

УДК 549.67

ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В НАТРОЛИТЕ МЕТОДОМ ЯМР

Сапига А. В.¹, Сергеев Н. А.²

Проведено сравнение экспериментальной и расчетной формы спектра ЯМР молекул воды в натролите $N_{16}[Al_{16}Si_{24}O_{80}] \cdot 16H_2O$ в широком температурном диапазоне. Наблюдаемый в области медленных движений сложный спектр ЯМР протонов может быть объяснен распределением энергии активации молекулярной диффузии.

Ключевые слова: ЯМР, форма линии, диффузия, цеолиты, натролит.

Минерал натролит $N_{16}[Al_{16}Si_{24}O_{80}] \cdot 16H_2O$ из группы цеолитов имеет орторомбическую пространственную группу симметрии $Fdd2$ [1]. В алюмосиликатном каркасе натролита имеются каналы, в которых находятся молекулы воды, связанные с каркасом водородными связями. Две молекулы воды и два иона натрия образуют подобие кластера, имеющего тетраэдрическую конфигурацию. Подвижность молекул воды изучалась методом ЯМР [2, 3]. На основе релаксационных измерений [2] было предположено, что в натролите реализуется такие виды движения, как 180° реориентация молекул воды при низких температурах, свободная реориентация и диффузия при более высоких температурах. По данным ЯМР широких линий было установлено [3], что в натролите при температурах выше комнатной имеет место диффузия молекул воды по одним и тем же регулярным позициям. При вращении вокруг оси с кристалла можно наблюдать только две такие позиции, различающиеся ориентацией Н-Н вектора. Диффузия по этим позициям эквивалентна обмену между двумя частотами ЯМР. В области медленных движений в натролите наблюдается сложный спектр, состоящий из широкого дублета и узкой линии в центре [2]. Такого рода спектры наблюдаются в некоторых цеолитах и адсорбентах [4], суперионных проводниках [5]. В рамках теории обмена между двумя частотами [6] наличие такого суперпозиционного спектра не описывается. Поэтому ранее суперпозиционные спектры качественно объяснялись наличием в структуре твердых тел неэквивалентных позиций, изоструктурными фазовыми переходами типа порядок – беспорядок и коллективными эффектами сопровождающими диффузию, а в работах [4, 5] широким распределением времени корреляции и энергии активации молекулярного движения.

В этой работе проведено сравнение формы спектров в натролите с теоретической формой линии ЯМР при наличии молекулярной подвижности. Рассмотрена модель однородной диффузии, когда движение происходит по двум

¹ Кафедра физики твердого тела.

² Institut für Physik, Universität Szeged, ul. Wilkowska 15, 70-451, Szeged, Ungarn.

регулярным позициям с одинаковой энергией активации и модель неоднородной диффузии, когда энергия активации может принимать различные значения.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Угловые и температурные зависимости формы спектров получены на монокристаллах натролита методом ЯМР широких линий. Когда поле направлено вдоль главных осей **a**, **b**, \square вдоль направлений типа [110] в натролите реализуются два разных порядка усреднения спектров. Температурные зависимости ширины линии и формы спектров для двух характерных ориентаций кристалла приведены на рис. 1, рис. 2. Представленные результаты получены для вращения вокруг оси **c**. При температуре ниже 220 К молекулярная подвижность не проявляется в спектрах ЯМР широких линий. Область медленных движений, в которой спектральные линии сужаются, занимает диапазон 220 К ÷ 550 К. При температуре выше 220 К и до ~ 320 К основным видом движения молекул воды является 180° реориентация, вызывающая сужение линии за счет частичного усреднения межмолекулярного взаимодействия (рис. 1). Была оценена высота барьера для 180° реориентации $E_p = 45$ кДж/моль и $\tau_0 = 10^{-12}$ с, что в пределах погрешности соответствует данным [2]. Когда поле направлено вдоль оси **a** выше 270 К ширина компонент дублета, примерно экспоненциально уменьшается, при этом величина дублетного расщепления не меняется (рис. 2а). Аналогично выглядит ситуация для случаев, когда поле направлено вдоль остальных главных осей [3]. Плавное сужение линии до модуляционной ширины указывает на существование кроме 180° реориентации дополнительного релаксационного процесса, ответственным за который может быть медленная диффузия молекул. При этом неизменность дублетного расщепления означает, что диффузия происходит по одним и тем же регулярным положениям. Не подтвердилось предположение о свободной реориентации молекул воды в натролите (работа [2]). Когда поле направлено вдоль [110] в диапазоне температур до 450 К величина дублетного расщепления остается постоянной (рис. 2d), а ширина линий меняется только в интервале 220 К ÷ 320 К в результате 180° реориентации (рис. 1). Частота диффузии в интервале 320 К ÷ 450 К по-видимому недостаточна высока, что бы оказать влияние на дублет шириной ~ 40 кГц. Выше 450 К и до 500 К в спектре наблюдается суперпозиция широкого дублета и более узкой линии в центре спектра (рис. 2d). При этом линии широкого дублета становятся сильно асимметричными и уширяются. Сосуществование линий наблюдается в широком диапазоне углов ($\pm 30^\circ$) относительно направления [110].

СРАВНЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И РАСЧЕТНЫХ СПЕКТРОВ

Для дискретных марковских процессов и на основе решения стохастического уравнения Лиувилля в работе [7] было получено выражение для формы линии ЯМР молекулы воды, прыгающей по двум структурно неэквивалентным позициям, в которых дублетное расщепление описывается частотами

$$v_i = \frac{\Delta v_i}{2} = \frac{3}{4} \mu R^{-3} (1 - 3 \cos^2 \theta_i), \quad (1)$$

здесь μ - магнитный момент протона, θ_i - углы между Н-Н вектором и внешним полем для двух позиций молекул, R - длина этого вектора.

Форма линии усредненного спектра $g(\Delta)$ описывается выражением:

$$g(\Delta) = A [f(\Delta) + f(-\Delta)], \quad (2)$$

где

$$f(\Delta) = \frac{\frac{(v_1 - v_2)^2}{\tau_{\square}} + \frac{(v_1 - v_2)^2 + 2(v_1 + \Delta)(v_2 + \Delta)}{T_2} + \frac{2}{T_2} \left(\frac{2}{\tau_{\square}} + \frac{1}{T_2}\right)^2}{\left[(v_1 + \Delta)(v_2 + \Delta) - \frac{1}{T_2} \left(\frac{2}{\tau_{\square}} + \frac{1}{T_2}\right) \right]^2 + \left(\frac{1}{\tau_{\square}} + \frac{1}{T_2}\right)^2 (v_1 + v_2 + 2\Delta)^2}, \quad (3)$$

здесь $\Delta = \nu - \nu_0$, $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$ - ларморовская частота протонов, τ_{\square} - время корреляции, определяющее среднее время между прыжками молекулы воды из одной позиции в другую, T_2 - время спин-спиновой релаксации, которое определяется межмолекулярным диполь-дипольным взаимодействием. Время корреляции τ_c описывается законом Аррениуса

$$\tau_c = \tau_0 \exp(E_a / RT), \quad (4)$$

здесь E_a - энергия активации молекулярной подвижности, τ_0 - константа, R - молярная газовая постоянная. Экспериментальная зависимость ширины линии для направления вдоль оси **a** и температур выше 270 К может быть аппроксимирована выражением типа $\delta\nu = \alpha \exp(E_a / RT)$, что соответствует термической активации процесса сужения линии. Учитывая, что $\delta\nu \sim 1/T_2$ можно получить температурную зависимость параметра T_2 . На основе этого температурная зависимость T_2 в модельных расчетах была описана выражением

$$1/T_2 = \alpha\beta \exp(E_a / RT), \quad (6)$$

где $E_a \approx 73$ кДж/моль, $\alpha \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ были оценены из экспериментальных данных, а β - постоянная, которая подбиралась по лучшему согласованию формы расчетных и экспериментальных спектров.

В рамках модели однородной диффузии предполагалось, что две молекулы воды, находящиеся в позициях с θ_1 и θ_2 , имеют барьер для диффузии E_a и обмениваются местами, с одинаковым временем корреляции τ_c . Спектры, рассчитанные из выражений (2), (3) с учетом (4) и (6) были численно продифференцированы, нормированы и приведены на рис. 2b и рис. 2c. Лучшее согласие между расчетной формой спектра и экспериментальной получается при использовании в выражениях (4) и (6) значения $E_a = 73$ кДж/моль, а $\tau_0 = 10^{-12}$ с. В целом порядок усреднения спектров соответствует хорошо известному [6] случаю обмена между двумя частотами. Положение спектральной линии усредненного дублета определяется выражением $\nu = |v_1 + v_2|/2$. Из структурных данных [1] было установлено, что и для углов $\pm 2^\circ$ вблизи оси **a** и $\pm 5^\circ$ около оси **b** знаки v_1 и v_2 одинаковы, а $v_1 \approx v_2$. В результате для этих ориентаций усреднение спектров сводится к сужению линий при неизменности дублетного расщепления, так как

температурная зависимость спектров определяется только межмолекулярным вкладом (6). Для всех остальных ориентаций кристалла знаки дублетных расщеплений разные, что и приводит к другому порядку усреднения спектров. Когда поле направлено вдоль [110] расчетные и экспериментальные спектры хорошо совпадают только для очень низкой и очень быстрой подвижности. В области температур от 470 К до 520 К наблюдаются существенное различие в порядке усреднения расчетных и экспериментальных спектров. Расчет предсказывает, что при температуре ~ 500 К исходные пейковские дублеты должны слиться в одну широкую линию, в то время как, экспериментально наблюдается суперпозиционный спектр.

Одно из объяснений суперпозиции линий ЯМР состоит в предположении о нормальном распределении энергии активации молекулярной подвижности, что ведет к логарифмической функции Гаусса в распределении времени корреляции [4]. Возьмем ансамбль молекул и предположим, что у каждой молекулы своя энергия активации. Относительная доля молекул с данной энергией активации определяется

$$f(\square) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\square - \square_0}{\sigma}\right)^2\right], \quad (7)$$

здесь E_a – центр распределения, σ^2 - дисперсия. Выполним расчет спектра для каждой молекулы и нормируем его с учетом (7). Все полученные таким образом спектры сложим и нормируем на единицу. Лучшее согласие расчетных спектров (рис. 2f) и экспериментальных спектров было получено для значений $E_a = 73$ кДж/моль, $\sigma = 1$ кДж/моль и $\tau_0 = 10^{-12}$ с. В результате расчетов оказалось, что при температуре выше 450 К компоненты широкого дублета становятся асимметричными и в центре спектра появляется линия, что соответствует экспериментальной форме спектра (рис. 2d.). Для ориентации поля вдоль оси **a** расчетные спектры (рис. 2c) не выявили каких либо особенностей, по сравнению с рассмотренным ранее случаем однородной диффузии. Так же были проведены расчеты для модели, в которой молекулы воды находятся в структурных позициях имеющих различные, но близкие барьеры для диффузии. Подобрать параметры таких барьеров можно качественно описать наличие суперпозиционного спектра. Однако модель с нормальным распределением энергии активации лучше описала экспериментальную форму спектра.

ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотренная модель однородной диффузии, когда при данной температуре все молекулы движутся с одинаковой частотой, описываемой законом Аррениуса не может объяснить всю совокупность экспериментальных результатов. На основе модели неоднородной диффузии, когда распределение энергии активации подчиняется нормальному закону, можно количественно описать форму спектра в области медленных движений включая наличие суперпозиционного спектра. В качестве причин вызывающих распределение энергии активации можно назвать: дефектность структуры, распределение вакансий и наличие различных путей для

диффузии. Одной из особенностей цеолитов является их способность к обратимой дегидратации. В области температур, где наблюдается суперпозиция линий, натролит теряет до 10% цеолитной воды, что приводит к увеличению числа вакансий и к их неоднородному распределению. Отсутствие одной из молекул в канале приводит изменению межмолекулярных взаимодействий в кластере натрий – вода и локальному изменению высоты барьера.

С другой стороны, у молекулы воды имеется возможность диффундировать по трем различным направлениям внутри каркаса. Диаметры каналов и ионное окружение для этих трех направлений различны, что должно вести к разным барьерам для диффузии. Однако ширина распределения энергии активации ($\sigma = 1$ кДж/моль) указывает на то, что различие в барьерах вдоль разных каналов невелико, либо реально реализуется только часть из возможных путей для диффузии молекул воды. Вопрос о путях диффузии молекул воды в решетке натролита требует дальнейшего изучения.

Список литературы

1. Crerar, H., Brown I. D., Fitch H. E. Nutrient diffusion determination of the hydrogyn sites in natrolite // *Can. J. Chem.* - 1964. - 42. - p. 229 – 233.
2. Chmisen G., Knis G., Fitch H. E. Nutrient study of the molecular motion of water in natrolite // *Can. J. Chem.* - 1974. - 52. - p. 2164-2173.
3. Сапига А. В., Сергеев Н. А., Щербаков В. Н. и др. Диффузия молекул воды в ромбическом натролите. // *Журн. струк. химии.* - 1986. - 27. - №4. - С. 183-184.
4. Sing N.A., Davids D.W. Comment on the Nutrient transport characteristics of natrolite // *Can. J. Chem.* - 1976. - 54. - P. 295-300.
5. Привалов А. Ф., Мурин И. В. Разупорядочение ионной подвижности в суперионном проводнике LiF_3 со структурой тисонита по данным ^{19}F ЯМР. // *Физика твердого тела.* - 1999. - 41. - №9. - С. 1616-1620.
6. Абрагам А. Ядерный магнетизм. - М.: ИЛ, 1963. - 551 с.
7. Сергеев Н. А. Исследование молекулярных движений по форме линии ЯМР // *Ядерный магнитный резонанс и внутренние движения в кристаллах.* - ИФ им. Кириенского СО АН СССР.- Красноярск. -1981. - С. 15-38.

Анотація

Санига А. В., Сергеев Н. А. Вивчення молекулярної рухомості в натролілі методом ЯМР

Проведене порівняння експериментальної та розрахункової форми спектру ЯМР молекул води в натролілі $N_{16}[Al_{16}Si_{24}O_{80}] \cdot 16H_2O$ у широкому температурному діапазоні. Складний спектр ЯМР протонів, що спостерігається в області повільних рухів може бути пояснений розподілом енергії активації молекулярної дифузії.

Ключові слова: ЯМР, форма лінії, дифузія, цеоліти, натроліт

Summary

Saniga A. V., Sergeev N. A. Study of the molecular mobility in natrolite by NMR

The experimental and calculated forms of the NMR spectrum of water molecules in natrolite $N_{16}[Al_{16}Si_{24}O_{80}] \cdot 16H_2O$ in a wide temperature range are compared. The complex proton NMR spectrum observed in the region of slow motions can be explained by the distribution of activation energy of molecular diffusion.

Keywords: NMR, line shape, diffusion, zeolites, natrolite