

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 $Na_{16}[Al_{16}Si_{24}O_{80}] \cdot 16H_2O$ 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 $Na_{16}[Al_{16}Si_{24}O_{80}] \cdot 16H_2O$ 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 регулярным

¹ Кафедра физики твердого тела.

² Institute of Physics, University of Szczecin, ul. Wielkopolska, 15, 70-451, Szczecin, Poland.

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**, **c** и 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

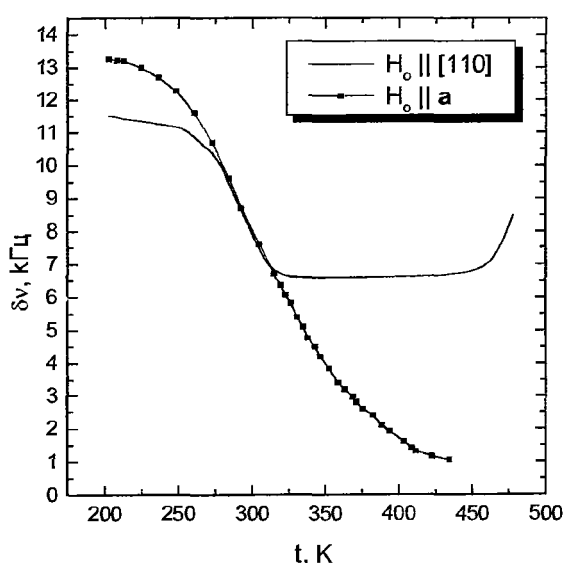


Рис. 1. Температурные зависимости ширины линий для двух ориентаций кри-

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. 2д), 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,

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

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

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

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

$$f(\Delta) = - \frac{(\nu_1 - \nu_2)^2}{\tau_c} + \frac{(\nu_1 - \nu_2)^2 + 2(\nu_1 + \Delta)(\nu_2 + \Delta)}{T_2} + \frac{2}{T_2} \left(\frac{2}{\tau_c} + \frac{1}{T_2} \right)^2, \quad (3)$$

$$\left[(\nu_1 + \Delta)(\nu_2 + \Delta) - \frac{1}{T_2} \left(\frac{2}{\tau_c} + \frac{1}{T_2} \right) \right]^2 + \left(\frac{1}{\tau_c} + \frac{1}{T_2} \right)^2 (\nu_1 + \nu_2 + 2\Delta)^2$$

здесь $\Delta = \nu - \nu_0$, $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$ - ларморовская частота протонов, τ_c - 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 \mathbf{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, 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. 2e. 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 $\nu = |\nu_1 + \nu_2|/2$. Из структурных данных [1] было установлено, что и для углов $\pm 2^\circ$ вблизи оси **a** и $\pm 5^\circ$ около оси **b** знаки ν_1 и ν_2 одинаковы, а $\nu_1 \approx \nu_2$. 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

$$f(E) = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{E-E_a}{\sigma} \right)^2}, \quad (7)$$

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. Torrie V. H., Brown I. D., Petch H. E. Neutron diffraction determination of the hydrogen positions in natrolite. // Can. J. Phys. - 1964. - 42. - P. 229 - 233.
2. Thompson R. T., Knispel R. R., Petch H. E. NMR study of the molecular motion of water in natrolite. // Can. J. Phys. - 1974. - 52. - P. 2164-2173.
3. Сапига А. В., Сергеев Н. А., Щербakov В. Н. и др. Диффузия молекул воды в ромбическом натролите. // Журн. струк. химии. - 1986. - 27. - №4. - С. 183-184.
4. Resing H.A., Davidson D.W. Commentary on the NMR apparent phase transition effect in natrolite. // Can. J. phys. - 1976. - 54. - P. 295-300.
5. Привалов А. Ф., Мурин И. В. Разупорядочение ионной подвижности в суперионном проводнике LaF_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. Киренского СО АН СССР.- Красноярск. -1981. - С. 15-38.

Анотація

Проведене порівняння експериментальної та розрахункової форми спектру ЯМР молекул води в натроліті $\text{Na}_{16}[\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ у широкому температурному діапазоні. Складний спектр ЯМР протонів, що спостерігається в області повільних рухів може бути пояснений розподілом енергії активації молекулярної дифузії.

Summary

Sapiga A. B. Sergeev N. A. // Uchenye zapiski TNU, 2000, 99, No.1, 3 — 4.

The comparison of experimental and theoretical NMR spectra of water molecules in the natrolite, $\text{Na}_{16}[\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, in wide temperature range has been performed. The observed complicated NMR spectra of ^1H nuclei in the slow motion region has been explained in assumption by distribution of an energy activation of molecular diffusion.