

АКАДЕМИИ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Л. В. КИРЕНСКОГО

РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА
выпуск 2

(отдельный оттиск)

Красноярск

1976

и Q_{zz} лежат в плоскости рисунка) и не меняет величины меньшей - малой компоненты тензора Q_{zz} (т.е. константы квадрупольной связи). В то же время Q_{xx} уменьшается, а Q_{yy} растет с ростом давления, т.е. параметр асимметрии ГЭИ увеличивается.

Таким образом, из экспериментов под давлением видно, во-первых, очень четкие различия в поведении структурно-неэквивалентных групп $ND_4 I$ и $ND_4 II$. Во-вторых, очень четко выступают различия в поведении аммонийных групп в селенате и сульфате аммония, так как проведенное ранее исследование сульфата аммония [7] показало, что до давлений 7,5 кбар их симметрия аммонийных групп, их расположение в элементарной ячейке не меняются.

Возможной причиной такого поведения аммонийных групп у сульфата и селената аммония является различная система водородных связей в этих кристаллах.

Л и т е р а т у р а

1. Hasegawa A., Fujishige R., Ogawa K. Sci. Repts. (Osaka Univ.), 12, 29 (1963).
2. Groth P. Chemische Krystallographie, Leipzig (1908).
3. Обомин Б.А., Мороз Н.К., Белицкий И.А. ДАН СССР, 200, 1358 (1971)
4. Volkoff G.M., Petch H.E., Smellie D.W.L. Can. J. Phys. 30, 27 (1952).
5. O'Reilly D.E., Tsang T. J. Chem. Phys., 46, 1291 (1967).
6. Sankaranarayanan N., Krishnan R.S. Proc. Indian Acad. Sci. 76A, 267 (1972).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ КООРДИНАТ ПРОТОНОВ В КРИСТАЛЛЕ ДИГИДРАТА ШВЕДЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ПМР

Е.М.Киперман, Н.А.Сергеев, О.В.Фаддеев

Дигидрат шведелевой кислоты $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ является модельным кристаллом для экспериментальной проверки различных аспектов теории ядерного магнитного резонанса твердого тела. Причина заключается в том, что этот кристалл, который сравнительно легко получить достаточно больших размеров, содержит хорошо изолирован-

ные группы протонов, образующие неправильную трехспиновую систему. Впервые на это обратили внимание Ито и др. [1], объяснившие основные особенности тонкой структуры спектров протонного магнитного резонанса (ПМР) в кристаллах $(\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на основе теории Эндрю и Берсона [2]. В работе Деренпа и др. [3] кристалл дигидрата щавелевой кислоты был использован для иллюстрации возможностей метода Мак-Колла и Хемминга [4]. К сожалению, авторы не совсем корректно учли обнаруженные ими эффекты, связанные с подвижностью протонов при комнатной температуре, вследствие чего найденные ими относительные координаты протонов оказались неверными. В последующей работе Халаанда и Педерсена [5] на основе анализа вторых моментов и тонкой структуры спектров ПМР при различных ориентациях вектора магнитного поля в плоскости симметрии кристалла был сделан вывод о 180° -ной реориентации молекул воды при комнатной температуре вокруг псевдо-оси симметрии второго порядка. Недавно Шоблум [6] учел это обстоятельство для того, чтобы исправить результаты, вытекающие из экспериментальных данных работы [3], однако полученные им относительные координаты протонов неожиданно оказались явно несоответствующими с координатами, данными Халаандом и Педерсеном. Это обстоятельство побудило нас провести повторное исследование дигидрата щавелевой кислоты методом вторых моментов, используя более оптимальную методику, предложенную нами в работе [7].

Монокристаллы дигидрата щавелевой кислоты, принадлежащие моноклинной сингонии, выращивались по методике [8]. Спектры ПМР снимались при комнатной температуре на спектрометре JNM-3H-60 на частоте 13,8 МГц при девяти ориентациях кристалла в магнитном поле, соответствующих направлениям вектора H, определяемым минимальным планом [7]. Эти ориентации (θ, ψ) следующие: $(0^\circ, \psi)$, $(45^\circ, 0^\circ)$, $(45^\circ, 60^\circ)$, $(45^\circ, 120^\circ)$, $(90^\circ, 0^\circ)$, $(90^\circ, 36^\circ)$, $(90^\circ, 72^\circ)$, $(90^\circ, 108^\circ)$, $(90^\circ, 144^\circ)$. Угол θ отсчитывается от кристаллографической оси b , угол ψ от направления a^* , перпендикулярного кристаллографическим осям b и c . Ориентировка кристаллов проводилась с помощью рентгеновского гониометра URC-50, точность установки заданной ориентации монокристалла не хуже 1° . Спектры регистрировались при минимально возможных уровнях генерации, когда форма спектров не зависела от амплитуды радиочастотно-

го поля. Производные линии поглощения ПМР и соответствующие им значения вторых моментов приведены на рис. 2.

Проекция кристаллической решетки дигидрата щавелевой кислоты на плоскость ac по данным дифракционных методов [9,10] представлена на рис. 1. В элементарной ячейке содержится четыре формульных единицы $COOH \cdot H_2O$. Два из трех структурно неэквивалентных атомов водорода (H_1, H_2) принадлежат молекуле воды и один атом (H_3) - карбоксильной группе.

При расчете вторых моментов учитывалось, что протоны молекулы воды быстро обмениваются местами с частотой, намного превышающей ширину линии ПМР жесткой решетки. В этом случае экспериментально измеряемый второй момент допускает простую физическую интерпретацию [11] и его ориентационная зависимость описывается выражением [12]:

$$S_2(\theta, \varphi) = \overline{S}_{klmn} h_k h_l h_m h_n,$$

где знак суммирования по нижним индексам опущен, $h_x = \sin \theta \cos \varphi$, $h_y = \sin \theta \sin \varphi$, $h_z = \cos \theta$ - направляющие косинусы вектора магнитного поля в выбранной системе координат,

$$\overline{S}_{klmn} = \frac{W}{N} \sum_{i,j} \overline{S}_{kl}^{ij} \overline{S}_{mn}^{ij}$$

- структурный тензор четвертого ранга, $W = \frac{3}{4} (\gamma \hbar)^2 I(I+1)$,

$$\overline{S}_{kl}^{ij} = (R^{ij})^{-3} (\delta_{kl} - 3r_k^{ij} r_l^{ij})$$

- усредненный по всем положениям, занимаемым ядрами i и j , тензор диполь-дипольного взаимодействия [12, 13].

Усредненные тензоры \overline{S}_{kl}^{ij} , соответствующие протонам отдельной группы, определялись следующим образом:

$$\overline{S}_{kl}^{12} = \overline{S}_{kl}^{21}; \quad \overline{S}_{kl}^{13} = \overline{S}_{kl}^{31} = \frac{1}{2} (\overline{S}_{kl}^{13} + \overline{S}_{kl}^{23}).$$



Рис. 1 Фрагмент кристаллической структуры $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$

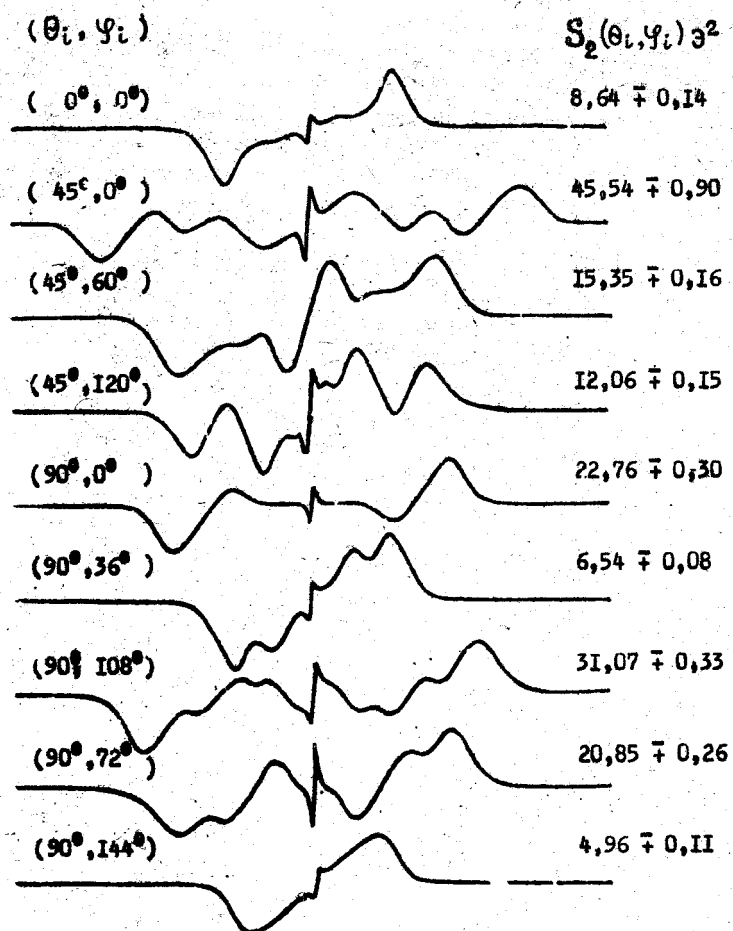


Рис.2 Спектры ПМР дигидрата щавелевой кислоты и экспериментальные значения вторых моментов в точках минимума плана

Аналогично усредняются взаимодействия между протонами различных групп:

$$\overline{J_{KL}^{11'}} = \overline{J_{KL}^{11'}} = \overline{J_{KL}^{21'}} = \overline{J_{KL}^{21'}} = \frac{1}{4} (J_{KL}^{11'} + J_{KL}^{12'} + J_{KL}^{21'} + J_{KL}^{22'});$$

$$\overline{J_{KL}^{13'}} = \overline{J_{KL}^{23'}} = \frac{1}{2} (J_{KL}^{13'} + J_{KL}^{23'});$$

$$\overline{J_{KL}^{31'}} = \overline{J_{KL}^{32'}} = \frac{1}{2} (J_{KL}^{31'} + J_{KL}^{32'}); \quad \overline{J_{KL}^{33'}} = J_{KL}^{33'}$$

Для нахождения относительных координат протонов, соответствующих экспериментальным значениям вторых моментов, был использован метод наименьших квадратов [14,15]:

$$\sum_{\alpha=1}^2 (S_2^{\text{эксп}}(\theta_\alpha, \varphi_\alpha) - S_2^{\text{теор}}(\theta_\alpha, \varphi_\alpha))^2 \rightarrow \min,$$

где $(\theta_\alpha, \varphi_\alpha)$ - ориентации вектора магнитного поля, при которых производились измерения вторых моментов. Расчеты проводились на ЭЦМ М-222. В качестве нулевого приближения использовались самые различные наборы координат протонов, совместимые с координатами тяжелых атомов, - все они приводят к одному и тому же окончательному результату. Минимизация суммы квадратов разностей именно значений моментов в точках минимаксного плана представляется нам наиболее рациональной для определения координат протонов, так как экспериментальные значения моментов являются некоррелированными величинами, в отличие от всех других параметров ориентационной зависимости моментов (решеточных сумм [4], компонент тензора второго момента [6], коэффициентов при решеточных гармониках [16] и т.д.), что упрощает процесс минимизации.

Слишком слабое взаимодействие между протонами различных трехспиновых групп в дигидрате щавелевой кислоты не позволяет найти методом ЯМР абсолютные координаты протонов. Однако точность определения относительных координат, описывающих геометрию и ориентацию трехспиновой группы в кристаллической решетке оказывается достаточно высокой - сравнимой с нейтронографической. Наиболее точно определяется длина и ориентация самого короткого вектора R_{12} . Окончательные междупротонные расстояния и углы, образуемые междупротонными векторами с кристаллографическими осями A , B , C , приведены в таблице. Полученные результаты интересно сравнить с результатами других ЯМР - исследований, а так же с

относительными координатами протонов, вычисленными из нейтронографических данных [10].

Прежде всего обращает на себя внимание резкое отличие наших результатов, касающихся длины и ориентации вектора, соединяющего протоны молекулы воды, от результатов Шоблума, основанных на экспериментальных данных Дереппе и соавт., т.е. от результатов выполненных методом, наиболее близким к используемому нами. Причины разногласий установить довольно трудно, поскольку Шоблум не приводит подробности выполненного им расчета и величины средне-

Таблица

Относительные координаты протонов в $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по данным различных методов.

М Е Т О Д Ы	ij	R_{ij}	α_{ij}	β_{ij}	γ_{ij}
Нейтронография [10]	12	1,532 (8)	39,4 (3)	55,3 (3)	87,1 (2)
	13	2,124 (7)	46,0 (2)	83,7 (2)	26,8 (2)
	23	2,055 (5)	81,8 (2)	71,9 (2)	19,6 (2)
Форма линии ПМР [5]	12	1,595(04)	38,9 (2)	55,5 (1)	87,5 (2)
	13	2,131(17)	46,6 (6)	81,4 (5)	29,1 (5)
	23	2,046(10)	83,7 (7)	73,5 (5)	19,4 (4)
Вторые моменты [3,6]	12	1,66	45,4	55,5	77,4
	23	2,03	37,2	87,3	36,7
	31	2,16	77,9	67,1	23,1
Вторые моменты (настоящая работа)	12	1,614(07)	39,4 (2)	54,9 (2)	87,5 (3)
	13	2,137(30)	43,9(2,0)	87,9(4,0)	29,9(2,0)
	23	2,117(40)	82,1(1,0)	66,4(4,0)	24,7(3,0)

Примечание: Расстояния R_{ij} даны в ангстремах, углы α_{ij} , β_{ij} , γ_{ij} - в градусах; в скобках приводятся среднеквадратичные ошибки, выраженные в единицах последнего разряда.

квадратических ошибок. Однако в значительной степени они обусловлены несоответствиями между экспериментальными значениями вторых моментов, полученных нами и приводимых в [3]. Так например, максимальная величина второго момента на ориентационной зависимости Дереппа и др. [3] (при направлении магнитного поля, параллельном вектору R_{12}) составляет $42,0 \text{ э}^2$, в то время как, согласно нашим измерениям (рис. 2), она не может быть меньше, чем $45,5 \text{ э}^2$. Это естественно привело к завышению длины вектор R_{12} в результатах Шоблума. Что касается ориентации этого вектора, то по данным Шоблума он повернут вокруг оси B на $6 \pm 10^\circ$ от направления, даваемого всеми остальными авторами. Однако проведенное нами сравнение угловых зависимостей второго момента при вращении кристалла вокруг оси B (приводимой в работе [5], построенной по данным работы [3] и вычисленной по данным, представленным на рис. 2) показывает, что выбранное Дереппом и др. [3] начало отсчета углов в плоскости AC отстоит примерно на 10° от оси C^* (перпендикулярной кристаллографическим осям A и B), в то время как из текста статьи можно прийти к выводу, что авторы отождествляли его с осью C^* .

Сравнение с данными Халанда и Педерсена показывает, что результаты анализа тонкой структуры спектров ПМР и ориентационной зависимости второго момента хорошо согласуются. Однако отметим, что анализ тонкой структуры спектров ПМР, основанный на гипотезе о гауссовской форме спектральных компонент строго, не доказанной, является менее корректным для извлечения структурной информации, чем метод моментов.

Сопоставление результатов, даваемых методами ПМР с нейтронографическими результатами представляет особый интерес для выяснения влияния колебаний протонов на данные того и другого метода. Как видно из таблицы, ориентация вектора, соединяющего протоны молекулы воды в пределах экспериментальных ошибок совпадает, в то время как длина этого вектора, найденная методом ПМР на $0,08\text{А}$ превышает "нейтронографическую". Такое различие, хорошо известное для кристаллогидратов [17, 18], качественно объясняется тем, что колебания протонов в молекуле воды, по-разному влияют на данные ПМР и нейтронографии [5]. К сожалению без привлечения данных по ориентационной зависимости четвертого момента в рамках метода ПМР

не представляется возможным учесть колебания протонов, потому что число параметров ориентационной зависимости второго момента в случае моноклинного кристалла как раз соответствует числу искомым координат для "точечной" модели протонной структуры диметрата хлоридной кислоты.

Л и т е р а т у р а

1. Itoh J., Kusaka R., Kiriyaama R., Jabumoto S. J. Chem. Phys. 21, 1895 (1953).
2. Andrew E.R., Bergohn R. J. Chem. Phys. 18, 159 (1950); 20, 924 (1952).
3. Dereppe I.M., Teuillaux R., M. van Meerseche, J. Chim. Phys. 9, 1265 (1966).
4. McCall D.W., Hamming R.W. Acta Cryst. 12, 81 (1959); 15, 1071 (1963).
5. Haland K., Pedersen B. J. Chem. Phys. 49, 3194 (1968).
6. Sjöblom R. J. Magn. Res. 22, 411 (1976).
7. Фалалеев О.В., Сергеев Н.А., Дундин А.Г. Кристаллография, 19, 560 (1974).
8. Torgeson I.L., Strassburger J., Science, 146, 54 (1964).
9. Delaplane R.G., Ibers J.A., Acta Cryst., B25, 2423 (1969).
10. Sabine F.M., Cox G.W., Graven B.M., Acta Cryst., F25, 2437 (1969).
11. Абрагам А., Ядерный магнетизм. ИЛМ. 1963
12. Сергеев Н.А., Фалалеев О.В., Сб. "Физика тв. тела". Красноярск 1974, стр. 260.
13. Сергеев Н.А., Фалалеев О.В., Габуда С.П., ФТТ, 10, 2516 (1969)
14. Худсон Д., Статистика для физиков. М., "Мир", 1970.
15. Брюснецев Ф.А., Математические методы решения некоторых задач физики твердого тела и структурной химии с использованием ЭЦМ., "Наукова думка". Киев. 1973.
16. O'Reilly D.E., Tsang T., Phys. Rev., 128, 2639 (1962).
17. McGrath J.W., Sievidi A.A., J. Chem. Phys. 34, 322 (1961).
18. Klaaffar L.M., J. Chem. Phys. 45, 4643 (1966).