

# Высокоточные определения частот диффузионных прыжков в монокристаллах суперионных проводников по данным $^1\text{H}$ ЯМР

А.В. Сабылинский<sup>1</sup>, Н.К. Мороз<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Технологический университет им. В.Г. Шухова, ул. Костюкова, 46, 308012 Белгород, РФ

<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр. Лаврентьева, 3, 630090 Новосибирск

\* e-mail: [moroz@che.nsk.su](mailto:moroz@che.nsk.su)

**Аннотация.** Показано, что при использовании данных спектроскопии ЯМР монокристаллов может быть достигнута высокая точность определения частот диффузионных прыжков, сопоставимая с точностью их определения методами ЯМР-релаксации.

## Введение

Спектроскопия ЯМР является одним из основных методов исследования динамических свойств супериоников. Наиболее точные измерения частот диффузионной подвижности базируются на анализе данных по временам спиновой релаксации ядер и их температурных зависимостях. Главную трудность при использовании данного метода составляет анизотропия спинового гамильтониана. При исследовании поликристаллических и стеклообразных материалов данное обстоятельство часто приводит к ошибочным выводам о наличии спектров корреляционных частот для систем, заведомо характеризующихся единственным значением частоты прыжков. Более однозначные выводы о корреляционных частотах диффузии могут быть получены методами спектроскопии ЯМР твердого тела на монокристаллах, описанные в данной работе.

## Методические аспекты измерений частот диффузионных прыжков

Определение частот обменных процессов  $\nu_c$  методами ЯМР спектроскопии базируется на сопоставлении  $\nu_c$  с естественным частотным масштабом ядерного спинового гамильтониана (частота резонанса, характерные расщепления, или второй момент спектра) [1]. Анизотропные системы позволяют варьировать этот масштаб изменением ориентации магнитного поля /2,3/, в результате чего появляется возможность прямого определения частот обменного процесса  $\nu_c$  при заданных внешних параметрах системы (температура, давление). В качестве такой анизотропной системы может быть использован монокристалл.

В отсутствие обмена, спектр ЯМР монокристалла представлен набором линий, и его форма может быть рассчитана как для жесткой структуры, так и для произвольной скорости внутреннего движения /4/. Для кристаллогидратов положение линий от магнитнонеэквивалентных молекул воды определяются только симметрией системы и направлением внешнего магнитного поля  $B_0$  /5/. Исходные дисперсии спектральных компонент  $D(\theta)$  (изменяющаяся часть второго момента исходных компонент) также будут зависеть от ориентации  $B_0$ . Диапазон изменения дисперсии  $D(\theta)$  определяется симметрией и структурой кристалла.

Вблизи ориентации  $\theta_0$ , имеющих минимальное значение дисперсии  $D_{\min}(\theta_0)$  при развитом молекулярном движении с частотой  $\nu_{c\min}$ , будет выполняться условие обменного сужения [1]

$$(D_{\min}(\theta_0))^{1/2} \nu_{c\min} \ll 1 \quad (1)$$

и вместо набора  $n$  линий возникнет одна со средним значением локального магнитного поля  $b_{\text{лок}}$

$$\bar{b}_{\text{лок}} = \pm \alpha \sum_{k=1}^n p_k (3 \cos^2 \theta_k - 1) \quad (2)$$

при условии

$$\sum_{k=1}^n p_k = 1 \quad (3)$$

Ширина обменной спектральной линии (в единицах частоты) в этом случае определяется исходными дисперсиями  $D_{\min}(\theta)$  спектральных компонент, усредненных обменным процессом [1]:

$$\Delta\omega(\theta_0) = D_{\min}(\theta_0)\nu_c^{-1} \quad (4)$$

Для некоторых ориентации может быть

$$D_{\min}(\theta_0) = 0, \quad (5)$$

и тогда условие обменного сужения (1) будет выполняться для сколь угодно малой частоты движения. Ориентации  $\theta_0$  с минимальным значением исходной дисперсии  $D_{\min}(\theta_0)$  будем называть «точкой нулевой дисперсии» (ТНД).

Принципиально, форма линии может быть определена для произвольной скорости обмена и для любой ориентации кристалла, однако, практический интерес представляет область углов относительно ТНД. В этой области наблюдаются две линии лоренцевой формы с шириной (4) и положением (2), амплитуда которых максимальна в ТНД, затухает к границам, где условие обменного сужения уже не выполняется.

Из наклона экспериментальной зависимости ширины обменной линии  $\Delta\omega(\theta - \theta_0)$  от  $D(\theta - \theta_0)$  прямо определяется частота обмена. При таком методе измерения частоты обмена отпадает всякая необходимость введения каких-либо предположений о видах зависимости  $\nu_c$

от внешних параметров. Это принципиально важно в тех случаях, когда  $\nu_c(T)$  заведомо не носит аррениусовский характер (например, вблизи фазовых переходов) или при изучении кинетики диффузионных процессов в кристаллах. Все приведенные ниже результаты, расчеты и рисунки заимствованы из диссертации одного из авторов данной работы [8].

Область обменного сужения зависит от частоты обмена  $\nu_c$ . Для достаточно больших  $\nu_c$  этим зависимостям отвечает большой набор углов  $\theta$ . Уменьшение  $\nu_c$  приводит к сжатию зоны ориентации, удовлетворяющих условию быстрого обмена. Нижняя граница частоты обмена  $\nu_{c\min}$  определяется величиной межмолекулярного взаимодействия и при измерении  $\nu_c$ , сравнимых с  $\nu_{c\min}$ , приходится использовать узкие зоны ориентации  $|\theta - \theta_0| \approx 1 \div 2^\circ$ .

### **Модельная система**

Нами изучалась трансляционная диффузия молекул воды в волокнистом цеолите натролите,  $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Он относится к орторомбической пространственной группе *Fdd2* с параметрами ячейки:  $a=18,30$ ;  $b=18,63$ ;  $c=6,60 \text{ \AA}$  [9]. Элементарная ячейка содержит восемь "частич"  $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Его каркас образован вязью тетраэдров  $(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_4$  и имеет узкие каналы, расположенные вдоль оси *C*. В этих каналах располагаются ионы  $\text{Na}^+$  и молекулы адсорбированной воды. Схематическое изображение структуры натролита приведено на рис.1. С целью упрощения приводится только положение молекул воды.

При комнатной температуре угловая зависимость спектров протонного магнитного резонанса соответствует случаю жесткой решетки и позволяет при помощи "пейковского" анализа /10/ найти направления межпротонных векторов, соответствующие наиболее вероятному положению молекул воды при образовании водородных связей с кислородами каркаса натролита. Имеется четыре изоструктурных, но магнитно не эквивалентных направления межпротонных векторов (р-р - векторов) молекул воды, расположенных под углом  $\delta \approx 53^\circ$  с осью *C* (рис.1). Для такой системы спектр, в принципе, может быть рассчитан с использованием матрицы плотности /4/. В общем случае он состоит из восьми линий и уширяется за счет существования

внутриканального обмена с частотой  $\nu_c^{\text{int ra}}$  и межканального с частотой  $\nu_c^{\text{int er}}$ . Анализ такой системы сильно затруднен, поэтому, с целью упрощения, могут быть выбраны только те ориентации, для которых спектр состоит из минимального количества линий, максимально удаленных друг от друга. Особенности кристаллической структуры натролита таковы, что методика определения частот из диффузионных спектров применима только для случая межканальной диффузии. ТНД в структуре натролита отвечают главные кристаллографические направления. В этом случае все молекулы воды становятся магнитноэквивалентными и наблюдается лишь дублет. Если магнитное поле лежит в плоскости (001) и кристалл вращается относительно оси

С, то магнитноэквивалентными становятся молекулы воды, расположенные в разных каналах, и такой случай удобен для изучения межканальной диффузии.

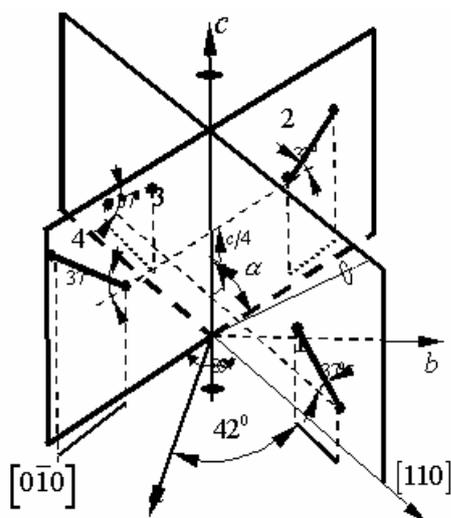


Рис.1. Пространственная ориентация р-р-векторов в натролите по отношению к осям кристалла. Схематическое изображение.

В экспериментах использовались оптически чистые монокристаллы натролита (Хибины) в виде призм размером 2x3x10, 3x4x10, 5x5x10 (мм). Кристалл приклеивали на конец кристаллоповорачателя и юстировался по морфологическим признакам. Точность измерения углов не хуже 6'. Регистрация спектров ЯМР Н проводилась на спектрометре широких линий на частоте 24 МГц. Нагрев кристаллов осуществлялся в датчике спектрометра ЯМР потоком горячего азота. Чтобы исключить возможность процессов дегидратации на поверхности кристалла образец помещался в открытую тонкостенную ампулу, исключаящую прямой контакт потока азота с поверхностью. Кристаллы нагревались до рабочей температуры со скоростью 30 + 60 град/час и выдерживались 1 ÷ 10 часов (в зависимости от температуры и размеров образца). Контроль температуры осуществляется двумя термопарами; помещенными в потоке азота и в ампуле вблизи образца. Точность поддержания температуры не хуже ± 0,5 К.

### Эксперимент

При высоких температурах ( $T > 350$  К) разделение диффузионных спектров лоренцевой формулы на компоненты и определение сравнимых по величине ширин линий  $\delta b$  и расщепления  $\Delta b$  затруднено. Сравнение экспериментально наблюдаемых спектров ПМР  $G_s(b)$  с рассчитанными  $G_T(b, \delta b, \Delta b)$  и минимизация выражения  $\sum_i [G_s(b) - G_T(b, \delta b, \Delta b)]^2$  является чрезвычайно трудоемким процессом. К тому же погрешность такого метода сильно зависит от разброса экспериментальных точек, т.е. от отношения сигнал/шум. Более надежным является определение параметров обменных линий с использованием свойства подобия спектров, аналогично /11/. Два спектра, состоящие из двух одинаковых линий лоренцевой формулы переводятся друг в друга масштабным преобразованием. Это означает, что существует только одна зависимость между  $\delta b / \Delta b$  и каким-либо безразмерным отношением характеристик формы данного спектра.

В качестве хорошо определяемых параметров такого спектра могут быть взяты расстояния между максимумами крутизны  $\Delta$  и дублетное расщепление  $\delta$ . Составленное из них безразмерное отношение  $x = (\Delta - \delta) / (\Delta + \delta)$  связано однозначной зависимостью с  $\delta b / \Delta b$ :

$$\delta b / \Delta b = F(x) \quad (6)$$

Вид этой функции устанавливается численным расчетом (рис.2). В области  $\delta b/\Delta b \geq 0,1$  функция может быть аппроксимирована выражением

$$\delta b/\Delta b = -3,653x^2 + 4,988x - 0,062 \quad (7)$$

Данный метод нахождения  $\delta b$  и  $\Delta b$  малочувствителен к величине сигнал/шум и позволяет находить эти параметры с высокой скоростью и точностью.

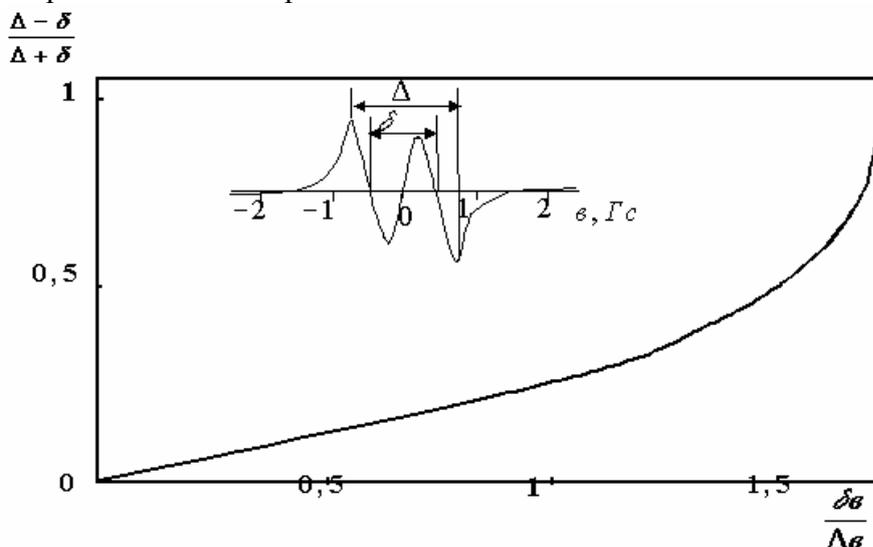


Рис.2 Экспериментальный спектр ПМР монокристалла натролита при выполнении условия обменного сужения (а) и расчетная зависимость  $F(\delta b/\Delta b)$ .

При ориентации магнитного поля  $B_0$  вдоль кристаллографических осей  $a$  и  $b$  (рис.1) наблюдается спектр, состоящий из двух линий от магнитноэквивалентных молекул воды, ширина которых сильно зависела от температуры. Первый нагрев кристалла вызывал сужение компонент дублета уже при  $T \approx 330-340$  К. Нагрев до  $T=350$  К позволял наблюдать диффузионно суженный спектр вращением монокристалла относительно оси  $C$  на угол  $1 \div 1,5^\circ$ . Амплитуда колебаний компонент, максимальная в ТНД, с поворотом уменьшалась за счет их уширения и на границах зоны, где условие обменного сужения не выполнялось, каждая линия распадалась на две широкие бесструктурные компоненты. При максимальных температурах (530К), когда еще не начиналась интенсивная дегидратация натролита, приводящая к растрескиванию, потере прозрачности и разрушению кристалла, зона наблюдения диффузионно суженного спектра расширялась до  $12-15^\circ$ .

#### Данные для квазиравновесных состояний

Для различных температур снимались зависимости ширины линии  $\Delta\omega$  от исходной дисперсии  $D(\theta - \theta_0)$ , определяемой разностью локальных магнитных полей от магнитнонеэквивалентных молекул жесткой решетки  $\Delta b = b_1 - b_2$

$$D(\theta - \theta_0) = \Delta b^2/4 \quad (8)$$

где для натролита, при ориентации  $B$  вдоль оси  $\alpha$

$$\Delta b = -(\frac{9}{2})\mu r^{-3} \cos \delta \cdot \sin(\theta_1 - \theta_2) \cdot \sin 2(\theta - \theta_0) \quad (9)$$

На рис. 3 приведены зависимости ширины линии  $\Delta\nu$  от дисперсии  $D(\theta - \theta_0)$ . Для температур  $T_1 = 352$  К и  $T_2 = 405$  К. В области, где соблюдается условие обменного сужения, ширина линии линейно зависит от исходной дисперсии линий  $D(\theta - \theta_0)$ . Тангенс угла наклона, опре-

деляющий величину времени корреляции  $\tau_c$  диффузионного движения, уменьшается с ростом температуры. Величина  $\Delta\omega_0$ , отсекаемая на оси  $\Delta\omega$  и представляющая собой остаточную ширину линии за счет межмолекулярного взаимодействия  $\Delta\omega_0 = M_2^{inter} \cdot \tau_c$ , с увеличением температуры уменьшается.

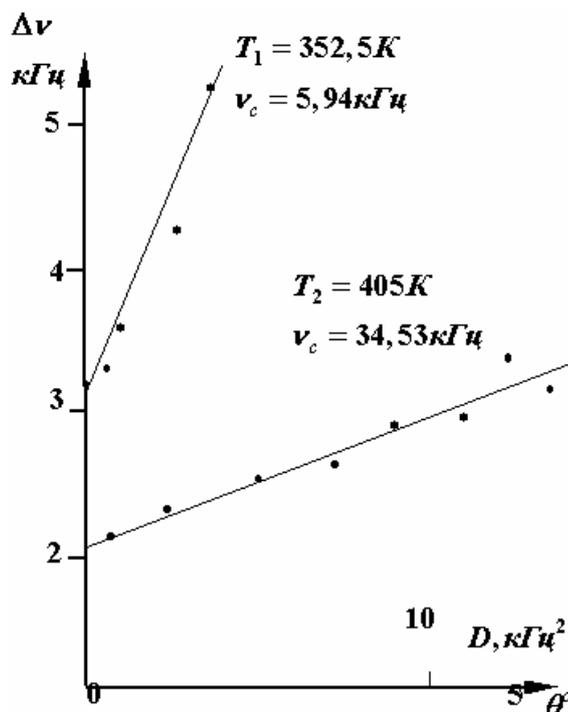


Рис. 3. Зависимость ширины линии от угла поворота и исходной дисперсии  $D(\theta - \theta_0)$  для межканальной диффузии в натролите.

Для натролита была обнаружена сильная зависимость частоты  $\nu_c$  и активационных параметров от температуры и предыстории образца. Результаты, получаемые при нагреве, сильно отличались от результатов, полученных при охлаждении. Поэтому, все эксперименты проводились на образцах, выдержанных длительное время при постоянной температуре  $T_{max}$  только на охлаждение. Кристалл находился в условиях, когда возможна частичная дегидратация, и исключающих гидратацию при охлаждении.

После выдерживания кристалла при  $T_{max} = const$  до состояния, когда  $\nu_c = const$ , снимались температурные зависимости (на охлаждение)  $\nu_c(T)$ . Полученные результаты в системе координат  $\ln \nu_c = f(1000/T)$  приведены на рис. 4, а данные определения энергий активации – в таб.1.

Зависимость активационных параметров межканальной диффузии от может быть связана с частичной потерей воды кристаллом. Однако, при температурах, значительно меньших температуры дегидратации натролита можно говорить лишь о частичной потере микроколичеств воды кристаллом, а, следовательно, такая чрезвычайно сильная зависимость активационных параметров является необычной.

Для натролита подобный эффект наблюдался при измерениях теплот дегидратации [12]. При начальной незначительной потере воды (1,5 молекулы на ячейку) наблюдалось резкое увеличение (примерно в три раза) теплоты дегидратации. Дальнейшая, почти полная дегидратация натролита приводила лишь к незначительному возрастанию теплоты дегидратации.

Энергия активации межканальных скачков для низких значений  $T_{max}$ , когда дегидратация не велика, согласуется с данными [13], что может служить подтверждением правильности данного метода определения активационных параметров. Вместе с тем, полученные данные пока-

зывают, что теплота дегидратации воды в натролите определяется главным образом энергией активации межканальных скачков.

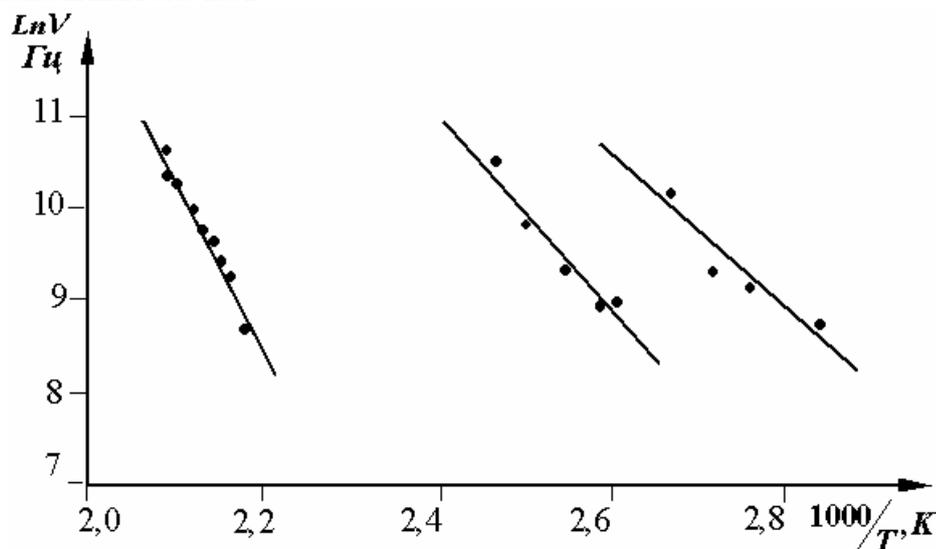


Рис.4. Экспериментальные зависимости  $v_0(T)$  для межканальной диффузии в натролите.  
 $T = 479\text{K}, 405\text{K}, 374\text{K}$   
 Кристаллы выдерживались при температурах

Таблица 1

Значения активационных параметров межканальной диффузии молекул воды в натролите

$T_{\max}$ , К	$E_0$ , ккал/моль	$v_0$ , Гц
374	$15 \pm 2$	$1,2 \cdot 10^{12 \pm 1}$
405	$22 \pm 2$	$2,6 \cdot 10^{15 \pm 2}$
479	$43 \pm 4$	$1,8 \cdot 10^{22 \pm 3}$

Дегидратация кристалла приводит к симбатному росту предэкспоненциального множителя  $v_0$  и энергии активации межканальных скачков  $E_0$ . В кинетике гетерогенных каталитических реакций эффект компенсации возрастания энергии активации ростом энтропийного члена известен [15] и описывается соотношением

$$\ln v_0 = \alpha E_0 + b \quad (10)$$

Для полученных нами активационных параметров межканальных скачков эта зависимость с хорошей точностью выполняется при  $\alpha = 1,09; b = 13,6$ .

Такая сильная зависимость энергии активации  $E_0$  межканальной диффузии от концентрации молекул воды в кристалле может быть следствием определенных деформаций алюмосиликатного каркаса. Однако, проведенные нами исследования температурной зависимости дублетных расщеплений в ТНД и результаты, полученные в [16], позволяют утверждать, что изменения ориентации межпротонных векторов не происходит и деформация, по-видимому, сводится только к сужению межканальных "окон".

### Заключение

Влияние решетки цеолита способствует своеобразной «конденсации» образующихся водных вакансий, поскольку дегидратация сопровождается сжатием кристалла. В итоге оказывается выгодным расслаивание исходной «гомогенной» системы занятых и вакантных узлов на домены, представленные безводными участками, перемежаемые гидратированными участками структуры. Из-за уменьшения размеров элементарной ячейки, обезвоженные участки полимерного кристалла оказывают давление на соседние гидратированные участки, в которых плотность вакансий относительно невелика. Результатом давления, как правило, является повышение диффузионных барьеров (Таблица 1). Резкое нарастание  $v_0$ , коррелирующее с увеличением  $U_{\text{dif}}$ , связываемое с влиянием энтропийного фактора диффузии [14,19] подтверждает факт увеличения пространственных затруднений для прыжка молекулы воды на вакантные уз-

лы по мере обезвоживания кристалла. Таким образом, можно полагать, что сильно выраженная нелинейная зависимость динамики нанокапиллярной воды от степени заполнения структурных каналов в цеолите является результатом влияния квантового ограничения молекулярной динамики, обусловленного упругими свойствами нанопористой матрицы трехмерного каркаса цеолита.

#### Литература.

1. Абрагам А. Ядерный магнетизм. - М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
2. Мороз Н.К., Габуда С.П. Прямые измерения скоростей протонного и дейтеронного обмена в монокристаллах и ориентированных биополимерах. - В сб.: Современные методы ЯМР и ЭПР в химии твердого тела, Черногоровка, 1985, с.95-97.
3. Габуда С.П., Мороз Н.К., Сабылинский А.В. Методы ЯМР измерений скоростей обменных процессов в анизотропных системах. - Тезисы докладов IX Международной летней школы по магнитному резонансу, 1987. с.105.
4. Хеберлен У., Меринг М. ЯМР высокого разрешения в твердых телах. - М: Мир. 1980, 504 с.
5. Pake G.E. Nuclear Resonance Absorption in Hydrated Crystals: Fine Structure of proton line. J.Chem.Phys., 1948, v.16, N4, p.327-337/
6. Габуда С.П., Лундин А.Г. Диффузия воды в гидратах и спектры ЯМР. - Журн. эксперим.теор.физики, 1968. т.55, № 3(9), с.1066-1076.
7. Лундин А.Г., Габуда С.П. Молекулярная диффузия и спектры ЯМР твердых тел. - Физика тв.тела, 1968,т.10,№8, с.2516-2519.
8. Сабылинский А.В. Исследование молекулярной диффузии в узкопористых цеолитах и графитах методом ядерного магнитного резонанса. Автореферат на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук - Новосибирск. 1988.
9. Artioli G., Smith J.V., Kvick A. Neutron Diffraction Study of Natrolite,  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , at 20K. Acta Cryst., 1984, C40, p.1658-1662.
10. Сапига А.В., Сергеев Н.А., Щербаков В.Н., Габуда С.П., Белицкий И.А., Пейковский анализ структуры ромбического натролита. - Журн. структ. химии, 1986, т.27, № 4, с.181-182.
11. Габуда С.П., Кригер Ю.Г., Мороз Н.К. Определение структурных параметров двухспиновых систем в поликристаллах. -Журн.структ.химии, 1976. т.17. № 2. с.347-349.
12. Hey M.H. Studies on the colates, Part III, Natrolite and metanatroilite. Mineral. Mag., 1933, t.23, p.243-289.
13. Лундин А.Г., Федин Э.И. ЯМР - спектроскопия, - М. : Наука. 1986, 224с.
14. Conner W.C. A General Explanation for the Compensation Effect: The Relationship between  $R_{\pm}$  and Activation Energy. J. of Catalysis, 1982, v.78, №1, p.238-246.
15. Сапига А.В., Сергеев Н.А., Щербаков В.Н., Габуда С.П., Белицкий И.А. Диффузия молекул воды в ромбическом натролите. — Журн. структ. химии. 1986. т. 27, № 4, с.183-184.
16. Браут Р. *Фазовые переходы*. Мир, М., 1967.
17. Паташинский А.З., Покровский В.Л. *Флуктуационная теория фазовых переходов*. Наука, М., 1982.
18. Жаботинский А.М. *Концентрационные автоколебания*. Наука, М., 1974.
19. Slotfeld-Ellngsen D., Pedersen B. *J. Phys. Chem. Sol.* **38** (1), 65 (1977)
20. Belitsky I.A., Fursenko B.A., Gabuda S.P., Kholdeev O.V., Seryotkin Yu.V. *Phys. Chem. Min.* **18**, 497 (1992).
21. Панич А.М., Белицкий И.А., Мороз Н.К. Габуда С.П. *Журн. Структ. Хим.* **31** (1), 67 (1990).