках  $D$ -оптимального плана для  $M_2(\theta, \varphi)$  (см. табл. 2). В результате минимизации было найдено семь различных наборов координат двух структурно-неэквивалентных протонов, однако всем этим решениям в пределах ошибок соответствуют одинаковые значения длин и ориентаций кратчайшего протон-протонного вектора, указанного на рисунке. Привлечение кристаллохимических соображений (допустимых расстояний O—H и типичных геометрических характеристик водородных связей) позволило из полученных семи решений выбрать одно, которое приведено в табл. 3 и на рисунке. Уточнение этого решения далее проводилось методом наименьших квадратов с использованием всех экспериментальных значений второго и четвертого моментов с учетом коэффициентов корреляции между ними.

Из результатов табл. 3 можно сделать вывод, что, ограничиваясь только ориентационной зависимостью  $M_2(\theta, \varphi)$ , достичь точности определения координат протонов, сравнимой с точностью, полученной при исследовании ориентационных зависимостей  $M_2(\theta, \varphi)$  и  $M_4(\theta, \varphi)$ , можно было бы при увеличении числа измерений  $M_2$  примерно в 10 раз. Привлечение же  $M_4(\theta, \varphi)$  приводит к увеличению объема эксперимента всего в  $15/6=2,5$  раза. Таким образом, использование более высоких моментов в структурных исследованиях кристаллов позволяет, при небольшом увеличении объема эксперимента, находить координаты ядер со значительно большей точностью, чем в случае исследования только  $M_2(\theta, \varphi)$ . Отметим также, что использование, наряду со вторым, четвертого и более высоких моментов эквивалентно более детальному анализу формы линии ЯМР [22].

Как видно из табл. 3, координаты протонов, полученные методом ЯМР, хорошо согласуются с координатами, даваемыми нейтронोगрафией. Достигнутая в нашем эксперименте точность измерения  $M_2$  и  $M_4$  не позволяет найти абсолютные координаты протонов с точностью, сравнимой с точностью, даваемой нейтронोगрафией. В отличие от координат, полученных

нейтронографией, координаты протонов, найденные нами, оказались сильно коррелированными. Поэтому более наглядно сравнивать данные ЯМР и нейтронографии не по абсолютным, а по относительным координатам протонов. В табл. 4 приведены направляющие косинусы и длина вектора  $R$ , соединяющего два ближайших структурно-неэквивалентных протона, в сравнении с данными нейтронной дифракции. Как видно, точность определения длины и ориентации этого вектора методом моментов сравнима с точностью, даваемой нейтронографией. Точность же определения

Таблица 4

Полярные координаты вектора  $R$

Метод	$R$ , Å	$\theta_R$ , °	$\varphi_R$ , °
Нейтроннография ЯМР*	$2,469 \pm 0,003$	$44^\circ 12' \pm 5'$	$28^\circ 40' \pm 7'$
	$2,468 \pm 0,001$	$43^\circ 45' \pm 4'$	$28^\circ 30' \pm 7'$

\* Данные ЯМР вычислены с учетом корреляционных моментов между координатами  $H_1$  и  $H_2$ .

его центра тяжести в кристаллической решетке  $\sim 0,04$  Å и ниже точности нейтронографического метода. Этот факт отражает общую закономерность, проявляющуюся при использовании метода ЯМР в структурных исследованиях кристаллов: наиболее точно определяются длина и ориентация кратчайшего междядерного вектора в кристаллической решетке.

Выражаем благодарность Е. М. Киперману за помощь в проведении расчетов на ЭВМ.

#### Литература

1. J. H. Van Vleck. Phys. Rev., **74**, 1168, 1948.
2. О. В. Фалалеев, Н. А. Сергеев, А. Г. Лундин. Кристаллография, **19**, 560, 1974.
3. A. G. Lundin, N. A. Sergeev, O. V. Falaleev. Proc. XIX Congr. AMFERE. Heidelberg, 1976, p. 517.
4. E. R. Andrew, D. Hyndman. Disc. Faraday Soc., **19**, 195, 1955.
5. D. V. McCall, R. W. Hamming. Acta crystallogr., **12**, 81, 1959; Ibid., **16**, 1071, 1963.
6. D. E. O'Reilly, T. Tsang. Phys. Rev., **128**, 2639, 1962.
7. J. M. Dereppe, R. Touillaux, M. Van Meerssche. J. chim. phys., **63**, 1265, 1966.
8. О. В. Фалалеев, Л. Г. Фалалеева, А. Г. Лундин. Кристаллография, **14**, 59, 1969.
9. И. К. Шмырев, Э. И. Федин. Ж. структурн. химии, **11**, 843, 1970.
10. A. G. Lundin, O. V. Falaleev, N. A. Sergeev, A. S. Gurjevich, L. G. Falaleeva. Proc. XVI Congress AMPERE. Bucharest, 1970, p. 1071.
11. R. Sjoblom. J. Magn. Res., **22**, 411, 1976.
12. M. Engelsberg, I. J. Low. Phys. Rev., **B10**, 822, 1974.
13. Н. А. Сергеев. Сб. Радиоспектроскопия твердого тела. Ин-т физ. СО АН СССР, Красноярск, 1976, стр. 79.
14. Н. А. Сергеев, О. В. Фалалеев, С. П. Габуда. Физ. твердого тела, **11**, 2248, 1969.
15. Н. А. Сергеев, О. В. Фалалеев. Сб. Физика твердого тела. Ин-т физ. СО АН СССР, Красноярск, 1974, стр. 260.
16. Н. А. Сергеев, О. В. Фалалеев, А. Г. Лундин. Сб. Радиоспектроскопия твердого тела. Ин-т физ. СО АН СССР, Красноярск, 1977, стр. 123.
17. В. В. Федоров. Теория оптимального эксперимента. «Наука», М., 1971.
18. J. Kieffer, J. Wolfowitz. Canad. J. Math., **12**, 363, 1960.
19. A. F. Wells, M. Bailey. J. Chem. Soc., 1282, 1949.
20. F. K. Larsen, M. C. Zehmann, I. Stoffe. Acta chem. scand., **25**, 1233, 1971.
21. Э. Эндрю. Ядерный магнитный резонанс. Изд-во ин. лит., М., 1957.
22. А. Абрагам. Ядерный магнетизм. Изд-во ин. лит., М., 1963.

Институт физики СО АН СССР

Поступила в редакцию  
2.VI.1977  
С доработки  
8.IX.1977