

С. П. ГАБУДА А. Г. ЛУНДИН

ВНУТРЕННЯЯ
ПОДВИЖНОСТЬ
В ТВЕРДОМ
ТЕЛЕ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Лундин

С. П. ГАБУДА А. Г. ЛУНДИН

ВНУТРЕННЯЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

Ответственный редактор
д-р физ.-мат. наук *Э. И. Федин*



НОВОСИБИРСК
ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1986.

УДК 546.16; 538.113; 539.143.43

Габуда С. П., Лундин А. Г. Внутренняя подвижность в твердом теле.— Новосибирск: Наука, 1986.

В монографии обсуждаются проблемы физики твердого тела, связанные с внутренней подвижностью атомов, молекул и молекулярных ионов. Рассмотрение основано на использовании современных экспериментальных методов радиоспектроскопии твердого тела, включая импульсный и стационарный ядерный магнитный резонанс. Детально проанализированы физическая картина и способы восстановления геометрии внутреннего движения в твердом теле и определения количественных характеристик подвижности — корреляционных частот и активационных барьеров. Систематизированы результаты изучения внутренней подвижности в молекулярных и ионных кристаллах и сегнетоэлектриках.

Книга рассчитана на научных работников в области радиоспектроскопии, химии и физики твердого тела, аспирантов и студентов старших курсов.

Рецензенты *М. Я. Щербакова, С. В. Земсков*

**Святослав Петрович Габуда
Арнольд Геннадиевич Лундин**

ВНУТРЕННЯЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

Утверждено к печати Институтом неорганической химии СО АН СССР

Редакторы издательства *Т. Г. Призовская, Н. В. Свобода*

Художественный редактор *Т. Ф. Каминина*

Художник *С. М. Кирильчук*

Технический редактор *Н. М. Бурлаченко*

Корректоры *Н. М. Горбачева, А. А. Надточий*

ИБ № 29992

Сдано в набор 02.10.85. Подписано к печати 31.03.86. МН-01442. Формат 60×90¹/₁₆. Бумага книжно-журнальная. Обыкновенная гарнитура. Высокая печать. Усл. печ. л. 11. Усл. кр.-отт. 11,3. Уч.-изд. л. 12,7. Тираж 1400 экз. Заказ № 937. Цена 1 р. 90 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Наука», Сибирское отделение. 630099, Новосибирск, 99, Советская, 18.

4-я типография издательства «Наука». 630077, Новосибирск, 77, Станиславского, 25.

Г $\frac{170400000-816}{042(02)-86}$ 140—86—II

© Издательство «Наука», 1986 г.

ВВЕДЕНИЕ

Первые доказательства существования внутреннего движения в твердом теле были получены более ста лет назад. В плотно прижатых брусках металла (золото и платина) наблюдалось взаимное проникновение вещества через границу контакта в глубь соседнего бруска. Наблюдавшееся явление было объяснено процессом взаимной диффузии атомов в твердой фазе.

Принципиальная возможность существования процессов диффузии атомов и молекул в твердом теле основывается на том, что вопреки распространенному представлению атомы не привязаны жестко к фиксированным узлам кристаллической решетки, а совершают тепловые колебания около положений равновесия с амплитудой, флуктуирующей в широких пределах. Всегда существует некоторая вероятность того, что амплитуда окажется настолько большой, что атом сможет скачком перейти из одного узла в другой, свободный, либо в междоузлие.

Скорость диффузии атомов сильно зависит от температуры. Например, примесный атом углерода в железе при комнатной температуре совершает один прыжок в среднем за 25 с. Вблизи же температуры плавления железа (1545°C) каждый атом углерода за 1 с совершает около $2 \cdot 10^{14}$ прыжков. Близкие по величине значения скоростей диффузии найдены и для других веществ. В настоящее время хорошо известно, что диффузионная подвижность является одной из наиболее важных характеристик поведения твердых тел при высоких температурах.

Практическое значение рассмотренных явлений в твердых телах исключительно велико. Диффузионная имплантация примесных ионов в германий вблизи его температуры плавления является основой технологии при производстве полупроводниковых приборов. Другое чрезвычайно важное применение диффузии в твердом теле — метод диффузионной сварки в вакууме (ДСВ). Среди основных достоинств ДСВ отмечены очень высокое качество сварного шва при сохранении свойств свариваемых изделий и отсутствие необходимости применения специальных флюсов и электродов, присадочных проволок из драгоценных металлов. ДСВ характеризуется отсутствием вредных выбросов и излучения. Самое замечательное достоинство диффузионной твердотельной сварки — возможность получения прочных неразъемных со-

единений между такими обычно не свариваемыми материалами, как сталь и графит, кварц и медь, кварц и алюминий, стекло и керамика и др. Использование дополнительных активирующих (твердотельных) прокладок позволяет соединять несовместимые для ДСВ материалы, например медь с графитом через ниобий-титановую прокладку.

На явлении диффузии ионов в ионных кристаллах основано использование некоторых из них (так называемых суперионных проводников) в качестве твердых электролитов в производстве твердотельных батарей и аккумуляторов электрического тока. Возникновение аномально высокой ионной электропроводности некоторых неметаллов тесно связано с молекулярной природой внутренней подвижности в твердом теле. Аномально высокая внутренняя подвижность лежит в основе сверхпластичности — интересного и практически важного свойства некоторых твердых тел, заключающегося в способности течь под небольшим давлением и сохранять прежнюю форму после его снятия. С явлением пластичности связана ползучесть твердых тел (крип), ограничивающая срок службы узлов, работающих при высоких температурах (таких, как лопатки газовых турбин).

С явлением диффузии тесно связана самодиффузия — взаимное перемещение атомов и молекул из одной части кристалла в другую, не сопровождаемое массопереносом. Особый вид представляет кольцевая диффузия и ее предельный случай — заторможенное вращение (реориентация молекул и молекулярных ионов в твердом теле). Реориентация связана с крутильными колебаниями молекул (либрациями) точно так же, как диффузия с тепловыми (трансляционными) колебаниями атомов.

Прямое наблюдение трансляционной диффузии и самодиффузии может осуществляться с помощью ряда методов, например меченых изотопов. В то же время первые представления о кольцевой и ориентационной диффузии в твердом теле основывались лишь на косвенных данных, полученных в 20—30-х гг. на основе макроскопических измерений теплоемкости и диэлектрической проницаемости. Были высказаны, в частности, предположения о связи некоторых твердотельных фазовых переходов (полиморфных превращений) с возникновением вращения аммонийных групп в хлористом аммонии и молекул CH_4 в твердом метане [1, 2]. В ряде работ И. В. Курчатова [3] внутреннее вращение дипольных молекул в кристаллах связывается с проявлением сегнетоэлектрических свойств и особенностей поведения диэлектрической проницаемости. Несмотря на значительные усилия теоретиков и экспериментаторов, детальный молекулярный механизм внутреннего вращения в твердых телах оставался неясным вплоть до 50—60-х гг., когда были развиты эффективные прямые методы изучения микроскопических характеристик элементарного вращательного процесса.

Наиболее разработан среди них метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР), сыгравший важную роль в развитии представ-

лений о внутреннем движении в твердом теле. Со времени открытия ЯМР (1946 г.) опубликовано более 5 тысяч работ, посвященных изучению внутреннего движения. Уже в первых из них установлено, что время ядерной спин-решеточной релаксации минимально, если частота ЯМР равна средней частоте реориентационных прыжков. Варьируя внешнее магнитное поле и частоту ЯМР, можно измерять частоты движения в интервале от $\sim 10^6$ до $5 \cdot 10^8$ Гц. Разработка современных вариантов импульсной когерентной техники ЯМР привела к постановке уникальных физических экспериментов во вращающейся системе координат, позволяющих на несколько порядков понижать эффективную ларморовскую частоту ЯМР и тем самым измерять ультрамедленные движения с частотой в пределах 10^3 — 10^6 Гц [4].

Особенность релаксационных ЯМР-экспериментов состоит в том, что они позволяют с большой точностью измерять параметры внутреннего движения (т. е. частоты движения и активационные барьеры), оставляя в стороне пространственный аспект. Геометрию вращательных прыжков удастся установить только методами спектроскопии ЯМР твердого тела. В работах [5, 6] впервые детально показано, как из анализа спектров ЯМР могут быть разделены трансляционное диффузионное и реориентационное движение молекул в кристаллах. Анализ спектров ЯМР на примере суперионных проводников [7, 8] позволил впервые показать, как может быть проанализировано диффузионное движение в одной из нескольких ионных подрешеток, иногда называемое плавлением подрешетки. В данной книге показано, как из анализа угловых зависимостей спектров ЯМР монокристаллов могут быть с большой точностью определены частоты элементарных атомарных прыжков в пределах от 10^4 до 10^2 Гц и ниже, что позволяет спектроскопии ЯМР успешно конкурировать в области изучения ультрамедленных движений с усовершенствованными методами исследования ЯМР-релаксаций.

Среди других методов важнейшее место принадлежит исследованиям неупругого рассеяния нейтронов [9]. Реориентирующиеся молекулы в кристалле ведут себя по отношению к падающему монохроматическому пучку нейтронов как независимые рассеивающие центры. Интенсивность рассеяния, измеренная как функция переданного рассеивающему центру импульса, несет информацию о геометрии реориентационного движения, тогда как интенсивность рассеяния в зависимости от передаваемой энергии позволяет найти спектр элементарных возбуждений. Очень высокие требования к регистрирующей аппаратуре и к источникам мощных монохроматических пучков нейтронов обусловили более позднее и меньшее по сравнению с ЯМР развитие этого несомненно перспективного направления.

Следует упомянуть и о традиционных спектроскопических методах видимого и ИК-диапазонов и спектроскопии комбинационного рассеяния света [10] для получения информации о внутреннем движении в твердом теле.

Глава 1

ТВЕРДОЕ ТЕЛО ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

1.1. ПОДВИЖНОСТЬ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

Метод радиоактивных изотопов, предложенный Хевеши в 1913 г., не только демонстрирует само явление диффузии и самодиффузии, но и позволяет получить точные значения параметров внутренней подвижности атомов и молекул.

Сущность метода состоит в следующем. На поверхность образца изучаемого вещества наносится тонкий слой, содержащий радиоактивные изотопы того же либо других веществ, диффузия атомов которых представляет интерес. Подготовленный таким образом материал выдерживается в течение определенного времени при фиксированных температуре и давлении. В конце эксперимента образец разрезают на тонкие пластинки, параллельные нанесенному радиоактивному слою. Радиоактивность отдельных пластинок отражает точное число (или концентрацию n^*) радиоактивных атомов, продиффундировавших сквозь образец и достигших данного слоя на расстоянии h от нанесенного радиоактивного слоя. Точные измерения зависимостей n^* от h и от времени t от начала эксперимента показали, что при данных внешних условиях скорость нарастания концентрации радиоактивных атомов пропорциональна второй производной этой концентрации по глубине:

$$\partial n^*/\partial t = D \partial^2 n^*/\partial h^2, \quad (1.1)$$

где D — константа диффузии. При изменении температуры изменяется лишь численное значение коэффициента D . Было найдено, что в широком интервале температур для D выполняется закон Аррениуса:

$$D = A \exp(-E/kT), \quad (1.2)$$

где A и E — константы, численные значения которых определены для целого ряда металлов. Для A они составляют от 10 (Cu) до 10^{-3} (Bi) $\text{см}^2/\text{с}$. Для E имеют порядок ~ 100 кДж/моль. Интересно, что значения E оказываются во всех случаях близки к скрытым теплотам испарения тех же металлов и составляют от их величины 60—80%.

1.2. РЕОРИЕНТАЦИЯ МОЛЕКУЛ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ

Простейшей физической моделью, иллюстрирующей понятие о вращении молекул, является жесткий ротатор, которым является любая молекула, вращающаяся вокруг неподвижной оси z , равно как и любое другое твердое тело произвольной формы. Вращательная степень свободы описывается углом свободного поворота φ . Функция Гамильтона [11] ротатора имеет вид

$$H = (1/2I) p_{\varphi}^2 + \Phi(\varphi), \quad (1.3)$$

где первое слагаемое описывает кинетическую, а второе — потенциальную энергию ротатора. Величина $p_{\varphi} = I d\varphi/dt$ является вращательным импульсом, канонически сопряженным с переменным углом φ , а I — момент инерции тела относительно оси:

$$I = \sum_i m_i r_i^2,$$

где m_i — масса i -го атома в молекуле, r_i — расстояние этого атома от оси вращения.

Функция Гамильтона ротатора может рассматриваться как оператор, если в ней вращательный импульс заменяется на оператор момента импульса:

$$p_{\varphi}^2 \rightarrow -\hbar^2 \hat{L}_z^2, \quad (1.4)$$

где \hat{L}_z — z -составляющая оператора момента импульса. Если потенциальная энергия $\Phi(\varphi) = \text{const} = 0$, то собственные значения энергии свободного вращения ротатора вокруг закрепленной оси

$$\varepsilon_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1), \quad (1.5)$$

где $l = 0, 1, 2, \dots$ — орбитальное квантовое число. При этом все собственные значения, за исключением соответствующего основному состоянию, являются вырожденными.

В реальных системах $\Phi(\varphi)$ вследствие межмолекулярного взаимодействия не является постоянной величиной и, как функция φ , имеет несколько максимумов и минимумов. Вращение ротатора при $\Phi(\varphi) \neq \text{const}$ называется заторможенным. Обычно выделяют два крайних случая:

1. Если $\Phi_{\text{макс}}$ и $\Phi_{\text{мин}}$ — величины абсолютных максимума и минимума функции $\Phi(\varphi)$, то существует область температур

$$T \gg (\Phi_{\text{макс}} - \Phi_{\text{мин}})/k, \quad (1.6)$$

(k — постоянная Больцмана), в которой заторможенный ротатор с хорошим приближением может рассматриваться как свободный. В подобных случаях имеется внутренняя степень свободы с соответствующим вкладом в теплоемкость вещества.

2. Если величины максимумов и минимумов $\Phi(\varphi)$ таковы, что в доступной области температур действует соотношение

$$(\Phi_{\max} - \Phi_{\min})/k \gg T, \quad (1.7)$$

то наиболее вероятно пребывание ротатора вблизи минимумов потенциальной энергии. Разлагая функцию $\Phi(\varphi)$ в ряд Тейлора вблизи значения φ_0 , соответствующего Φ_{\min} , получим

$$\Phi(\varphi - \varphi_0) \approx f/2 \cdot (\varphi - \varphi_0)^2, \quad (1.8)$$

где f — силовая постоянная колебательного (либрационного) движения в области минимума энергии.

В промежуточном случае точного решения уравнения Шредингера для ротатора не получено. Однако известны приближенные решения для этой области, показывающие, как с ростом температуры вначале возрастает вероятность заселения высоколежащих колебательных (либрационных) состояний, вслед за которыми с возрастающей вероятностью заселяются ротационные состояния, т. е. состояния с энергиями ε_l , большими Φ_{\max} .

1.3. ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ НА ТЕПЛОЕМКОСТЬ КРИСТАЛЛОВ

Важнейшим макроскопическим параметром, связанным с наличием вращательных степеней свободы у молекул, является теплоемкость. Для свободного классического ротатора по закону равнораспределения энергии по степеням свободы вклад вращательной степени свободы в теплоемкость составляет

$$c_v^{\text{вращ}} = 1/2R = 4,157 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}, \quad (1.9)$$

где R — газовая постоянная. Если ось ротатора жестко не фиксирована (волчок или гироскоп), такое тело обладает уже тремя степенями свободы. Соответствующий вклад в теплоемкость в

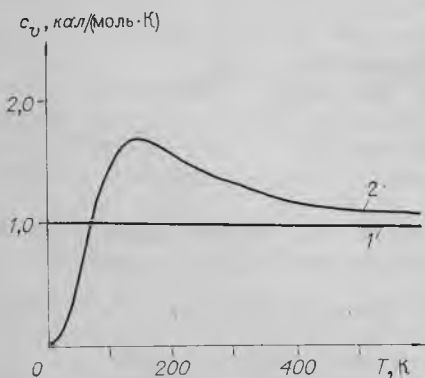


Рис. 1.1. Теоретическая температурная зависимость c_v для свободного (1) и заторможенного (2) ротаторов.

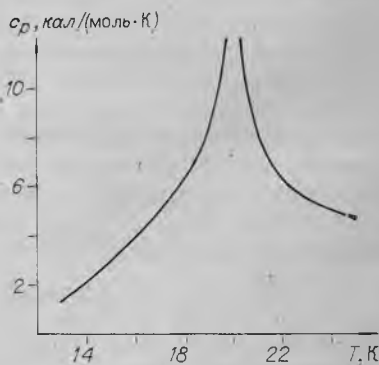


Рис. 1.2. Экспериментальная зависимость теплоемкости твердого метана от температуры.

силу того же закона окажется в три раза больше. Для аксиальных, например, двухатомных молекул возможны только две степени свободы, и в случае их свободного вращения величина вклада в теплоемкость окажется в два раза больше, чем для классического ротатора.

Для заторможенного ротатора картина существенно сложнее. В области температур $T \ll (\Phi_{\text{макс}} - \Phi_{\text{мин}})/k$ заторможенный ротатор вырождается в осциллятор. Теплоемкость такой системы описывается как теплоемкость осциллятора. В области $T \gg \gg (\Phi_{\text{макс}} - \Phi_{\text{мин}})/k$ заторможенный ротатор вырождается в практически свободный, и его теплоемкость описывается законом равнораспределения. В промежуточной же области температурная зависимость теплоемкости характеризуется тепловой аномалией типа Шоттки. Пример типичного поведения c_p представлен на рис. 1.1. Данные расчетов для реориентации молекулы CH_4 вокруг фиксированной оси третьего порядка C_3 взяты из таблиц [12].

Для сравнения ожидаемой картины температурной зависимости теплоемкости с экспериментом приведены классические данные по теплоемкости твердого метана (рис. 1.2), полученные Клоузиусом в 1929 г. [2]. Главной неожиданностью оказалось то, что в действительности на кривой вместо плавной аномалии наблюдается типичная лямбда-точка.

Полученная зависимость c_p от температуры впервые детально проанализирована в [13]. С учетом численных значений коэффициентов теплового расширения и сжимаемости были рассчитаны экспериментальные значения c_p , а затем, после вычета решеточного дебаевского вклада, было найдено опытное значение $c_p^{\text{вращ}}$ для твердого метана. Оказалось, что в области температуры плавления твердого метана величина $c_p^{\text{вращ}}$ составляет $12,5 \pm \pm 0,5$ Дж/(моль · град), что практически совпадает с теплоемкостью свободного волчка. При понижении температуры, в согласии с ожидаемым поведением (см. рис. 1.1), величина $c_p^{\text{вращ}}$ растет, однако фазовый переход (по-видимому, второго рода) радикально изменяет термодинамическое поведение образца. При анализе огромного множества аналогичных данных, полученных для других веществ — как молекулярных, так и ионных, возникает вопрос, существует ли внутренняя связь между фазовым переходом и вращением молекул в высокотемпературной фазе? Важно также установить, каким образом свободное или почти свободное вращение молекул в твердой фазе может сочетаться с сохранением упругой жесткости твердого тела. С данным вопросом тесно связана и проблема сверхпластичности высокотемпературной фазы твердого метана и других молекулярных веществ. Практически все твердые вещества способны «течь» при достижении определенного давления, называемого пределом пластической деформации. Оказалось, что этот предел для высокотемпературной фазы твердого метана и других молекулярных ве-

ществ почти на порядок ниже, чем для низкотемпературной. Столь резкое изменение механических свойств пластичности означает, по-видимому, существенную перестройку потенциала межмолекулярного взаимодействия.

1.4. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Входящая в формулу (1.3) потенциальная энергия ротатора может зависеть не только от угла поворота φ_i молекулы i , но и от межмолекулярного расстояния R_{ij} между центрами масс молекул i и j в кристалле и угла поворота φ_i j -й молекулы:

$$\Phi_{ij} = \Phi_{ij}(R_{ij}, \varphi_i, \varphi_j). \quad (1.10)$$

Элементарные либрационные возбуждения (торсионные колебания) или либрационные моды являются аналогом фононных мод, описывающих коллективные трансляционные колебания в кристаллах. Энергетические зоны либрационных колебаний в большинстве случаев узкие, и поэтому их зачастую аппроксимируют эйнштейновскими модами, энергия которых не зависит от волнового вектора. Однако такое приближение при рассмотрении молекулярных кристаллов является слишком грубым. Конечная ширина зоны либрационных колебаний вследствие зависимости Φ_{ij} от взаимной ориентации молекул существенна для всех коллективных свойств, связанных с ориентационной упорядоченностью молекул, ориентационными фазовыми переходами типа порядок — беспорядок, распространяющимися либрационными возбуждениями, являющимися аналогом хорошо известных спиновых волн.

Для расчета суммарного потенциала, действующего в кристалле на i -ю молекулу со стороны всех ее N соседей, находят сумму

$$\Phi_i(R_i, \varphi_i) = \sum_{j=1}^N \Phi_{ij}(R_{ij}, \varphi_i, \varphi_j). \quad (1.10a)$$

Очевидно, что вследствие трансляционных и крутильных колебаний пространственные (R_i, R_j) и угловые (φ_i, φ_j) координаты молекул в кристалле зависят от времени. Поэтому величина Φ_j должна быть усреднена по всем возможным состояниям соседей i -й молекулы:

$$U(\varphi_i, t) = \int \prod_{j=1}^N dR_j \prod_{j=1}^N d\omega_j \rho(R_j, \varphi_j; t) \Phi_i(R_i, \varphi_i), \quad (1.11)$$

где $\rho(\varphi_i, R_j; t)$ — матрица плотности молекулярного кристалла. В большинстве случаев для расчета (1.11) используют различные приближения, например, путем замены ρ на произведение одночастичных матриц плотности (приближение Хартри).

Потенциал (1.11) можно разложить на стационарную и флуктуирующую части:

$$U(\varphi_i, t) = U_{\text{ст}}(R_i^0, \varphi_i^0) + U_{\text{фл}}[(R_i - R_i^0), (\varphi_i - \varphi_i^0), t], \quad (1.12)$$

где φ_i^0 и R_i^0 — равновесные угловые и пространственные координаты i -молекулы.

1.5. КООПЕРАТИВНОЕ ПОВЕДЕНИЕ РЕОРИЕНТАЦИЙ

Количественно зависимость Φ_{ij} от взаимной ориентации молекул может быть выражена на языке мультиполь-мультипольного взаимодействия, например квадруполь-квадрупольного взаимодействия двухатомных гантелевидных молекул типа твердого водорода H_2 или кислорода O_2 , октуполь-октупольного взаимодействия тетраэдрических молекул метана CH_4 или, наконец, диполь-дипольного взаимодействия гетероатомных молекул типа HCl . Природа таких взаимодействий может быть весьма различной — от чисто электростатических и вандерваальсовских до слабых многочастичных обменных сил типа Крамерса — Андерсона. Их общим свойством является очень резкая зависимость от расстояния (например, R_{ij}^{-12} или R_{ij}^{-6}) и малая величина эффективного радиуса взаимодействия. Вследствие этого коллективные эффекты ротационного движения могут проявляться лишь при очень высоких температурах, когда достаточно велика вероятность одновременной переориентации молекул i и j , для которых $\Phi_{ij} \neq 0$.

Увеличение концентрации одновременно реориентирующихся молекул с $\Phi_{ij} \neq 0$ должно вести к фазовому переходу. На языке теории протекания [14, 15] состояние, когда происходит одновременная реориентация молекул i и j , для которых $\Phi_{ij} \neq 0$, принято называть целой связью между i и j . При этом существует множество других молекул i и j , для которых $\Phi_{ij} = 0$ и которые характеризуются как находящиеся в состоянии разорванной связи. По мере увеличения частоты реориентации концентрация x целых связей растет. Естественно, что могут также возникать кластеры, объединяющие несколько молекул целыми связями. В теории протекания вычисляют вероятность $P(x)$ образования бесконечного кластера при данной концентрации целых связей x . Отличная от нуля вероятность появления такого кластера в бесконечной решетке означает некоторое качественное изменение свойств.

На рис. 1.3 представлены полученные в [14] теоретические зависимости $P(x)$ для различных типов кристаллических решеток. Видно, что существует критическое значение x_c , являющееся нижним пределом x , для которых $P(x) \neq 0$. Это значение называется порогом протекания: при $x < x_c$ вероятность образования бесконечного кластера обращается в нуль. Согласно численным расчетам, вблизи x_c $P(x) \sim (x - x_c)^\beta$, где β — константа.

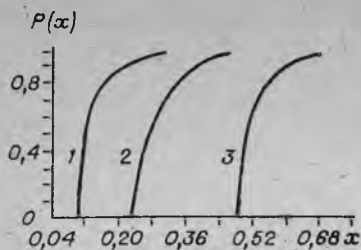


Рис. 1.3. Теоретическая зависимость $P(x)$ для ГЦК (1), примитивной кубической (2) и квадратной (3) кристаллических решеток.

Таким образом, поведение $P(x)$ во всех отношениях напоминает поведение параметра порядка фазового перехода второго рода, например намагниченности в ферромагнетике. По аналогии с фазовыми переходами второго рода константу β называют критическим индексом.

Что реально при этом изменяется в кристалле? В простейшем случае при переходе от состояния с $P(x) = 0$ к состоянию $P(x) \neq 0$ может происходить трансформация исходного синусоидального потенциала $\Phi(\varphi)$ к более сложному многоминимумному или солитоноподобному (рис. 1.4). В этом случае имеет место фазовый переход типа порядок — беспорядок, примером которого может быть превращение в P_4 (белый фосфор) или в KPF_6 . Однако главную трудность представляет принципиальная возможность переходов к $P(x) \neq 0$ без изменения кратности потенциала межмолекулярного взаимодействия и, следовательно, кристаллографической симметрии системы. В течение длительного времени сама возможность подобной ситуации рассматривалась в качестве доказательства ее абсурдности.

В настоящее время хорошо известны примеры фазовых переходов в твердых телах, при которых кристаллографическая симметрия не изменяется, например в некоторых металлах — в цери и цезии, в халькогенидах редкоземельных металлов со структурой NaCl (например, SmS) и др. [16]. Такие фазовые переходы принято называть изоморфными или изоструктурными. Как правило, они связаны с изменением электронных состояний

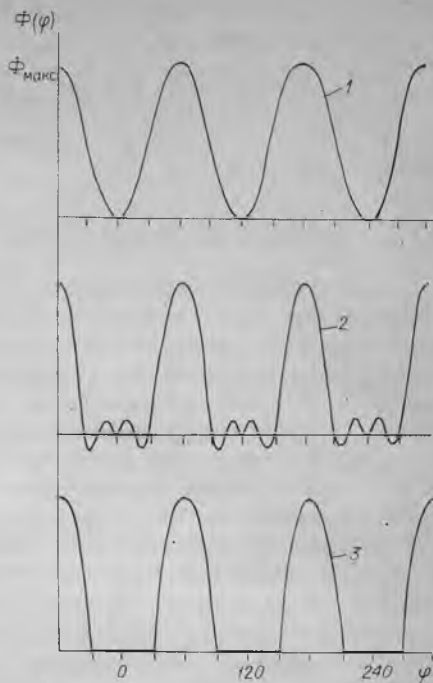


Рис. 1.4. Зависимости $\Phi(\varphi)$ для молекул с осью симметрии в упорядоченной (1) и разупорядоченной (2, 3) фазах.

и связанных с ними ионных радиусов. В подобных случаях фазовый переход второго рода может быть связан с изменением симметрии волновых функций кристалла. Можно показать, что и чисто реориентационный фазовый переход может быть связан с изменением симметрии волновых функций кристалла.

1.6. КРИТЕРИЙ РОТАЦИОННОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Приведенные примеры и теоретические положения позволяют уточнить условия и рамки, в пределах которых фазовый переход в системе с реориентирующимися молекулами или радикалами может возникать в действительности.

Рассмотрим более подробно кристалл, содержащий реориентирующиеся молекулы или радикалы. Если температура кристалла достаточно низка, так что выполняется неравенство (1.7), то большинство составляющих кристаллы молекул находятся в самых низких состояниях колебательного (либрационного) спектра. Колебания молекул вблизи минимумов потенциала (1.8) имеют характер эйпштейновской моды, частота которой ν_0 может быть рассчитана по формуле

$$\nu_0 = 1/2\pi (f/2J)^{1/2}, \quad (1.13)$$

где f — силовая константа, определяемая как коэффициент пропорциональности между величиной угла поворота φ молекулы от некоторого равновесного положения и возвращающим моментом силы \vec{M} :

$$\vec{M} = -f\vec{\varphi}. \quad (1.14)$$

Потенциал этой силы $U = -\text{grad } \vec{M}$ для молекулы или радикала, обладающих осью симметрии C_n , имеет, как правило, синусоидальную форму, и его удобно представить в виде

$$U = E_A/2(1 - \cos 2n\varphi), \quad (1.15)$$

где E_A — энергия активации реориентации, принимаемая равной

$$E_A = \Phi_{\text{макс}} - \Phi_{\text{мин}}. \quad (1.16)$$

Для случая, когда φ мало и молекула совершает лишь малые колебания вблизи равновесного положения, потенциальная яма является параболической

$$U = n^2 E_A \varphi^2 / 2. \quad (1.16a)$$

Отсюда следует, что частота либраций может быть представлена в виде

$$\nu_0 = \frac{n}{2\pi} (E_A/2J)^{1/2}. \quad (1.17)$$

Из сравнения с формулой (1.13) видно, что для синусоидального

потенциала и для случая малых колебаний силовая константа связана с активационным барьером соотношением

$$f = n^2 E_A. \quad (1.18)$$

При конечной температуре T заселяется не только основное состояние, но и возбужденные либрационные и даже ротационные (надбарьерные). Их заселенность n определяется Больцмановским законом

$$n = n_0 \exp(-E_A/kT), \quad (1.19)$$

где n_0 — заселенность основного состояния.

Важное значение имеет корреляционная частота реориентации ν_c , определяемая соотношением

$$\nu_c = \nu_0 \exp(-E_A/kT), \quad (1.20)$$

называемым также законом Аррениуса. Здесь ν_c — частота либраций, имеющая в данном случае смысл числа атак на барьер, а ν_0 — число успешных преодолений в единицу времени.

Математическое ожидание достоверной встречи одновременно реориентирующихся в соседних узлах решетки молекул или радикалов (состояние целой связи) можно определить с помощью формулы (1.19). Если число соседних молекул, для которых $\Phi_{ij} \neq 0$ (координационное число данной молекулы), равно N , то одновременная реориентация не менее чем двух таких молекул будет осуществляться при корреляционной частоте, равной

$$\nu_c^{\text{крит}} = \nu_0/N. \quad (1.21)$$

При достижении средней (корреляционной) частоты реориентационных прыжков $\nu_c^{\text{крит}}$ во всем кристалле возникают бесконечные цепи из одновременно реориентирующихся молекул, взаимное смещение которых может привести к деформации (скачку объема) всего кристалла.

Скачкообразное увеличение объема кристалла (фазовый переход первого рода) в общем случае может привести к изменению структуры. Такое изменение не является обязательным. В этом случае на фазовой диаграмме кристалла должна существовать критическая точка, в которой фазовый переход первого рода становится переходом второго рода. При этом можно убедиться, что скачкообразное изменение симметрии связано с изменением волновых функций кристалла.

Угловая часть волновой функции ротатора имеет вид

$$\psi = c \exp(il_z \varphi), \quad (1.22)$$

где l_z — орбитальное квантовое число. Если данная молекула находится в одном из либрационных состояний, для нее $l_z = 0$. Ясно, что при низких температурах, когда заселены преимущественно состояния $\psi(l_z = 0)$, коррелятор [17]

$$K(R_i, R_j) = \langle |\psi(R_i)| \rangle \langle |\psi(R_j)| \rangle \langle \exp[i(l_z^i - l_z^j) \varphi] \rangle \quad (1.23)$$

остается конечным при $|R_i - R_j| \rightarrow \infty$. В пределе высоких температур, когда $l_z(R_i) \neq l_z(R_j) \neq 0$, среднее значение K обращается в нуль из-за отсутствия корреляции фаз вращения молекул.

Заметим, что возможность описания реориентирующихся молекул с помощью волновых функций ротатора (1.22) подвергалась сомнению в связи с тем, что в этом случае l_z является плохим квантовым числом. Однако прямые измерения констант спин-вращательного взаимодействия в ротационных фазах некоторых кристаллов [19] показывают, что в действительности газовая модель молекулярного вращения в некоторых жидкостях и пластических твердых телах может оказаться вполне оправданной. Для этого необходимо, чтобы потенциал $\Phi(\varphi)$ имел горизонтальные участки (см. рис. 1.4, 3), поскольку лишь для подобного потенциала возможны состояния, характеризующиеся моментом импульса.

1.7. САМОДИФФУЗИЯ И КОЛЬЦЕВАЯ ДИФФУЗИЯ

Реориентация молекул в кристалле является частным случаем более широкого класса диффузионных явлений. Будем рассматривать только такие из них (называемые самодиффузией), при которых состав кристалла и любых его частей в среднем не изменяется. Частными случаями самодиффузии являются кольцевая диффузия и самодиффузия с использованием вакансионного и междоузельного механизмов.

Кольцевая диффузия связанных друг с другом атомов в молекуле вырождается в реориентацию, поэтому для нее справедливы все результаты, полученные при рассмотрении реориентации молекул.

В качестве примера можно привести диффузию молекул воды в диоптазе $\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [21]. В этом кристалле молекулы воды расположены в виде изолированных друг от друга шестерных колец $(\text{H}_2\text{O})_6$, как бы вырезанных из структуры льда. По дан-

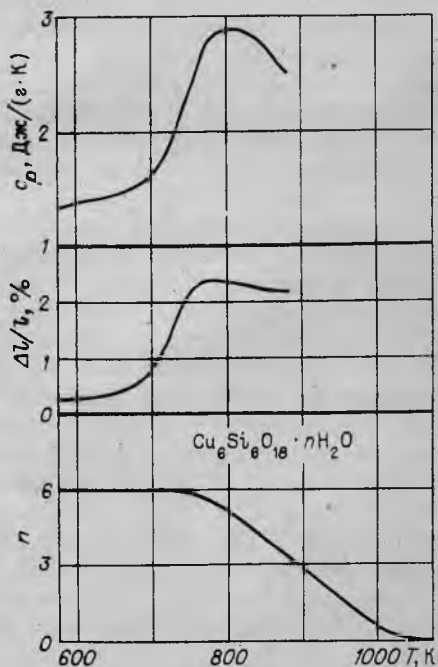


Рис. 1.5. Зависимость теплоемкости, коэффициента линейного расширения и потери веса диоптаза от температуры.

Резкое увеличение теплоемкости и размеров начинается до начала потери веса. Данные И. О. Белицкого.

ным ЯМР [21], эти кольца при 100°C реориентируются с частотой $\nu_c \approx 10^5$ Гц, как единая жесткая группировка. Если принять $\nu_0 = 10^{12}$ Гц, можно оценить на основании уравнения Аррениуса (1.20), что корреляционная частота кольцевой диффузии достигает значений порядка $\nu_c^{\text{крит}} \approx 10^{11}$ Гц вблизи $T \sim 10^3$ К. На опыте уже при 800 К (рис. 1.5) наблюдается начало выделения и необратимой потери воды этим кристаллом, сопровождаемое изменением цвета [22]. Однако анализ данных макроскопических исследований диоптаза (см. рис. 1.5) показывает, что anomalous поведение теплоемкости и коэффициента линейного расширения кристалла начинается еще до начала дегидратации. Этот результат может служить экспериментальным подтверждением существования коллективных эффектов и в случае кольцевой диффузии.

1.8. САМОДИФФУЗИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕЖДОУЗЛИЙ В КРИСТАЛЛАХ

Классический пример самодиффузии с использованием междоузлий может представлять анионная подвижность во флюорите, CaF_2 и других изоструктурных кристаллах [23], в которых наблюдается анионная проводимость, благодаря чему их относят к особому классу твердых электролитов или суперионных проводников.

Электропроводность флюорита связывается с междоузельным механизмом диффузии ионов фтора. Пространственная группа флюорита $Fm\bar{3}m$, катионы занимают четырехкратные позиции типа a с координатами (000), анионы — восьмикратные типа c с координатами (1/4; 1/4; 1/4). Различными методами показано, что с некоторой вероятностью анионы могут заселять пустые (междоузельные) частные четырехкратные позиции типа b с координатами (1/2 00).

Заселение позиций b в структуре флюорита не может влиять на пространственную симметрию кристалла. Тем не менее с ростом температуры (скорости диффузии и связанной с ней проводимости кристалла) наступает при 1200 К фазовый переход второго рода [23] с хорошо выраженными тепловыми аномалиями. Его природа может быть связана с тем, что достигается критическое значение корреляционной частоты диффузии, при которой перекрываются сферы деформаций, одновременно преодолеваящих диффузионный барьер анионов.

По данным ЯМР, корреляционная частота диффузии фтора во флюорите при 500 К составляет 10^9 Гц. Исходя из значения $\nu_0 = 2,4 \cdot 10^{13}$ Гц, полученного из данных ИК-спектроскопии, можно найти по формуле (1.20), что критическое значение корреляционной частоты (1.21) может быть достигнуто при температурах, близких к температуре наблюдающегося фазового перехода.

Поскольку по его обеим сторонам симметрия кристалла одна и та же, необходимо найти физическую величину, которая могла бы играть роль параметра порядка фазового перехода. В низкотемпературной фазе атомы кристалла закреплены в своих узлах и описываются волновыми функциями трехмерного осциллятора. В высокотемпературной фазе значительная часть атомов находится в состоянии, когда их энергия выше энергии связи, и они могут характеризоваться импульсом и волновой функцией в форме блоховской плоской волны [18]. Обозначая через \vec{r} и \vec{r}' координаты ионов, запишем коррелятор

$$K(\vec{r}, \vec{r}') = \langle |\psi(\vec{r})| \rangle \langle |\psi(\vec{r}')| \rangle \langle \exp i[\omega(\vec{r}) - \omega(\vec{r}')] \rangle, \quad (1.24)$$

который обращается в нуль при $|\vec{r} - \vec{r}'| \rightarrow \infty$, поскольку отсутствует какая-либо корреляция надбарьерного диффузионного движения атомов в структуре. В низкотемпературной упорядоченной фазе K отличен от нуля.

1.9. САМОДИФФУЗИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВАКАНСИЙ

Для молекулярных кристаллов более вероятным является механизм диффузии с использованием вакансий по Шоттки. При конечной температуре всегда имеются незанятые узлы. Если работа по удалению некоторой молекулы из кристалла равна E_B , то концентрация вакансий d определяется формулой [24]

$$d = (n_B/n_0) \exp(-E_B/kT), \quad (1.25)$$

где n_0 — полное число узлов в единице объема кристалла.

Молекулы, оказавшиеся вблизи вакансии, могут переместиться на свободный узел. Если энергия активации такого движения равна E_A , то суммарная частота движения будет складываться из двух описанных процессов:

$$v_e = v_0 \exp[-(E_A + E_B)/kT]. \quad (1.26)$$

С точки зрения теории протекания должно существовать некоторое критическое число вакансий (порядка $d = 10^{-1}$), при котором в кристалле возникнут бесконечные кластеры незанятых узлов. При этом возможны два различных варианта поведения системы в зависимости от соотношения энергий E_A и E_B .

Если $E_A > E_B$, в кристалле в процессе нагревания будет лишь расти число дырок, тогда как «залечивание» вакансий будет относительно медленным. Такое состояние можно отождествить с переходом в газообразную фазу (сублимацией), которая должна протекать без значительного увеличения трансляционной подвижности в твердой фазе. Если $E_A < E_B$, можно ожидать значительного увеличения трансляционной подвижности при высоких температурах.

1.10. ДИНАМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ВНУТРЕННИХ ДВИЖЕНИЙ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

Представленная выше традиционная классификация возможных вариантов внутренней подвижности в твердом теле не отражает различий внутренней природы движения. В соответствии с (1.12) характер движения зависит от соотношения между статической и флуктуационной составляющими потенциала $U(\varphi, t)$. При достаточно высоких температурах $U_{\text{фл}}$ может оказаться больше $U_{\text{ст}}$, в результате движение будет представлено вращательной или трансляционной диффузией. Однако подвижность может иметь место и при низких температурах за счет эффектов туннелирования и квантово-механического свободного вращения. Здесь существенно соотношение между составляющими потенциала $U(\varphi, t)$ и вращательной постоянной $\hbar^2/2J$. В итоге можно выделить всего четыре наиболее общих варианта соотношения между $U_{\text{ст}}$, $U_{\text{фл}}$ и $\hbar^2/2J$, отвечающие генетически разным вариантам внутренней подвижности:

1) если статическая и флуктуационная части потенциала малы, причем величина $U_{\text{ст}} \cdot 2J/\hbar^2 \leq 1$, а $U_{\text{фл}} \cdot 2J/\hbar^2 \ll 1$, реализуется случай квантово-механического свободного вращения;

2) если статическая часть потенциала мала, а флуктуационная велика, движение носит характер вращательной диффузии;

3) если статический потенциал велик по сравнению с $\hbar^2/2J$, а флуктуации малы, движение может быть представлено либрациями и вращательным туннелированием;

4) если и статическая и флуктуационная части потенциала велики, движение будет иметь характер реориентационных прыжков (реориентации).

Аналогичные четыре варианта могут быть найдены и при изучении трансляционной подвижности. Представленное деление является условным, границы между различными вариантами не являются четкими. Возможно значительное число промежуточных вариантов.

При низкой температуре заселены только немногие решеточные фононные моды и система находится вблизи ее основного состояния. В этом случае флуктуирующая часть потенциала будет слабой и стационарная квантовая механика даст достаточно полное описание всех сторон процесса движения. Если статическая часть потенциала велика по сравнению с вращательной постоянной, молекулярная система окажется ориентационно упорядоченной. Элементарные возбуждения представляются либрационными состояниями. Вследствие перекрытия волновых функций эти состояния расщеплены (туннельное расщепление). Другой противоположный случай, когда статическая часть потенциала сравнима или меньше вращательной постоянной, реализуется в квантовых кристаллах. В настоящее время известно только несколько примеров реализации квантового вращения —

это твердый водород, низкотемпературные фазы твердых метана и кислорода.

При высоких температурах можно ожидать, что переходы между вращательными и фоновыми состояниями будут достаточно интенсивными. В результате в кристаллах типа пластических может осуществляться непрерывная вращательная диффузия, если статическая часть потенциала мала. В случае очень сильного $U_{ст}$ могут реализоваться только случайные активационные прыжки между дискретными равновесными ориентациями. В данном пределе классическое диффузионное движение называют прыжковой ориентационной диффузией, или реориентацией.

Глава 2

ОСНОВЫ ТЕОРИИ ЯМР В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

2.1. ЭЛЕМЕНТАРНОЕ УСЛОВИЕ РЕЗОНАНСА

Протоны и нейтроны, из которых состоят ядра атомов, обладают спином. Многие ядра обладают также отличным от нуля полным механическим моментом количества движения \vec{J} и магнитным моментом $\vec{\mu}$, причем векторы $\vec{\mu}$ и \vec{J} можно считать параллельными, следовательно:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J}, \quad (2.1)$$

где γ — скалярная величина, которая называется гиромагнитным отношением. В квантовой механике операторы \vec{J} и I связаны соотношением

$$\vec{J} = \hbar I, \quad (2.2)$$

где $\hbar = h/2\pi$ — приведенная постоянная Планка. Оператор I^2 имеет собственные значения $I(I+1)$, где I — спиновое число (спин).

В магнитном поле \vec{B} магнитный момент обладает энергией $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$, которая носит название зеемановской. Соответствующий гамильтониан

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (2.3)$$

в случае постоянного магнитного поля \vec{B}_0 , которое будем считать направленным по оси Z , можно записать в виде

$$H = -\mu_z B_0 = -\hbar \gamma I_z B_0, \quad (2.4)$$

где I_z — оператор, z — проекции спина.

I_z может принимать одно из $(2I+1)$ значений

$$m = I, I-1, \dots, -I, \quad (2.5)$$

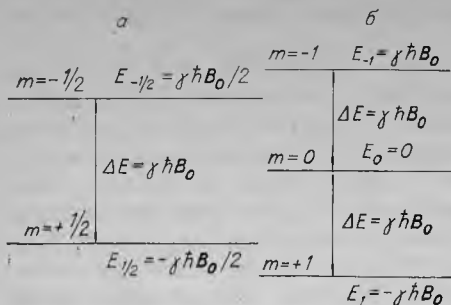


Рис. 2.1. Схема уровней энергии ядер.
 $I=1/2$ (а); 1 (б).

поэтому соответствующие гамильтониану (2.4) возможные значения энергии равны

$$E_m^* = -\gamma\hbar B_0 m. \quad (2.6)$$

На рис. 2.1 изображены схемы уровней энергии ядер для случаев $I = 1/2$ и $I = 1$. Для двухуровневой системы $m = 1/2$ соответствует максимальной проекции спина и магнитного момента, ориентированном по направлению поля B_0 , а $m = -1/2$ — против поля. Разность энергии ΔE соседних уровней ($\Delta m = \pm 1$), как это следует из выражения (2.6), для любого I равна

$$\Delta E = \gamma\hbar B_0. \quad (2.7)$$

Если систему невзаимодействующих магнитных ядер, помещенных в постоянное магнитное поле, подвергнуть облучению высокочастотным (радиочастотным) полем с частотой ν , кванты энергии которого совпадают с ΔE , т. е.

$$h\nu = 2\pi\hbar\nu = \hbar\omega = \gamma\hbar B_0, \quad (2.8)$$

где ω — угловая частота, то это поле будет вызывать резонансные переходы между уровнями. В соответствии с квантово-механическими правилами отбора переходы возможны только между соседними уровнями, т. е. при $\Delta m = \pm 1$, и в этом случае, в соответствии с (2.8), резонансная частота равна

$$\omega_0 = \gamma B_0. \quad (2.9)$$

Резонансная частота в герцах определяется как

$$\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi. \quad (2.10)$$

Удобно выражать величину $\gamma/2\pi$ в мегагерцах на тесла. Для протонов $\gamma/2\pi = 42,58$ МГц/Тл, поэтому, например, в поле $B_0 = 5$ Тл частота резонанса $\nu_0 = 212,9$ МГц.

2.2. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЯДЕР

Известно, что спин ядер изотопов с четным числом протонов и четным числом нейтронов всегда равен нулю. Таким образом, ЯМР невозможно наблюдать, например, на ядрах $^{12}\text{C}_6$, $^{16}\text{O}_8$, $^{32}\text{S}_{16}$ и др., так как для них $I = 0$. Другую группу составляют ядра, имеющие четное число протонов при нечетном числе нейтронов, либо наоборот. Они имеют полуцелый спин, как, например:

${}^1\text{H}_1$, ${}^{19}\text{F}_9$ ($I = 1/2$); ${}^7\text{Li}_3$, ${}^{23}\text{Na}_{11}$ ($I = 3/2$); ${}^{17}\text{O}_8$, ${}^{27}\text{Al}_{13}$ ($I = 5/2$). На-
копец к третьей группе относятся ядра с нечетным числом про-
тонов и нечетным числом нейтронов. Все они имеют целый спин:
 ${}^2\text{D}_1$, ${}^{14}\text{N}_7$ ($I = 1$); ${}^{10}\text{B}_5$, ${}^{22}\text{Na}_{11}$ ($I = 3$) и т. д.

Несмотря на отсутствие спина у четно-четных ядер, ЯМР
благодаря развитию новых методик удается наблюдать практи-
чески у всех элементов Периодической системы. Например, резо-
нанс углерода обычно наблюдается с помощью изотопа ${}^{13}\text{C}$, кис-
лорода — ${}^{17}\text{O}$ и т. д.

Хотя магнитные моменты протонов и нейтронов хорошо из-
вестны, в настоящее время не представляется возможным теоре-
тически рассчитать магнитные моменты ядер и, соответственно,
 γ . Единственный путь выяснить магнитный момент ядра состоит
в измерении γ с помощью ЯМР. При этом μ и γ многих ядер
имеют отрицательный знак, что является отражением того факта,
что магнитные моменты протона и нейтрона имеют разные знаки.

2.3. ПОВЕДЕНИЕ СИСТЕМЫ СПИНОВ В ПОСТОЯННОМ И ПЕРЕМЕННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

В полученном нами элементарном квантово-механическом ус-
ловии резонанса (2.9) отсутствует постоянная Планка \hbar . Это
указывает на возможность классической интерпретации явления.
При таком подходе ряд характерных особенностей магнитного
резонанса удастся изложить гораздо проще и нагляднее, поэтому
классическая теория резонанса, наряду с квантовой, получила
широкое распространение.

Согласно этой теории [25, 26], вектор магнитного момента яд-
ра μ будет процессировать вокруг направления постоянного поля
 B_0 с так называемой ларморовской частотой $\omega_0 = \gamma B_0$, совпадаю-
щей с (2.9). Если, как это обычно делается, ось Z выбрать па-
раллельно направлению B_0 , то такая процессия означает, что
проекция μ на эту ось μ_z будет оставаться постоянной, в то вре-
мя как проекция на плоскость, перпендикулярную B_0 , т. е.
 $\mu_{\perp} = (\mu_x^2 + \mu_y^2)^{1/2}$, оставаясь постоянной по величине, вращается с
частотой ω_0 . При этом если γ является положительным, т. е. на-
правления спина и магнитного момента совпадают, то вращение
происходит против часовой стрелки (если смотреть по направ-
лению вектора B_0).

Пусть теперь кроме постоянного поля B_0 имеется еще пере-
менное поле, направленное по оси X в плоскости, перпендику-
лярной B_0 : $B_x(t) = B_{xm} \cos \omega t$. Это поле может быть пред-
ставлено как состоящее из двух компонент, вращающихся с ча-
стотой ω в разные стороны. Вблизи резонанса $\omega \approx \omega_0$ с магнит-
ным моментом будет взаимодействовать только компонента маг-
нитного поля, вращающаяся в ту же сторону, что и μ :

$$B_1(t) = iB_1 \cos \omega t - jB_1 \sin \omega t, \quad (2.11)$$

в то время как действием компоненты, вращающейся в противо-

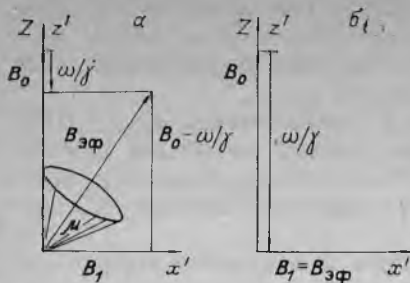


Рис. 2.2. Движение спина в постоянном и переменном магнитных полях:

$$a - \omega \neq \gamma B_0; \quad б - \omega = \gamma B_0.$$

положительную сторону, можно пренебречь. При этом суммарное поле

$$\mathbf{B} = B_1(i \cos \omega t - j \sin \omega t) + k B_0, \quad (2.12)$$

где i, j, k — орты координатных осей. Для выяснения действия поля $\mathbf{B}_1(t)$ удобно ввести систему координат, вращающуюся с частотой ω в ту же сторону, что и $\mathbf{B}_1(t)$ вокруг оси Z . В ней вектор \mathbf{B}_1 будет находиться в состоянии покоя. Из классической механики известно, что скорость $(\partial \mu / \partial t)'$ изменения вектора (например, μ) во вращающейся системе координат связана со скоростью $\partial \mu / \partial t$ изменения этого же вектора в лабораторной системе координат соотношением:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial t} \right)' = \frac{d\mu}{dt} + \mu \times \omega. \quad (2.13)$$

(Вектор угловой скорости направлен в сторону отрицательного направления оси Z .)

Если направить ось x' вращающейся системы координат (ВСК) вдоль \mathbf{B}_1 , то из (2.11) получим $\mathbf{B}_1 = i B_1$, и, имея в виду, что [25, 26]

$$\frac{d\mu}{dt} = \gamma \mu \times \mathbf{B}_0, \quad (2.13a)$$

можно записать

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu'}{\partial t} \right) &= \gamma \mu \times \mathbf{B} + \mu \times \omega = \mu \times \gamma \left(\mathbf{B} + \frac{\omega}{\gamma} \right) = \\ &= \mu \times \gamma \left\{ \left(B_0 + \frac{\omega}{\gamma} \right) k + B_1 i \right\} = \gamma \mu \times \mathbf{B}_{эф}, \end{aligned} \quad (2.14)$$

$$\text{где} \quad \mathbf{B}_{эф} = k \left(B_0 + \frac{\omega}{\gamma} \right) + i B_1. \quad (2.14a)$$

Как видно из сравнения (2.14) с выражением (2.13a), в ВСК магнитный момент движется так, как если бы на него действовало эффективное магнитное поле $\mathbf{B}_{эф}$, т. е. он прецессирует вокруг $\mathbf{B}_{эф}$ с угловой частотой $\omega_{эф} = \gamma B_{эф}$ (рис. 2.2).

Если частота переменного поля равна ларморовской частоте, то, поскольку вектор ω антипараллелен \mathbf{B}_0 (рис. 2.2), $\omega = -\gamma \mathbf{B}_0$ и $\mathbf{B}_{эф} = i B_1$; поэтому при условии точного резонанса вектор магнитного момента прецессирует вокруг оси x' ВСК с частотой $\omega_1 = \gamma B_1$. Заметим, что эта частота обычно много меньше $\omega_0 = \gamma B_0$, так как B_1 имеет порядок единиц гаусс, тогда как $B_0 \geq 10^4$ Гс = 1 Тл.

Поведение вектора суммарного магнитного момента $M = \sum_i \mu_i$ образца, содержащего большое число спинов, несколько отличается от поведения индивидуального спина μ_i .

Если действует только постоянное поле B_0 , то нетрудно понять, суммируя проекции спинов на ось Z и на плоскость XU , что величина M_z , пропорциональная разнице числа спинов n , ориентированных по и против поля $M_z = kn$, как и μ_z , остается постоянной, в то время как $M_x = M_y = M_{\perp} = 0$, в отличие от соответствующих величин для отдельного спина. Это следует из того, что фазы прецессии отдельных спинов произвольны, поэтому при большом числе спинов в произвольный момент времени для любого из них, имеющего определенное направление проекции в плоскости XU , найдется другой с прямо противоположным направлением проекции, лежащей в той же плоскости.

2.4. УРАВНЕНИЯ БЛОХА

В своей первоначальной теории магнитного резонанса Блох [27] исходил из системы феноменологических уравнений, описывающих поведение компонент суммарного (макроскопического) вектора намагниченности образца M . Если каким-либо образом, например, путем подачи поля B_1 , вывести M из равновесного состояния, то после включения B_1 , как предположил Блох, равновесное значение M_z будет устанавливаться по закону

$$dM_z/dt = (M_0 - M_z)/T_1, \quad (2.15)$$

где $M_0 = \chi B_0$ — равновесное значение намагниченности (χ — коэффициент, пропорциональный статической ядерной магнитной восприимчивости) и T_1 — продольное время релаксации (см. 4.1). С другой стороны, равновесное значение компонент M_x и M_y , как было выяснено выше, равно нулю, поэтому Блох предположил, что эти компоненты стремятся к равновесию с характеристическим временем T_2 , получившим название поперечного времени релаксации. Соответствующие дифференциальные выражения запишутся в виде

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2}, \quad \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2}. \quad (2.16)$$

Учтя, кроме релаксационных членов (2.15), (2.16), движение магнитного момента под действием поля B (2.14), можно записать уравнение Блоха во вращающейся системе координат:

$$\left(\frac{dM}{dt}\right)' = \gamma M \times B_{\text{эф}} - \frac{iM'_x + jM'_y}{T_2} + k \frac{M_0 - M_z}{T_1}. \quad (2.17)$$

Его решения для отдельных компонент момента в ВСК при оп-

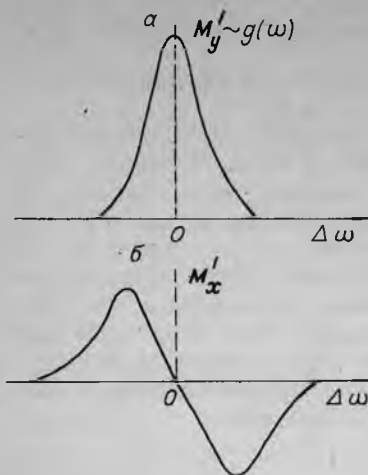


Рис. 2.3. Зависимости M'_x (а) и M'_y (б) от $\Delta\omega$.

ределенных условиях могут быть записаны в виде

$$M'_x = \frac{\Delta\omega \gamma B_1 T_2^2}{1 + (\Delta\omega T_2)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} M_0,$$

$$M'_y = \frac{\gamma B_1 T_2}{1 + (\Delta\omega T_2)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} M_0,$$

$$M'_z = M_z = \frac{1 + (\Delta\omega T_2)^2}{1 + (\Delta\omega T_2)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} M_0,$$
(2.18)

где $\Delta\omega = \omega - \omega_0$.

На рис. 2.3 представлены графики величин M'_x и M'_y в зависимости от расстройки $\Delta\omega$. В лабораторной системе координат (ЛСК) компоненты M'_x и M'_y вращаются вокруг оси Z с угловой частотой ω .

Поэтому, если, как это обычно делается в экспериментах по ЯМР, установить приемную катушку в плоскости XY , в ней будет наводиться электродвижущая сила (ЭДС). При этом в зависимости от сдвига фаз между переменным напряжением B_1 и ЭДС, наводимой в катушке, можно наблюдать сигнал поглощения, пропорциональный M'_y , или сигнал дисперсии, пропорциональный M'_x . Отметим, что для характеристики поглощения часто пользуются нормированной функцией формы линии $g(\omega) \sim kM'_y$. По определению

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\omega) g\omega = 1. \quad (2.19)$$

Уравнения Блоха и их решения справедливы главным образом для линий ЯМР в жидкостях. Но представления о временах релаксации T_1 и T_2 имеют общее значение.

2.5. СПЕКТРЫ ЯМР И ИХ НАБЛЮДЕНИЕ В ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ОБРАЗЦАХ. СВЯЗЬ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ С ШИРИНОЙ ЛИНИИ

В твердом теле на ядра, помимо внешнего приложенного поля B_0 , действуют локальные магнитные поля $B_{\text{лок}}$ соседних ядер и электронов. В диамагнитных веществах наиболее значительными оказываются вклады соседних магнитных ядер, в парамагнитных и ферромагнитных вклад электронов может быть зна-

чительно больше. Если для оценки взять расстояние между ядрами 0,1 нм и считать магнитный момент ядра равным одному ядерному магнетону, то

$$B_{\text{лок}} \sim \mu r^{-3} \approx 5 \text{ Гс}; \quad \Delta\nu = (\gamma/2\pi)B_{\text{лок}} \approx 2 \cdot 10^4 \text{ Гц}. \quad (2.20)$$

Это средняя величина, которая определяет порядок ширины спектра $\Delta\nu$ в твердых диамагнитных телах. В жидкостях, в результате быстрого движения молекул, локальные поля усредняются почти до нуля, поэтому линии в жидкостях очень узкие. Измеренные во многих жидкостях ширины линий оказываются меньше 0,05 Гц, или 10^{-5} Гс.

Время продольной (спин-релаксационной) релаксации T_1 (см. 4.1) в жидких и твердых телах может меняться в зависимости от разных факторов (температуры, чистоты и структуры образца, наличия парамагнитных примесей) в широких пределах — приблизительно от 10^{-4} до 10^4 с. При коротком времени релаксации и узких линиях ширина спектра может определяться величиной T_1 . Действительно, ядро остается на заданном энергетическом уровне в течение времени Δt порядка T_1 . По соотношению неопределенности Гейзенберга

$$\Delta E \Delta t \geq h, \quad (2.21)$$

т. е. $\Delta\nu \Delta t \geq 1$, и ширина линии (в Гц) должна быть равна

$$\Delta\nu \geq 1/\Delta t = 1/T_1. \quad (2.22)$$

Ясно, что даже $T_1 \approx 1$ с, не говоря уже о более коротких, могут приводить к серьезному уширению линий в жидкостях.

Время T_2 поперечной или спин-спиновой релаксации, характеризующее процессы установления равновесия в спиновой системе в плоскости, перпендикулярной B_0 , в жидкостях обычно бывает одного порядка с T_1 , однако в твердых телах оно, как правило, значительно короче ($10^{-4} \div 10^{-5}$ с). Поэтому в них ширина линии почти всегда связана с T_2 соотношением

$$\Delta\nu \approx T_2^{-1}. \quad (2.23)$$

Часто для определения T_2 пользуются соотношением, отличающимся от (2.23) численным коэффициентом

$$\Delta\omega = 1/T_2; \quad T_2 = 1/2\pi\Delta\nu. \quad (2.23a)$$

Видно, что ширина спектра твердых тел обратно пропорциональна времени спин-спиновой релаксации T_2 .

2.6. ИМПУЛЬСНЫЕ МЕТОДЫ

В 1950 г. Хан [28] впервые наблюдал спиновое эхо после импульсного воздействия радиочастотным полем на образец. В современном ЯМР импульсные методы получили большое распространение. Как мы увидим, импульсный и непрерывный способы наблюдения ЯМР в значительной степени эквивалентны, однако

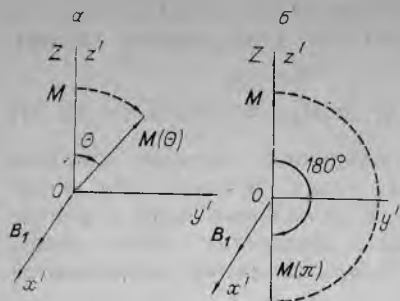


Рис. 2.4. Поворот намагниченности на углы Θ (а) и π (б) под воздействием импульса радиочастотного поля.

При воздействии на образец радиочастотного поля резонансной частоты $\omega = \omega_0$ в ВСК на вектор магнитного момента M действует эффективное поле $B_{\text{эф}} = iB_1$, направленное по оси x' . Поэтому в этой системе M будет вращаться вокруг оси x' в плоскости $z'O'y'$ с угловой частотой $\omega_1 = \gamma B_1$. При включении поля B_1 на короткий промежуток времени $t_{\text{и}}$ вектор момента M повернется на угол $\Theta = \omega_1 t_{\text{и}} = \gamma B_1 t_{\text{и}}$ (рис. 2.4). Если длительность импульса $t_{\text{и}}$ выбирать из условия $\Theta = \omega_1 t_{\text{и}} = \pi$, т. е. $t_{\text{и}} = \pi/\gamma B_1$, то после его окончания момент будет ориентирован антипараллельно приложенному внешнему полю B_0 . Такой импульс называется 180° -ным, или π -импульсом. После 90° -ного импульса ($\pi/2$ -импульса) магнитный момент ориентирован параллельно оси y' ВСК. Тогда сразу после выключения B_1 магнитный момент будет в состоянии покоя в ВСК. В лабораторной системе он будет прецессировать с угловой частотой $\omega_0 = \gamma B_0$, сохраняя ориентацию, перпендикулярную B_0 .

Если образец находится в катушке, ось которой лежит в плоскости XOY , то в результате прецессии спинов в ней наводится ЭДС, которую можно наблюдать. Если бы все спины были независимы и прецессировали с одной частотой, ЭДС оставалась бы постоянной, однако вследствие взаимодействия с окружением спины имеют различные частоты. Распределение их по частоте имеет форму резонансной линии, например подобную M'_y в (2.18) (см. рис. 2.3). В соответствии с этим происходит расфазировка спинов в плоскости XOY , и сигнал спадает до нуля. Указанный процесс может быть описан экспонентой $M = M_0 e^{-t/T_2}$.

2.7. СВЯЗЬ ИМПУЛЬСНЫХ И НЕПРЕРЫВНЫХ МЕТОДОВ НАБЛЮДЕНИЯ ЯМР. ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ

При отсутствии релаксационных процессов независимые спины после $\pi/2$ -импульса должны прецессировать на одной частоте ω_0 , поэтому

$$M_{\perp}(t) = M_0 e^{i\omega_0 t}. \quad (2.24)$$

В реальных случаях в образце имеется разброс ларморовских частот, при этом, как показано выше, резонансная кривая может

быть описана нормированной функцией формы линии $g(\omega)$ (2.19). Если сделать $\pi/2$ -импульс достаточно коротким, выбрав большое поле B_1 так, чтобы $\gamma B_1 = \omega_1 \gg \Delta\omega$, где $\Delta\omega$ — ширина резонансной кривой, то за время импульса разбегание спинов мало и можно считать, что все спины после него направлены по оси y' . После выключения радиочастотного поля зависимость $M_{\perp}(t)$ определяется выражением

$$M_{\perp}(t) = M_0 \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega) e^{i\omega t} d\omega = M_0 G(t), \quad (2.25)$$

где
$$G(t) = \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega) \exp(i\omega t) d\omega. \quad (2.25a)$$

$G(t)$ — Фурье-преобразование функции формы линии $g(\omega)$ (функция релаксации), полностью характеризующее спад сигнала свободной прецессии (ССП) $M_{\perp}(t)$ после 90° -ного импульса.

Обратное преобразование Фурье позволяет найти функцию формы линии по известному (из эксперимента) СПП:

$$g(\omega) = (1/2\pi M_0) \cdot \int_{-\infty}^{\infty} M_{\perp}(t) e^{-i\omega t} dt = (1/2\pi) \cdot \int_{-\infty}^{\infty} G(t) e^{-i\omega t} dt. \quad (2.26)$$

Выражения (2.25) и (2.26) свидетельствуют об эквивалентности временного (импульсного) и спектрального подходов: зная функцию $G(t)$, можно восстановить спектр $g(\omega)$, и, наоборот, по известному спектру можно вычислить СПП.

2.8. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ОСНОВНЫХ ЯВЛЕНИЙ ЯМР

Выше при рассмотрении различных спектров ЯМР в основном использовалось классическое описание явления. В [25] последовательно показано, что квантово-механические расчеты дают такие же результаты. Вычисление среднего значения оператора магнитного момента спина, находящегося в постоянном магнитном поле, показывает, что $\langle \mu \rangle$ прецессирует вокруг направления постоянного магнитного поля с частотой $\omega_0 = \gamma B_0$. В простейшем случае невзаимодействующих спинов не представляет труда найти (см. 2.1) собственные значения квантово-механического гамильтониана, определяющие уровни энергетического спектра системы. В реальных случаях квантово-механический гамильтониан помимо членов, ответственных за взаимодействие спинов с магнитным полем (постоянным и переменным), может включать [25, 26] гамильтониан прямого диполь-дипольного магнитного взаимодействия H_d (см. 2.9), который, в свою очередь, может быть разбит на гамильтониан гомоядерного H_{dII} и гетероядерного H_{dIS} взаимодействий.

Ядра, имеющие спин $I > 1/2$, обладают квадрупольным моментом, взаимодействующим с градиентом электрического поля в

месте их локализации. Оператор энергии этого взаимодействия H_q может вносить весьма существенный вклад в общий гамильтониан.

Электроны, окружающие ядро, экранируют внешнее магнитное поле, вызывая небольшой сдвиг ларморовской частоты, называемый химическим, поскольку электронное экранирование зависит от места, занимаемого резонирующим ядром в молекуле. Соответствующий гамильтониан $H_\sigma = \gamma \hbar B_0 \sum_j \sigma_j I_{zj}$.

Ядерные магнитные моменты могут взаимодействовать за счет поляризации электронных оболочек атомов молекул. Косвенное спин-спиновое взаимодействие, называемое также скалярным, описывается гамильтонианом $H_J = \sum_{i,j} J_{ij} I_i I_j$, где J_{ij} — константа спин-спинового взаимодействия для жидкостей и тензор второго ранга для твердых тел.

В принципе могут быть учтены и другие виды взаимодействий, например спин-решеточное взаимодействие ядерных спинов; ядерных спинов с неспаренными электронами парамагнитного вещества; с электронами проводимости в металлах (найтовский сдвиг); спин-вращательное взаимодействие и др.

Таким образом, основной гамильтониан реальной системы, находящейся под действием постоянного и переменного магнитных полей, можно записать в виде

$$H = H_z + H_d + H_q + H_\sigma + H_{\text{пр}}, \quad (2.27)$$

где $H_z = -\gamma \hbar B_0 I_z - \gamma \hbar B_1 I_x \cos \omega_0 t$, $H_{\text{пр}}$ — прочие члены взаимодействия.

Гамильтониан (2.27) можно разбить на две части, характеризующие взаимодействие спинов с внешними (зеemanовское взаимодействие) и внутренними полями:

$$H = H_z + H_{\text{внутр}}, \quad (2.28)$$

где $H_{\text{внутр}}$ — все остальные члены гамильтониана (2.27).

Перечисленные виды внутренних взаимодействий в принципе существуют во всех агрегатных состояниях вещества (газообразном, жидком, твердом), их характер и величина существенно зависят от этих состояний [29]. Так, в твердом теле все члены гамильтониана $H_{\text{внутр}}$ могут быть представлены [30] в тензорном виде, поскольку все перечисленные взаимодействия носят анизотропный характер. В жидкости, вследствие быстрого движения молекул, взаимодействия H_d и H_q усредняются до нуля, а вместо тензорных характеристик химического сдвига и косвенного спин-спинового взаимодействия остаются лишь скалярные величины.

Таким образом, информация, которая может быть получена с помощью ЯМР при исследовании твердых тел, гораздо богаче, чем при исследовании жидкостей. Однако метод ЯМР для исследования жидкостей развивался быстрее, поскольку извлечение информации из их спектров значительно проще. Лишь в послед-

ние годы наметился значительный прогресс в упрощении спектров ЯМР твердых тел и извлечении из них обширной информации.

Квантово-механический расчет спектра ЯМР, если написан гамильтониан системы с учетом реальных взаимодействий спинов, сводится к вычислению спектра собственных значений гамильтониана (системы энергетических уровней) и вероятностей переходов между этими уровнями (с учетом правила отбора $\Delta m = 0 \pm 1$), определяющих интенсивности отдельных линий. Хотя принципиальный путь решения этих задач хорошо известен из квантовой механики, например [31], практическая его реализация сталкивается в ряде случаев с известными трудностями. Конкретные способы расчетов спектров ЯМР твердого тела и жидкостей описаны в монографиях [32—36].

Вероятность переходов в единицу времени между состояниями n и m , индуцированных радиочастотным полем B_1 (гамильтониан $H_1 = -\gamma \hbar B_1 I_x \cos \omega t$), как это следует из теории возмущений, равна [25]

$$W_{mn} = (2\pi/\hbar) |\langle m | H_1 | n \rangle|^2 \delta(E_m - E_n - \hbar\omega) = 2\pi\gamma^2 \hbar B_1^2 |\langle m | I_x | n \rangle|^2 \delta(E_m - E_n - \hbar\omega), \quad (2.29)$$

где $\langle m | H_1 | n \rangle$ и $\langle m | I_x | n \rangle$ — матричные элементы соответствующих операторов, $\delta(E_m - E_n - \hbar\omega)$ — δ -функция Дирака, $E_m - E_n = \Delta E = \hbar\omega_0$.

Практически уровни E_m и E_n имеют определенную ширину, поэтому ΔE описывается функцией распределения $\sigma(\Delta E)$ так, что $\int_{-\infty}^{\infty} \sigma(\Delta E) d\Delta E = 1$. Поскольку по определению $\int_{-\infty}^{\infty} \delta(E_m - E_n - \hbar\omega) d\omega = 1$, а $\sigma(\Delta E) = g(\omega)/\hbar$, то с учетом (2.19) можно записать

$$W_{mn} = 2\pi\gamma^2 \hbar B_1^2 |\langle m | I_x | n \rangle|^2 g(\omega). \quad (2.30)$$

2.9. ЯДЕРНОЕ ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Хорошо известно, что спиновая система, находящаяся в магнитном поле B_0 , может быть описана не зависящим от времени гамильтонианом H [25, 32]. Если система испытывает слабые по сравнению с зеемановским взаимодействия, то ее спектр поглощения будет лежать в окрестности ларморовской частоты $\omega_0 = \gamma B_0$. Структура такого спектра зависит от вида гамильтониана H , а его ширину можно оценить, выразив величину гамильтониана, обозначаемую $\|H\|$, в единицах частоты. Если H меняется с периодом $\tau = 1/\nu$, то меняется и структура спектра. Тогда, если выполняется условие быстрого движения $\tau < T_2$ или $\nu > \Delta\nu$, спектр может быть описан не зависящим от времени средним гамильтонианом $\langle H \rangle$. В общем случае $\|\langle H \rangle\| \ll \|H\|$, что позволяет говорить об эффективном сужении линии поглощения, детально рассматриваемом в следующей главе.

Гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия для системы одинаковых ядер может быть записан в виде [25, 32]:

$$H_d = \gamma^2 \hbar^2 \sum_{j>k} \left[\frac{I_j I_k}{r_{jk}^3} - \frac{3(I_j \cdot r_{jk})(I_k \cdot r_{jk})}{r_{jk}^5} \right] = \\ = \gamma^2 \hbar^2 \sum_{j>k} r_{jk}^{-3} (A_{jk} + B_{jk} + C_{jk} + D_{jk} + E_{jk} + F_{jk}), \quad (2.31)$$

где

$$A_{jk} = (1 - 3 \cos^2 \Theta_{jk}) I_{jz} I_{kz}; \\ B_{jk} = -(1/4) \cdot (1 - 3 \cos^2 \Theta_{jk}) (I_{j+} I_{k-} + I_{j-} I_{k+}); \\ C_{jk} = -(3/2) \cdot \sin \Theta_{jk} \cos \Theta_{jk} e^{-i\varphi_{jk}} (I_{jz} I_{k+} + I_{j+} I_{kz}); \quad (2.32) \\ D_{jk} = -(3/2) \cdot \sin \Theta_{jk} \cos \Theta_{jk} e^{i\varphi_{jk}} (I_{jz} I_{k-} + I_{j-} I_{kz}); \\ E_{jk} = -(3/4) \cdot \sin^2 \Theta_{jk} e^{-2i\varphi_{jk}} I_{j+} I_{k-}; \\ F_{jk} = -(3/4) \cdot \sin^2 \Theta_{jk} e^{2i\varphi_{jk}} I_{j-} I_{k-},$$

где r_{jk} — вектор, соединяющий ядра (спины) j и k , Θ_{jk} и φ_{jk} — полярный и азимутальный углы этого вектора в сферической системе координат относительно системы XYZ , в которой B_0 направлено вдоль оси Z ; I_j, I_k, I_{jz}, I_{kz} — операторы спинов и их z -проекции; I_+ и I_- — операторы повышения и понижения [25]. Фактически спектр системы спинов с диполь-дипольным взаимодействием определяется секулярной частью гамильтониана (2.31), а именно членами A и B , соответствующими статическому локальному магнитному полю, создаваемому ядерными магнитными моментами, и так называемому флип-флоп взаимодействию, физический смысл которого объяснен ниже. Члены C, D, E, F непосредственно не влияют на спектр, однако они могут давать вклад в ядерную спин-решеточную релаксацию. Секулярная часть гамильтониана H_d , т. е. та, которая коммутирует с H_z , может быть записана в виде

$$H_d^0 = (\gamma^2 \hbar^2 / 2) \cdot \sum_{j>k} r_{jk}^{-3} (3 \cos^2 \Theta_{jk} - 1) (I_j \cdot I_k - 3 I_{jz} I_{kz}). \quad (2.33)$$

Диполь-дипольное взаимодействие ядер j и k удобно представить с помощью тензора:

$$D_{ln}^{jk} = r_{jk}^{-3} (\delta_{ln} - 3 R_l^{jk} R_n^{jk}), \quad (2.34)$$

где l, n — координатные индексы, принимающие независимо значения x, y, z . Здесь и в дальнейшем опускается знак суммирования по этим индексам, если они повторяются четное число раз [31], т. е. запись (2.34) эквивалентна выражению

$$D_{ln}^{jk} = r_{jk}^{-3} \sum_{l,n} (\delta_{ln} - 3 R_l^{jk} R_n^{jk}). \quad (2.34a)$$

Далее в (2.34) $R_l^{jk} = (\vec{r}_{jk})_l / |\vec{r}_{jk}|$ — направляющий косинус векто-

ра r_{jk} на ось ol ; δ_{ln} — символ Кронекера ($\delta_{ln} = 1$ при $l = n$; $\delta_{ln} = 0$ при $l \neq n$). D_{ln}^{jh} является аксиально-симметричным тензором второго ранга со спиуром, равным нулю. Главная его ось совпадает с направлением вектора r_{jk} , а главные значения равны $-2r_{jk}^{-3}$, r_{jk}^{-3} , r_{jk}^{-3} [34]. С помощью тензора D_{ln}^{jh} выражение для гамильтониана диполь-дипольного взаимодействия N одинаковых ядер можно записать в виде [37]

$$H_d = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{2} \cdot \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N I_j^i D_{ln}^{jh} I_k^h. \quad (2.35)$$

Секулярная часть гамильтониана H_d^0 определяется выражением

$$H_d^0 = (1/4) \cdot \gamma^2 \hbar^2 \sum_{j,k} D_{zz}^{jk} (3I_{jz} I_{kz} - I_j \cdot I_k). \quad (2.36)$$

Определяемый гамильтонианом H_d^0 на основании (2.33), (2.36) спектр ЯМР для двухспиновой системы, когда ядра в твердом теле собраны в изолированные друг от друга пары, например в кристаллогидратах, был впервые рассчитан Пейком [38]. Для пар, состоящих из одинаковых ядер (протонов, ^{19}F и т. п.), спектр такой системы имеет вид

$$B_0^{\text{рез}} = B_0^0 \pm b_{\text{лок}} = B_0^0 \pm (3/2) \cdot \mu r_{12}^{-3} (3 \cos^2 \Theta_{12} - 1), \quad (2.37)$$

где B_0^0 — резонансное значение поля для изолированных ядер, индексы 1, 2 нумеруют ядра пары; Θ_{12} — угол между направлением магнитного поля B_0 и межъядерным вектором r_{12} . Локальное магнитное поле (ЛМП), действующее на ядра, складывается, как отмечалось выше, из двух составляющих: статического $b_{\text{лок}}^c$ и магнитного $b_{\text{лок}}^{\text{фб}}$ полей, определяемых членами A и B гамильтониана (2.31). Физический смысл $b_{\text{лок}}^{\text{фб}}$ заключается в том, что если ядра одинаковые, то прецессирующий вокруг B_0 магнитный момент j создает в месте расположения ядра k радиочастотное поле, имеющее компоненту, вращающуюся с ларморовской частотой, приблизительно одинаковой для обоих ядер. Такое резонансное поле может вызвать взаимный переворот двух спинов j и k , когда один из них, переходя с верхнего уровня на нижний, отдает квант энергии $\hbar\omega$, а другой поглощает его, совершая переход в обратном направлении. Такие переходы уменьшают время жизни спина в данном состоянии, что, в соответствии с соотношением неопределенности (2.21), эквивалентно уширению кривой поглощения. Уширение за счет флип-флопа [38] имеет такую же угловую зависимость, что и статическое локальное поле, и вдвое меньшую величину:

$$b_{\text{лок}} = b_{\text{лок}}^c + b_{\text{лок}}^{\text{фб}} = \pm \mu r_{jk}^{-3} (3 \cos^2 \Theta_{jk} - 1) \pm \pm (\mu r_{ik}^{-3} / 2) \cdot (3 \cos^2 \Theta_{jk} - 1) = \pm (3/2) \cdot \mu r_{jk}^{-3} (3 \cos^2 \Theta_{jk} - 1). \quad (2.38)$$

Из анализа формул (2.37), (2.38) видно, что спектр двухспиновой системы представляет собой дублет, компоненты которого должны быть сравнительно слабо уширены за счет взаимодействия с более удаленными ядрами соседних пар, поскольку это взаимодействие быстро убывает с расстоянием (как r_{jk}^{-3}).

Как видно из (2.37), если фиксирована частота облучения ядер, а магнитное поле B_0 изменяется, то компоненты спектра будут расположены симметрично относительно значения B_0^0 , а расстояние между ними будет равно

$$\Delta B = 3\mu r_{12}^{-3} (3 \cos^2 \Theta_{12} - 1). \quad (2.39)$$

Учитывая, что $\mu = \gamma \hbar I$, а также $R_z^{jk} = \cos \Theta_{jk}$, преобразуем (2.39) с помощью (2.34) для $I = 1/2$:

$$\Delta B = (-3/2) \gamma \hbar D_{zz}^{jk} = W D_{zz}^{jk}, \quad (2.39a)$$

где $W = -(3/2) \gamma \hbar$.

Очевидно, что если ядра, образующие пару, разные, например ^1H и ^{13}C , то ее спектр будет определяться формулами

$$B_0^{\text{рез}} = B_0^0 \pm b_{\text{лок}}^c = B_0^0 \pm \mu_{12}^{-3} (3 \cos^2 \Theta_{12} - 1); \quad \Delta B = 2\mu r_{12}^{-3} (3 \cos^2 \Theta_{12} - 1). \quad (2.40)$$

В дальнейшем индексы при r , Θ , b будут иногда опускаться (если это не вносит неясностей в изложение).

2.10. СПЕКТРЫ ПОРОШКОВ

Для случая простых систем может быть также рассчитан контур спектра ЯМР поликристаллического образца. Важным частным случаем являются двухспиновые системы, представленные кристаллогидратами. Пренебрегая взаимодействиями ядер соседних молекул и считая компоненты дублета бесконечно узкими, нетрудно вычислить нормализованную функцию формы линии ЯМР $g(B)$, которая описывает поглощение как функцию внешнего магнитного поля. При изотропном распределении векторов r_{jk} число векторов, ориентированных по отношению к внешнему полю B под углом Θ , в интервале $d\Theta$ равно $d(\cos \Theta)$. Эти векторы дают сигнал ЯМР при значении поля $B = B_0^0 \pm b$ в интервале полей $dB = db$. Площадь соответствующей спектральной компоненты пропорциональна числу резонирующих пар, и с учетом необходимости последующей нормировки их можно приравнять:

$$g(B) dB = d(\cos \Theta). \quad (2.41)$$

Подставляя значение $\cos \Theta$, выраженное из формулы (2.38) как функция b , получим для положительного знака b :

$$g^+(b) = (3 \sqrt{3} \mu r^{-3})^{-1} \left(1 + \frac{b}{3/2 \mu r^{-3}} \right)^{-1/2}, \quad (2.42)$$

$$-(3/2) \cdot \mu r^{-3} < b \leq 3 \mu r^{-3},$$

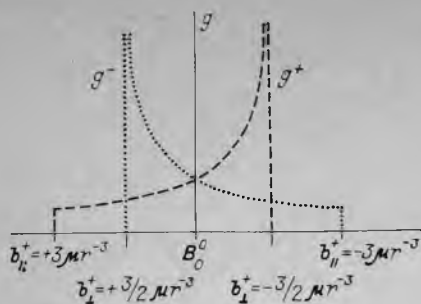


Рис. 2.5. Вид составляющих функций g^+ и g^- для спектра порошка кристаллогидрата (теория).

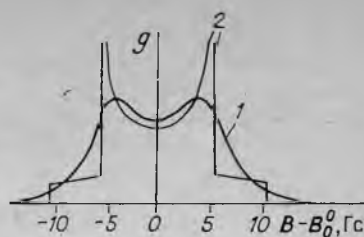


Рис. 2.6. Спектр порошка кристаллогидрата.
1 — эксперимент, 2 — $g(b)$.

для отрицательного:

$$g^-(b) = (3\sqrt{3}\mu r^{-3})^{-1} \left(1 - \frac{b}{(3/2)\mu r^{-3}}\right)^{-1/2};$$

$$-3\mu r^{-3} \leq b < (3/2) \cdot \mu r^{-3}. \quad (2.43)$$

Нормированная суммарная функция формы поликристалла

$$g(b) = 1/2 \cdot [g^+(b) + g^-(b)]. \quad (2.44)$$

Вид функций $g^+(b)$, $g^-(b)$ и $g(b)$ представлен на рис. 2.5, 2.6.

2.11. ТРЕХ- И ЧЕТЫРЕХСПИНОВЫЕ СИСТЕМЫ

В некоторых соединениях ядра располагаются в виде сравнительно обособленных групп, состоящих из трех однотипных ядер, расположенных в вершинах треугольника. К таким группам относятся, например, ионы оксония H_3O^+ , аммиака NH_3 , метильные группы CH_3 и др. Теоретический анализ, выполненный в [39] для случая, когда три одинаковых ядра со спином $I = 1/2$ лежат в вершинах произвольного треугольника, показал, что спектр монокристалла, содержащего одинаковые и одинаково ориентированные тройки ядер, должен состоять из центральной компоненты и трех пар линий, расположенных симметрично относительно центра.

Спектр поликристаллического образца получается суммированием изотропно расположенных в пространстве групп. Протонный резонанс метильных групп в различных поликристаллических соединениях изучался в [40]. Форма спектра (в виде первой производной), рассчитанная для сравнительно изолированных, находящихся в состоянии покоя групп CH_3 с различным межмолекулярным взаимодействием между собой, характеризуемым фактором β^2 , и экспериментальные спектры из работы [41] для тетраметиламмоний трихлормеркурата $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{HgCl}_3$ приведены на рис. 2.7. Форма спектра для температуры 80 К соответствует

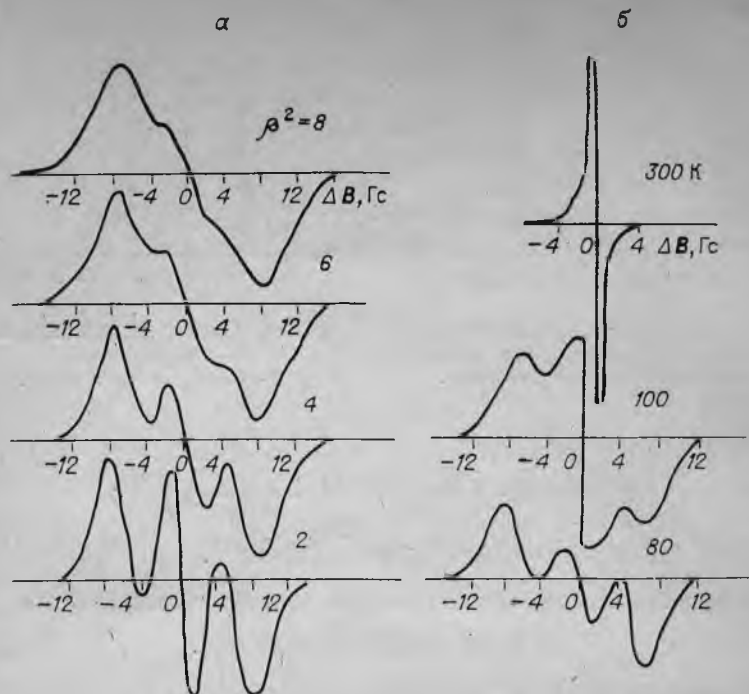


Рис. 2.7. Теоретические (а) и экспериментальные (б) спектры ЯМР трехспиновых систем.

жесткой решетке и хорошо согласуется с теоретической при $\beta \approx 3$.

Спектр для групп четырех одинаковых ядер со спинами, равными $1/2$, рассматривался в [42, 43] для тетраэдрической конфигурации и расположения ядер в виде параллелограмма. Уже для групп из четырех ядер детали спектра, как следует из этих работ, в значительной степени неразличимы из-за влияния межмолекулярного взаимодействия.

2.12. МЕТОД МОМЕНТОВ

В более общих случаях, когда магнитные ядра расположены произвольным образом, можно получить полезную структурную информацию с помощью метода моментов. Было показано [44], что существует количественная связь расположения ядер в образце с моментами спектров. Если описать нормированную форму линии спектров с помощью функции $g(b)$, то n -й момент спектра S_n определится выражением

$$S_n = \int_{-\infty}^{\infty} b^n g(b) db, \quad (2.45)$$

где b — локальное поле. Поскольку спектр ЯМР, уширенный

диполь-дипольным ядерным взаимодействием, является симметричным относительно поля B_0^0 , все нечетные моменты спектра обращаются в нуль (при $B = B_0^0$, $b = 0$).

В [44] приведены выражения, связывающие второй и четвертый моменты спектров ЯМР с взаимным расположением ядер в кристалле. В структурных приложениях метода ЯМР в основном используется формула второго момента, хотя в последнее время намечается тенденция к употреблению также и более высоких моментов [45—48]. Формула Ван Флека для S_2 может быть записана в виде [49]:

$$S_2 = (3/4) \cdot I(I+1) \gamma^2 \hbar^2 \cdot (1/m) \cdot \sum_{j=1}^m \sum_k r_{jk}^{-6} (3 \cos^2 \Theta_{jk} - 1)^2 + \\ + (1/3) \cdot \hbar^2 \cdot (1/m) \cdot \sum_{j=1}^m \sum_f I_f(I_f+1) \gamma_f^2 \sum_{k_f} (3 \cos^2 \Theta_{jk_f} - 1)^2 r_{jk_f}^{-6}, \quad (2.46)$$

где j и k относятся к ядрам, на которых наблюдается резонанс; f нумерует другие разновидности ядер; k_f обозначает номер ядра внутри каждой разновидности; m — число структурно неэквивалентных ядер в элементарной ячейке кристалла; I , I_f , γ , γ_f — спины и гиромагнитные отношения соответствующих ядер; величины r и Θ имеют тот же смысл, что и в формуле (2.37). Для поликристаллического образца второй момент будет равен среднему для вторых моментов изотропно распределенных кристаллов; поэтому, проводя усреднение выражения (2.46) по углам Θ_{jk} и Θ_{jk_f} найдем

$$S_2 = (3/5) \cdot I(I+1) \gamma^2 \hbar^2 \cdot (1/m) \cdot \sum_{j=1}^m \sum_k r_{jk}^{-6} + \\ + (4/15) \cdot (1/m) \cdot \hbar^2 \sum_{j=1}^m \sum_f I_f(I_f+1) \gamma_f^2 \sum_{k_f} r_{jk_f}^{-6}. \quad (2.47)$$

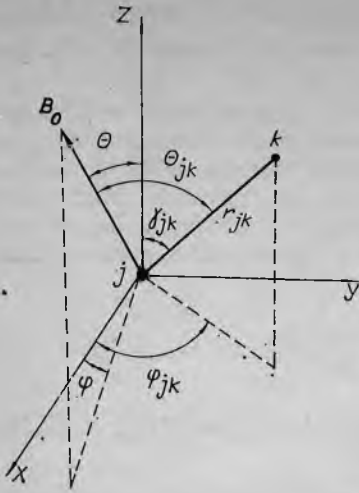
Воспользовавшись выражениями (2.34), (2.46), можно записать формулу для S_2 в случае одинаковых ядер в виде [37]:

$$S_2 = (3/4) \cdot \gamma^2 \hbar^2 I(I+1) \cdot (1/m) \cdot \sum_{j=1}^m \sum_k (D_{zz}^{jk})^2. \quad (2.48)$$

Бóльшие возможности для получения структурной информации имеются при использовании угловых зависимостей S_2 . Для построения компактной математической теории для этого случая введем систему координатных осей X , Y , Z , жестко связанную с решеткой кристалла.

Формулы (2.46), (2.47) записаны в системе координат, в которой вектор магнитного поля B_0 направлен по оси Z . Можно получить выражения для второго момента в произвольной системе координат, в которой ориентация B_0 задается, например, углами Θ и φ (рис. 2.8), а ориентация межъядерного вектора r_{jk} —

Рис. 2.8. Определение углов в системе координат X, Y, Z , связанной с кристаллом.



углами γ_{jk} и φ_{jk} . Выражая углы, входящие в формулу (2.46), через углы, определяющие ориентацию B_0 и r_{jk} , с помощью подстановки

$$\cos \Theta_{jk} = \cos \Theta \cos \gamma_{jk} + \sin \Theta \times \\ \times \sin \gamma_{jk} \cos(\varphi_{jk} - \varphi) \quad (2.49)$$

можно записать S_2 как функцию только полярного и азимутального углов Θ и φ магнитного поля B_0 по отношению к системе осей, связанной с кристаллом [49]:

$$S_2(\Theta, \varphi) = \sum_{\alpha=1}^N R_{\alpha}(r_{jk}, \gamma_{jk}, \varphi_{jk}) \cdot f_{\alpha}(\Theta, \varphi), \quad (2.50)$$

где параметры R_{α} не зависят от ориентации кристалла в магнитном поле и определяются только взаимным расположением ядер в веществе; N — число линейно независимых параметров (для триклинного кристалла $N = 15$) [47]. Другой способ задания направления B_0 относительно системы осей, связанной с кристаллом, — с помощью направляющих косинусов h_x, h_y, h_z . Ориентацию межъядерных векторов в этом случае определим, как и в (2.34), с помощью направляющих косинусов $R_x^{jk}, R_y^{jk}, R_z^{jk}$. В этом случае [37] ориентационная зависимость второго момента описывается выражением

$$S_2(h_x, h_y, h_z) = S_{lnpq}(9h_l h_n h_p h_q - 6h_l h_n \delta_{pq} + \delta_{ln} \delta_{pq}). \quad (2.51)$$

В выражении (2.51) параметрами ориентационной зависимости являются компоненты тензора четвертого ранга

$$S_{lnpq} = (3/4) \cdot \gamma^2 \hbar^2 I(I+1) \cdot (1/m) \sum_{j=1}^m \sum_k r_{jk}^{-6} R_l^{jk} R_n^{jk} R_p^{jk} R_q^{jk}, \quad (2.52)$$

который согласно определению симметричен относительно всех координатных индексов l, n, p, q . Это приводит к тому, что из 81 его компоненты имеется только 15 независимых: 3 компоненты с четырьмя одинаковыми индексами ($S_{xxxx}, S_{yyyy}, S_{zzzz}$), 6 — с тремя ($S_{xxxxy}, S_{yyyzz}, S_{zzzzx}, S_{xyyyy}, S_{yzzzz}, S_{zxxxx}$); 3 — с двумя одинаковыми и двумя различными ($S_{xxxyy}, S_{yyzzx}, S_{zzxxy}$) и 3 компоненты, имеющие две пары одинаковых индексов ($S_{xxyy}, S_{yyzz}, S_{zzxx}$). Любая из остальных компонент тензора S_{lnpq} равна по величине одной из перечисленных и отличается от нее лишь порядком записи индексов. S_{lnpq} можно также выразить с помощью тензора

диполь-дипольного взаимодействия (2.34):

$$S_{lnpq} = (3/4) \cdot \gamma^2 \hbar^2 I(I+1) \cdot (1/m) \cdot \sum_{j=1}^m \sum_k D_{ln}^{jk} D_{pq}^{jk}. \quad (2.53)$$

Напомним, что в (2.52), (2.53) знаки суммирования по координатным индексам l, n, p, q опущены.

Выражая в формуле (2.45) спектр поглощения в зависимости не от магнитного поля, $g(\mathbf{b})$, а от частоты $g(\omega)$ или $g(\nu)$, получим:

$$M_n = \int_{-\infty}^{\infty} (\Delta\omega)^n g(\omega) d\omega, \quad (2.45a)$$

или
$$M'_n = \int_{-\infty}^{\infty} (\Delta\nu)^n g(\nu) d\nu. \quad (2.45б)$$

Очевидно, что поскольку $\omega = \gamma B$ и $\nu = (\gamma/2\pi) \cdot B$, то $M_n = \gamma^n S_n$, $M'_n = (\gamma/2\pi)^n S_n$. В частности, $M_2 = \gamma^2 S_2$ и $M'_2 = (\gamma/2\pi)^2 S_2$. В дальнейшем будем обозначать моменты, выраженные в единицах магнитного поля, через S_n , а в единицах частоты — M_n . Моменты (2.45), (2.45а) и (2.45б) называются центральными. В литературе встречается также определение моментов спектра в виде

$$M_n^0 = \int_{-\infty}^{\infty} \omega^n g(\omega) d\omega. \quad (2.54)$$

Показано [25], что M_2^0 и M_2 связаны соотношением

$$M_2^0 = M_2 + \omega_0^2. \quad (2.55)$$

В дальнейшем, используя M_n^0 , будем опускать индекс «0».

Глава 3

СПЕКТРЫ ЯМР И ВНУТРЕННЯЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

3.1. КОЛЕБАНИЯ МОЛЕКУЛ И СПЕКТРЫ ЯМР

Многочисленные эксперименты в целом полностью подтверждают справедливость формулы Пейка (2.39). Оговорки сводятся к тому, что она не учитывает колебаний ядер, т. е. небольших вариаций r вблизи равновесных значений r_0 и Θ_0 .

Указание на наличие таких эффектов следует из экспериментов. Для межпротонных расстояний в молекулах H_2O в кристаллогидратах нейтронографические данные дают значение $r_0 = 0,152$ пм, что близко к значению r_0 в парах воды, найденному

из данных микроволновой спектроскопии. Следовательно, максимальное значение ΔB по формуле (2.39) должно быть равно

$$\Delta B = 6\mu_{\text{H}}r_0^{-3} = 24,2 \text{ Гс}, \quad (3.1)$$

где μ_{H} — магнитный момент протона. Опытные значения $\Delta B_{\text{макс}}$, как правило, близки к $20 \div 21$ Гс. Уменьшенное значение ΔB для кристаллогидратов можно интерпретировать как следствие увеличения r_0 с 0,152 до 0,158 \div 0,160 нм. Аналогичное положение имеет место для бензола, для которого ЯМР дает межпротонные расстояния 0,249 нм, в то время как дифракционные методы — 0,247 нм [51]. Для правильного определения r_0 с помощью ЯМР необходимо учесть колебания молекул.

Частоты либрационных колебаний молекул воды близки к $\nu_0 \approx 10^{13}$ Гц. Спектр либрационных колебаний изолированных молекул в кристалле при не слишком высоких энергиях хорошо аппроксимируется спектром гармонического осциллятора. Поэтому можно установить, что при комнатной температуре для данного ν_0 заселен главным образом основной колебательный уровень, соответствующий нулевым колебаниям.

Рассчитаем приближенно амплитуду этих колебаний. Энергия водородных связей $U \approx 20$ кДж/моль может рассматриваться как правдоподобная высота барьера для колебаний молекулы. Предполагая, что этот барьер имеет простую косинусоидальную форму

$$U = U_0/2 \cdot (1 - \cos 2\varphi) \approx U_0\varphi^2, \quad (3.2)$$

где φ — угол отклонения молекул от равновесного положения, найдем, что основному состоянию гармонического осциллятора соответствует следующая амплитуда колебаний:

$$\varphi^2 = h\nu_0/2U_0, \quad (3.3)$$

где h — постоянная Планка. Подстановка дает средний квадрат угла колебаний $\varphi^2 = 0,10$ рад², а для $\varphi \approx 0,3$ рад $\approx 17^\circ$. Можно показать, что при данном значении средней амплитуды колебаний φ максимальное значение $\Delta B_{\text{макс}}$ будет уменьшено из-за либрации на $1 \div 2$ Гс по сравнению со значением $\Delta B_{\text{макс}}$ в отсутствие колебаний.

Уменьшение U_0 и повышение температуры лишь увеличат оцененное значение φ^2 , поэтому ясно, что для точного определения межъядерных расстояний на основании формулы (2.39) необходим полный учет либрационных и других колебаний, т. е. необходимо провести усреднение (для молекул H_2O):

$$\Delta B = 3\mu \langle r^{-3} (3 \cos^2\Theta - 1) \rangle \approx 3\mu \langle r^{-3} \rangle \langle 3 \cos^2\Theta - 1 \rangle. \quad (3.4)$$

Иными словами, необходимо учесть ножничные колебания молекулы H_2O , меняющие r , и либрационные колебания, меняющие Θ . Приблизительный учет этих колебаний проведен в работе [51], получена формула

$$\Delta B = 3\mu \cdot 0,98 (1 - 2,52 \langle \varphi_z^2 \rangle), \quad (3.5)$$

где

$$\langle \varphi_z^2 \rangle = \frac{h\nu_0}{2U_0} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(h\nu_0/kT) - 1} \right]. \quad (3.6)$$

Здесь φ_z — угол отклонения молекулы H_2O от положения равновесия при повороте вокруг ее оси второго порядка; $2U_0$ — соответствующая силовая постоянная ($f = 2U_0$). Формула (3.5) применима [51] лишь при не слишком высоких температурах (ниже 300 К). Однако многочисленные предположения и упрощения делают ее пригодной в основном лишь для качественных оценок. В то же время можно считать, что температурную зависимость $\Delta B_{\text{макс}}$ (из-за тепловых колебаний) формула (3.5) передает в принципе правильно, и на этом основании она может применяться для определения U_0 из температурной зависимости $\Delta B_{\text{макс}}$.

Приведенные соображения относятся лишь к молекулам в кристаллах, спектр крутильных колебаний в которых представлен узкими зонами. В решетках, не содержащих изолированных молекул из-за коллективного характера колебаний, роль последних становится заметной лишь при высоких температурах. При низких температурах, когда преобладают длинноволновые возбуждения, взаимные расстояния ядер мало изменяются.

3.2. РЕОРИЕНТАЦИЯ ВОКРУГ ОСЕЙ ТРЕТЬЕГО, ЧЕТВЕРТОГО И ШЕСТОГО ПОРЯДКОВ

В работе [50] рассмотрена реориентация системы из двух ядер вокруг некоторой оси (рис. 3.1). На этом рисунке r_{jk} — вектор, соединяющий ядра j и k . Он расположен под углом Θ_{jk} к направлению магнитного поля B_0 . ON — ось реориентации, которая образует угол Θ' с B_0 и угол γ_{jk} с вектором r_{jk} . Если, например, направление ON является осью третьего порядка, то система имеет три равновесные конфигурации, в которых положения проекции вектора r_{jk} на плоскость, перпендикулярную оси ON , составляют между собой углы 120° . Считается, что система колеблется с частотой ν_0 около равновесных положений и может совершать случайные во времени переходы между этими положениями со средней корреляционной частотой, зависящей от температуры:

$$\nu_c = \nu_0 \exp(-U_0/kT), \quad (3.7)$$

где U_0 — высота ограничивающего движения барьера.

Полагая, что время перехода между равновесными положениями мало по срав-

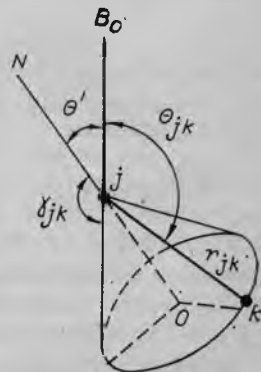


Рис. 3.1. Схема реориентации системы из двух ядер вокруг фиксированной оси.

нению со временем пребывания системы в каждом из них, движение характеризуют также временем корреляции $\tau_c = 1/\nu_c$:

$$\tau_c = \tau_0 \exp(U_0/kT), \quad (3.8)$$

которое примерно равно среднему времени пребывания системы в одной из равновесных конфигураций.

Движение спинов с достаточной большой частотой, сравнимой с шириной линии в жесткой решетке $\Delta\nu$

$$\nu_c \geq \Delta\nu, \quad (3.9)$$

приводит к усреднению локальных магнитных полей и к сужению спектра [52]. Установлено [50], что реориентация с достаточной большой частотой для случая, когда ON является осью третьего или более высокого порядка, с точки зрения спектра ЯМР, эквивалентна свободному вращению вектора r_{jk} вокруг такой оси. При этом спектр, как и для случая жесткой решетки, состоит из двух линий, но расстояние между ними теперь определяется формулой [26, 35]

$$\Delta B = (3/2) \cdot \mu r_{jk}^{-3} (3 \cos^2 \Theta' - 1) (3 \cos^2 \gamma_{jk} - 1). \quad (3.10)$$

При $\gamma_{jk} = \pi/2$, т. е. когда ось реориентации перпендикулярна межъядерному вектору

$$\Delta B = (3/2) \cdot \mu r_{jk}^{-3} (3 \cos^2 \Theta' - 1), \quad (3.11)$$

спектр состоит из двух линий, максимальное расстояние между которыми равно половине этого расстояния для жесткой системы (2.39). Для второго момента поликристалла, состоящего из однотипных ядер, можно получить выражение [35]

$$S_2^p = (3/20) \cdot I(I+1) \gamma^2 \hbar^2 (1/m) \cdot \sum_{j=1}^m \sum_k (3 \cos^2 \gamma_{jk} - 1)^2 r_{jk}^{-6}. \quad (3.12)$$

Таким образом, по сравнению с выражением для жесткой решетки каждый член формулы (2.47) для второго момента одинаковых ядер умножается на величину

$$1/4 \cdot (3 \cos^2 \gamma_{jk} - 1)^2. \quad (3.13)$$

Из выражения (3.13) видно, что при быстрой реориентации вокруг одной оси для часто встречающегося случая $\gamma_{jk} = \pi/2$ значение S_2 уменьшается в 4 раза.

Выражение (3.12) может быть использовано только для подсчета внутримолекулярной части второго момента (т. е. для той его части, которая определяется взаимодействием ядер внутри вращающихся групп). Сравнительно сложные выражения для подсчета межмолекулярной части S_2^p , связанной с взаимодействием между подвижными и неподвижными ядрами, получены в [53] и для общего случая — в [54]. Если молекула или группа ядер вращается изотропно, то внутримолекулярная часть S_2^p об-

ращается в нуль, а межмолекулярная будет определяться расстоянием между центрами тяжести вращающихся групп [55].

Строго говоря, второй момент спектра поглощения является «интегралом движения», поэтому он не должен меняться при наличии подвижности в решетке. При быстрой реориентации [56, 57] спектр ЯМР распадается на ряд компонент — центральную и боковые, убывающие по интенсивности по мере удаления от центра и отстоящие от него на $2n\omega_r$, где ω_r — частота реориентации, $n = 1, 2, 3, \dots$. Центральная часть спектра может сужаться, но так, что суммарный второй момент всего спектра остается неизменным.

При $\omega_r \gg \Delta\omega$ ($\Delta\omega$ — ширина центральной части) интенсивность боковых полос ничтожно мала и эксперимент дает второй момент центральной части спектра S_2^p . Если ω_r и $\Delta\omega$ — величины одного порядка, то боковые полосы могут частично наблюдаться, при этом их вклад во второй момент будет зависеть от чувствительности аппаратуры. Следовательно, в данной области надежнее пользоваться в качестве характеристики спектра не вторым моментом, а шириной линии. С учетом этой оговорки можно использовать формулу Гутовского — Пейка [50] для определения температурной зависимости частоты корреляции ν_c и высоты потенциального барьера U_0 для реориентации, заменив второй момент квадратом ширины линии (например, квадратом расстояния между максимумами производной):

$$\Delta B_T^2 = (\Delta B_{ж}^2 - \Delta B_p^2) \frac{2}{\pi} \arctg \left[\frac{\gamma \Delta B_T}{2\pi \nu_{ct}} \exp \left(\frac{U_0}{kT} \right) \right] + \Delta B_p^2. \quad (3.14)$$

Здесь индексы ж и р относятся к жесткой решетке и интенсивной реориентации, ΔB_T и ν_{ct} — ширина линии и корреляционная частота для температуры T , лежащей в пределах перехода. В работе [58] показано, что с сопоставимой с (3.14) точностью высота потенциального барьера может быть оценена при помощи простого соотношения $U_0 = 155 T_n$ Дж/моль, где T_n — температура (в К) середины перехода от широкой линии к узкой.

3.3. РЕОРИЕНТАЦИЯ ВОКРУГ ОСИ ВТОРОГО ПОРЯДКА

Влияние реориентаций вокруг оси второго порядка на спектры ЯМР твердых тел было рассмотрено в работе [59]. В молекуле селеномочевины $\text{SeC}(\text{NH}_2)_2$, все атомы которой лежат в одной плоскости, имеется ось второго порядка, проходящая через атомы SeC (рис. 3.2). Межпротонные векторы (H_1, H_2) и (H_3, H_4) составляют с этой осью углы α (около 30°).

Рассмотрим для наглядности случай, когда магнитное поле B_0 в начальный момент направлено вдоль вектора (H_1, H_2) . В этом случае локальные поля будут равны:

$$b_{12} = \pm (3/2) \cdot \mu r^{-3} (3 \cos^2 \theta^0 - 1) = \pm 3\mu r^{-3}, \quad (3.15)$$

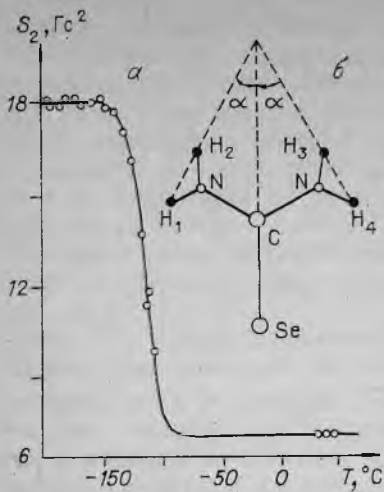


Рис. 3.2. Температурная зависимость S_2 (а) и схема строения молекулы селеномочевины (б).

а для вектора (H_3, H_4)

$$b_{34} = \pm (3/2) \cdot \mu r^{-3} (3 \cos^2 60^\circ - 1) = \mp (3/8) \cdot \mu r^{-3}.$$

При достаточно низких температурах, когда решетка является жесткой, т. е. выполняется условие $v_c \ll \Delta v$, спектр состоит из четырех линий — двух дублетов Пейка с расстояниями внутри каждого дублета

$$\Delta B' = 2b_{12} = 6\mu r^{-3} \text{ и } \Delta B'' = 2b_{34} = (3/4) \cdot \mu r^{-3}. \quad (3.16)$$

С повышением температуры частота реориентационных прыжков v_c молекулы $\text{SeC}(\text{NH}_2)_2$ вокруг оси второго порядка в соответствии с (3.7) увеличивается. Если она становится большей, чем ширина линии для жесткой решетки ($\sim 10^4$ Гц), то, пренебрегая временем перехода ($\sim 10^{-12}$ с), можно записать локальное поле на протонах как среднее для двух равновесных положений молекулы:

$$\langle b \rangle = (1/2) \cdot (b_{12} + b_{34}) = (1/2) \cdot (\pm 3\mu r^{-3} \mp (3/8)\mu r^{-3}) = \pm (21/16)\mu r^{-3}. \quad (3.17)$$

Таким образом, для данного случая спектр будет состоять из одного дублета с расстоянием между компонентами

$$\Delta B = 2 \langle b \rangle = (21/8) \cdot \mu r^{-3}. \quad (3.18)$$

Этот пример наглядно показывает, что реориентация может приводить к существенному сужению и изменению спектра ЯМР.

В работе [59] были получены формулы для угловой зависимости расщеплений ΔB при произвольной ориентации B_0 , выражения, описывающие форму спектра порошка, а также формулы для вторых моментов. Для поликристаллического образца при реориентации вокруг оси второго порядка

$$S_2^p/S_2^k = (1/4)(3 \cos^2 2\alpha + 1), \quad (3.19)$$

где S_2^k и S_2^p — вторые моменты для жесткой решетки и для реориентирующихся молекул. На рис. 3.2 приведен график температурной зависимости S_2 для селеномочевины $\text{SeC}(\text{NH}_2)_2$ [60]. Пользуясь им и формулой (3.19), можно найти, что угол $\alpha \approx 30^\circ$.

3.4. ОБЩЕЕ ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ ВТОРОГО МОМЕНТА ПРИ НАЛИЧИИ ПОДВИЖНОСТИ

С помощью тензора диполь-дипольного взаимодействия выражение для второго момента в случае жесткой решетки определяется формулой (2.48). При наличии подвижности ядер с большой частотой $\nu_c \geq 10^4$ Гц тензор диполь-дипольного взаимодействия следует усреднить по тому или иному виду конкретного движения спинов. В этом случае, как показано в [61], выражение для S_2 записывается в виде

$$S_2 = (3/2) \cdot \gamma^2 \hbar^2 I(I+1) \cdot (1/m) \sum_{j=1}^m \sum_k \overline{(D_{zz}^{jh})^2}, \quad (3.20)$$

где черта означает среднее значение D_{zz}^{jh} по движению. Ориентационная зависимость второго момента для кристаллов с внутренней подвижностью определяется формулой [61]

$$S_2(h_x, h_y, h_z) = \overline{S_{lnpq}} h_l h_n h_p h_q, \quad (3.21)$$

где

$$\overline{S_{lnpq}} = (3/4) \cdot \gamma^2 \hbar^2 I(I+1) \cdot (1/m) \cdot \sum_{j=1}^m \sum_k \overline{D_{ln}^{jh} \cdot D_{pq}^{jh}}. \quad (3.21a)$$

Остальные обозначения идентичны с введенными в 2.12.

Выражения для второго момента поликристаллических образцов $S_{2пор}$ для определенного вида движения до недавнего времени приходилось, как правило, вычислять в два этапа: усреднять формулы Ван-Флека для S_2 по движению ядер, затем по ориентациям B_0 . Наличие общего выражения для $S_2(h_x, h_y, h_z)$ позволяет осуществить усреднение непосредственно по ориентациям магнитного поля B независимо от деталей конкретной структуры вещества:

$$\begin{aligned} S_{2пор} &= (1/4\pi) \cdot \overline{S_{lnpq}} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} h_l h_n h_p h_q \sin \Theta d\Theta d\varphi = \\ &= (1/5) (\overline{S_{xxxx}} + \overline{S_{yyyy}} + \overline{S_{zzzz}}) + (2/15) (\overline{S_{xxyy}} + \overline{S_{yyzz}} + \overline{S_{xxzz}}) + \\ &\quad + (4/15) (\overline{S_{xyxy}} + \overline{S_{yzyz}} + \overline{S_{zxzx}}). \end{aligned} \quad (3.22)$$

Поскольку шпур тензора $\overline{D_{ln}^{jh}}$ равен нулю, а главные его значения равны $-2r_{jk}^{-3}$, r_{jk}^{-3} , r_{jk}^{-3} , то можно записать

$$S_{2пор} = (4/15) (\overline{S_{xyxy}} + \overline{S_{yzyz}} + \overline{S_{zxzx}} - \overline{S_{xxyy}} - \overline{S_{yyzz}} - \overline{S_{xxzz}}). \quad (3.22a)$$

В случае неподвижных однотипных ядер легко видеть, что эта формула трансформируется в формулу, совпадающую с первым слагаемым (2.47).

3.5. ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИФфуЗИИ НА СПЕКТРЫ ЯМР. ПЕРВЫЕ МОДЕЛИ

Для кристаллогидратов, как отмечалось, спектры ЯМР имеют форму дублетов или суммы дублетов, по числу различных направлений $p-p$ -векторов молекул воды в кристалле. Максимальное расщепление этих дублетов составляет ~ 21 Гс, в ряде кристаллогидратов наблюдаются [62—69] более узкие дублеты с расщеплением $\Delta B_{\text{макс}} = 1 \div 10$ Гс. Уменьшенное значение $\Delta B_{\text{макс}}^c$ для этих кристаллогидратов ни в коем случае не означает увеличения межпротонных расстояний, поскольку при достаточном понижении температуры наблюдается расширение спектров и превращение их в обычные спектры ЯМР кристаллогидратов. На этом основании можно считать, что причиной сужения спектров при более высоких температурах является подвижность молекул воды.

В соответствии с [52] при наличии внутренней подвижности, если выполняется условие быстрого движения (3.9), на данное ядро в кристалле действует не мгновенное локальное поле $b(t)$, а среднее по времени его значение $\langle b(t) \rangle$.

Поскольку значение $\langle b \rangle$ определяется конкретным механизмом движения, из измеренного экспериментального значения $\Delta B = 2|\langle b \rangle|$ и его угловой и температурной зависимостей можно попытаться установить геометрию движения. Попытки решения этой задачи уже предпринимались неоднократно. В [63] сужение спектра в гидратах связывается с появлением у молекул воды двух степеней свободы: вращения вокруг оси второго порядка молекулы и одновременной прецессии этой оси вокруг некоторого выделенного направления в кристалле. Величина угла прецессии определяет величину расщепления $\Delta B_{\text{макс}}$. В других работах [64, 65] вводится модель свободного анизотропного вращательного движения молекул воды, характеризуемого непрерывной функцией распределения вероятностей различных ориентаций $p-p$ -вектора относительно осей кристалла. Вид этой функции определяет как величину, так и угловую зависимость ΔB . В работе [66] предполагается, что с хорошей степенью приближения функция распределения вероятностей различных ориентаций $p-p$ -вектора отлична от нуля лишь для некоторых фиксированных относительно кристалла направлений, как при обычной реориентации.

В действительности отмеченные теории удовлетворительно объясняют лишь часть экспериментальных фактов, связанных с возникновением узкого дублета. При этом приходится вводить различные малоправдоподобные предположения о том, например, что ансамбль из молекул воды в кристалле очень слабо связан с кристаллической решеткой и ведет себя как почти свободная система способных вращаться молекул. Для объяснения единственности дублета приходится также предположить, что характер движения идентичен для всех молекул воды и совершенно не

зависит от их ближайшего окружения. В то же время хорошо известно, что молекулы воды связаны с решеткой различными силами с общей энергией порядка 40 кДж/моль, что заметно больше энергии тепловых колебаний при обычных температурах.

Последовательное объяснение всех наблюдающихся особенностей спектров ЯМР гидратов с подвижными молекулами воды может быть получено исходя из разработанной авторами [5, 6, 67—69] модели молекулярной диффузии кристаллизационной воды в решетке кристалла. Рассмотрим вначале основные закономерности сужения спектров ЯМР кристаллогидратов в высоко-температурной области.

3.6. ОСНОВНЫЕ ОПЫТНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ИХ СРАВНЕНИЕ С ПЕРВЫМИ МОДЕЛЯМИ

Характеристики спектров ЯМР ряда гидратов, содержащих при комнатной температуре подвижные молекулы воды (табл. 3.1), дают представление об обычно встречающихся в таких случаях величинах ΔB и их угловых зависимостях, температурах перехода от характерных для низких температур широких спектров ЯМР к узким дублетам.

Изменение спектров ЯМР для этих гидратов при изменении температуры характеризуется следующими закономерностями: — каким бы ни был сложным спектр ЯМР данного гидрата при низкой температуре, после перехода к узкому спектру всег-

Таблица 3.1

Характеристика анизотропии спектров ЯМР типичных гидратов

Гидрат	Температура перехода, °C	$f(\theta, \varphi) = \Delta B/h$ при $T=20^\circ\text{C}$	κ , Гс	Отсчет углов от направлений	
				θ	φ
Элингтонит $\text{BaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-50 ÷ -20	$3 \cos^2 \theta - 1$	4,6	001	—
Гейландит $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-40 ÷ -10	$3 \cos^2 \theta - 1$	4,0	010	—
Шабазит $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-100 ÷ -40	$3 \cos^2 \theta - 1$	0,6	001	—
Гармотом $\text{BaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-60 ÷ -30	$3 \cos^2 \theta - 1$	2,4	001	—
Коллаген (фибриллярный белок)	-40 ÷ 20	$3 \cos^2 \theta - 1$	0,4	Ось волокон	—
Желтая кровяная соль $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-80 ÷ -20	$\sin^2 \theta \cos 2\varphi$	4,6	010	100
Биофит $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-30 ÷ 0	$\cos 2\varphi$	5,1	При вращении вокруг оси игольчатого кристалла [63]	—
$\text{CaJ}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-60 ÷ -20	$\cos 2\varphi$	2,2	Оси в [63]	—
Десмин $\text{CaAlSi}_7\text{O}_{18} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-130 ÷ -90	$3(\cos^2 \theta - 1) + \sin^2 \theta \cos 2\varphi$	0,85	100	001

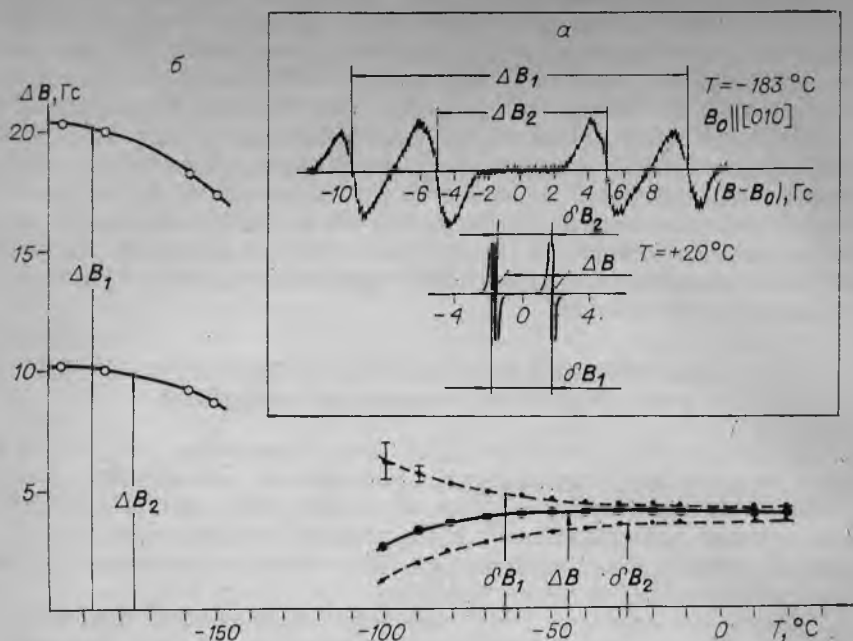


Рис. 3.3. Спектры ЯМР монокристалла десмина (а) и их температурная эволюция (б).

да получается одиночный дублет с характерной для данного кристалла угловой зависимостью $\Delta B = f(\theta, \varphi)$, где θ и φ характеризуют ориентацию B_0 относительно системы осей, связанных с кристаллом;

— величина ΔB при данной ориентации кристалла не зависит от температуры (при $\nu_c \gg \delta\nu$);

— компоненты дублета, как правило, очень узкие (в пределах $0,1 \div 0,01$ Гс), причем ширина компонент приблизительно экспоненциально падает с ростом температуры;

— в области температур ниже перехода наблюдается необычно сильная температурная зависимость ширины спектров ПМР.

На рис. 3.3 приведены в качестве иллюстрации этих положений полученные [70] спектры ЯМР ^1H десмина $\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и их некоторые характеристики при различных температурах.

Приведены (см. табл. 3.1) также сведения об экспериментальной зависимости ΔB от ориентации кристалла относительно внешнего магнитного поля для различных гидратов. Как видно, имеется по крайней мере три различных типа угловой зависимости. Модель прецессии допускает лишь один:

$$\Delta B = k(3 \cos^2 \theta' - 1), \quad (3.23)$$

где k — коэффициент, определяемый углом прецессии и межпротонным расстоянием в молекуле H_2O , θ' — угол между осью пре-

цессии и внешним полем B_0 . Следовательно, появление гидратов с другими типами угловой зависимости вообще необъяснимо в рамках теории [63].

Отсутствие температурной зависимости ΔB в области температур выше перехода также трудно согласовать с моделью прецессии. Изменение температуры должно приводить к изменению угла прецессии и, следовательно, ΔB . В моделях анизотропного вращательного движения молекул воды также следует ожидать изменения характера функции углового распределения p — p -вектора с изменением температуры, так как при предельно высоких температурах эта зависимость должна быть изотропной.

Таким образом, модели, предложенные в [63—65], трудно согласовать с отсутствием зависимости ΔB от температуры. В то же время модель реориентации [66] в принципе свободна от этого недостатка, хотя вопрос о температурной зависимости ΔB в работе [66] не рассматривался. Однако модель реориентации не может объяснить причину уменьшения ширины компонент дублета. Действительно, в соответствии с результатами структурного анализа гидратов расстояние между молекулами воды обычно составляет $\sim 0,28$ нм. Минимальная величина межмолекулярного взаимодействия, определяющего ширину компонент, будет иметь место, когда молекулы вращаются изотропно. Если принять r равным $0,28$ нм и считать, что оба протона расположены в центре вращающейся молекулы H_2O , то минимальное значение будет равно $b \approx 1 \div 2$ Гс, что на порядок выше наблюдаемой ширины компонент. Полученный вывод о невозможности объяснения наблюдаемой ширины компонент и экспоненциального уменьшения ее с ростом температуры в полной мере относится и к перечисленным трем моделям, в которых предполагается вращение молекул воды в фиксированных узлах.

3.7. МОДЕЛЬ ДИФФУЗИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ [5, 6]

Предположим, что в рассматриваемых гидратах имеет место диффузия молекул H_2O . Это предположение находится в соответствии с такими хорошо известными фактами, как дегидратация и регидратация, которые в своей основе предполагают наличие эффективного механизма диффузии молекул воды сквозь решетку кристалла. При этом усреднение по времени локального поля будет сводиться к нахождению среднего значения $\langle b \rangle$ для ансамбля молекул, в соответствии с их положениями и ориентациями p — p -векторов в жесткой решетке кристалла.

Локальное магнитное поле, действующее на протоны H_2O , складывается из суммы внутримолекулярной и межмолекулярной частей b^B и b^M :

$$b = b^B + b^M = \pm (3/2) \cdot \mu r^{-3} (3 \cos^2 \Theta_i - 1) + \\ + \sum_{j=1}^{2N-2} [\pm (3/2) \cdot \mu R_{ij}^{-3} (3 \cos^2 \Theta_{ij} - 1)], \quad (3.24)$$

где Θ_i — угол между p - p -вектором молекулы воды i и B_0 ; R_{ij} — расстояние от данного протона до протона другой молекулы воды; Θ_{ij} — угол между \vec{R}_{ij} и \vec{B}_0 , N — полное число молекул воды. Поскольку $r \approx 0,16$ нм, а $R \approx 0,28$ нм, для молекул воды всегда b^B примерно на порядок больше, чем b^M . Таким образом, доминирующее влияние на b в (3.24) оказывает первый член, приводящий к расщеплению спектра на две компоненты с $\Delta B = 2b$. Второй член приводит к уширению этих компонент.

В общем случае движение молекул воды, участвующих в диффузии, можно представить как совокупность параллельных переносов между фиксированными в решетке узлами и поворотов из одной фиксированной ориентации в одном узле к другой фиксированной ориентации в другом.

Рассмотрим влияние диффузии на b^B . Параллельный перенос не меняет величин r и Θ_i , поэтому здесь следует учитывать лишь повороты. Если p - p -вектор молекул воды в процессе диффузии принимает m допустимых по структуре положений, каждое из которых характеризуется относительным весом p_i , то при этом среднее значение внутримолекулярной части локального поля будет равно

$$\langle b^B \rangle = \sum_{i=1}^m p_i b_i = \pm (3/2) \cdot \mu r^{-3} \sum_{i=1}^m p_i (3 \cos^2 \Theta_i - 1), \quad (3.25)$$

$$\sum_{i=1}^m p_i = 1.$$

Вычисление $\langle b^B \rangle$ сводится к расчету влияния совокупности возможных поворотов молекул на спектр ЯМР, как и в случае реориентации (заторможенного вращения) в твердых телах.

Важно отметить, что $\langle b \rangle$ непосредственно связано с совокупностью Θ_i и p_i , которые могут быть найдены из спектров ЯМР ниже температуры перехода. При достаточно низкой температуре, когда диффузия идет слишком медленно, для того, чтобы имело место усреднение по времени локальных полей, каждое из допустимых положений молекулы H_2O дает в соответствии с (2.39) свой дублет. Относительные интенсивности и угловые зависимости этих дублетов могут быть легко определены экспериментально.

Следовательно, на основании экспериментальных данных о спектрах ЯМР ниже температуры перехода может быть теоретически рассчитана по формуле (3.25) угловая зависимость дублетных расщеплений спектров при наличии молекулярной диффузии. Совпадение полученной теоретической зависимости с измеренной на опыте выше температуры перехода может служить одним из доказательств правильности выбранной интерпретации.

Для проверки этого вывода нами были детально изучены спектры ЯМР ряда кристаллов, содержащих молекулы воды.

Десмин [70]. Из анализа спектров, записанных при -196°C , с помощью формулы (3.25) было найдено, что в десмине $p_1 = 3/7$ всех $p-p$ -векторов ориентировано параллельно направлению [001], $p_2 = 3/7$ — параллельно [010] и $p_3 = 1/7$ — под углами $\pm 55^{\circ}$ к направлению [100] в плоскости (001). Для произвольной ориентации магнитного поля, характеризуемой сферическими углами Θ и φ , и i -го $p-p$ -вектора, ориентация которого определяется углами γ_i и φ_i , имеем, согласно рис. 2.8 и формуле (2.49):

$$\cos \Theta_i = \cos \gamma_i \cos \Theta + \sin \gamma_i \sin \Theta \cos(\varphi_i - \varphi), \quad (3.26)$$

где Θ_i — угол между i -м $p-p$ -вектором и B_0 . Используя эту формулу, нетрудно показать, что для десмина

$$\Delta B = 2 \langle |b^p| \rangle = 3\mu r^{-3} \cdot 1/7 [3(3 \cos^2 \Theta - 1) + \sin^2 \Theta \cos 2\varphi]. \quad (3.27)$$

Результаты вычисления с точностью до постоянного множителя совпадают с экспериментальными (см. табл. 3.1), полученными при комнатной температуре в [65], и подтверждены нами. Кажущееся отличие выражения (3.27) от эмпирической формулы, приводимой в [65], обусловлено выбором другой, более удобной системы координат. Теоретическое значение коэффициента в (3.27) $k = 3/7\mu r^{-3} \approx 1,5$ Гс больше опытного, равного 0,85 Гс. Возможная причина этого различия в работе [6] связывается с вкладом «избыточных колебаний», не зависящих от температуры.

Гейландит [71]. Экспериментальные спектры ЯМР при -196°C показали, что в структуре этого кристалла $2/5$ всех $p-p$ -векторов ориентировано параллельно [010], $2/5$ лежат в плоскости (001) под углами $\pm 35^{\circ}$ к [010] и $1/5$ — в плоскости (001) под углами $\pm 55^{\circ}$ к направлению [010]. Усреднение по (3.25) дает

$$\Delta B = 6,3(3 \cos^2 \Theta - 1). \quad (3.28)$$

Здесь угол Θ отсчитывается от направления [010]. Угловая часть полученного выражения полностью согласуется с опытом, однако опытное значение числового коэффициента в (3.28), равное 4,0 Гс [71], из-за вклада «избыточных колебаний» меньше расчетного.

Приведенные в [62] данные для других гидратов показывают, что угловая зависимость спектров в области выше температуры перехода полностью определяется формулой (3.25) в соответствии с расположением $p-p$ -векторов при низкой температуре.

Заметим, что усреднение b при диффузии других молекул, в том числе и более сложных, чем H_2O , происходит таким же образом, как и для молекул воды. В частности, изучалась диффузия молекул HF , NH_3 [72], n -парафинов [73], $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$. Для вычисления суммарного усредненного значения b при быстрой диффузии ($\nu_c \gg \Delta\nu$) достаточно провести усреднение и суммиро-

вание отдельных вкладов в локальные поля. Это всегда возможно, поскольку отдельные вклады b независимы и аддитивны (с учетом знаков).

3.8. ШИРИНА КОМПОНЕНТ ДУБЛЕТА

Появление тонкой структуры в спектре ЯМР при наличии молекулярной диффузии связано с тем, что в кристалле всегда имеется лишь конечное число различных ориентаций молекулы, для которых значения ЛМП различны. Если за время $\tau = (\Delta\nu)^{-1}$ молекула успевает обойти все различающиеся ориентациями положения, усреднение внутримолекулярных ЛМП достигает максимального значения, и при дальнейшем росте температуры (и частоты ν_c движения молекул) это значение, а вместе с ним ΔB измениться не могут.

Иначе обстоит дело с межмолекулярными ЛМП. Рост температуры и увеличение частоты движения приводят к неограниченному росту числа положений, по которым идет усреднение. Можно заранее ожидать, что ширина компонент такой структуры спектров ЯМР при наличии молекулярной диффузии, как и ширина спектров ЯМР при наличии атомной диффузии, не будет иметь конечной нижней границы и с ростом температуры будет уменьшаться. Покажем, что температурная зависимость ширины компонент узкого дублета полностью согласуется с ожидаемой в теории [52].

Межмолекулярная часть локального поля b^M будет уменьшаться при диффузии, так как при этом в выражении (3.24) будут изменяться как Θ_{ij} , так и R_{ij} . Для оценки величины уменьшения межмолекулярного взаимодействия (и ширины компонент дублета) рассмотрим величину локального магнитного поля в точке i , создаваемого магнитным моментом ядра, расположенного в точке j . В статическом случае величина локального поля имеет порядок

$$b_j^M \sim \mu R_{ij}^{-3}. \quad (3.29)$$

Усреднение данного локального магнитного поля происходит при частотах движения

$$\nu_j^M \approx (1/2\pi) \cdot \gamma b_j^M = (1/2\pi) \cdot \gamma \mu R_{ij}^{-3}. \quad (3.30)$$

Эти частоты быстро уменьшаются с ростом R_{ij} . Но для появления узкого дублета корреляционная частота диффузионного движения молекулы воды ν_c^B должна быть существенно выше:

$$\nu_c^B \gtrsim (2\pi)^{-1} \gamma \mu r^{-3}. \quad (3.31)$$

Поскольку $r < R_{ij}$, то $\nu_c^B > \nu_c^M$ в n_j раз, где

$$n_j = \nu_c^B / \nu_c^M = (R_{ij}/r)^3. \quad (3.31a)$$

Отсюда видно, что если частота молекулярного движения такова, что происходит эффективное усреднение внутримолекулярной части, то для межмолекулярного взаимодействия эта частота в n_j раз превышает наименьшее ее значение ν_j^M . За время $\tau_j^M = (2\pi\nu_j^M)^{-1}$ молекула, протон которой расположен в узле j , успеет n_j раз поменять место. При беспорядочных блужданиях эта молекула может попасть в узлы, расположенные в сфере с радиусом порядка

$$\rho_j = an_j^{1/2} = a(R_{ij}/r)^{3/2}, \quad (3.32)$$

где a — расстояние между ближайшими узлами.

Таким образом, протон, расположенный в момент времени $t = 0$ в узле j , к концу интервала времени $\Delta t = \tau_j^M$ для точки i эффективно «размазан» по сфере радиуса ρ_j . Для вычисления среднего по времени значения $\langle b^M \rangle$ необходимо вычислить среднее значение ρ_i , которое принимает эта величина в промежутке времени от $t_1 = 0$ до $t_2 = \tau_j^M$.

Нетрудно видеть, что $\langle \rho_j \rangle \gg R_{ij}$ для любых R_{ij} . Усреднение по сфере таких размеров резко уменьшает b^M по сравнению с его значением для жесткой решетки. С увеличением $\langle \rho_j \rangle$ среднее значение межмолекулярного локального поля уменьшается. С другой стороны, радиус сферы $\langle \rho_j \rangle$ определяется частотой прыжков молекулы $\nu_c = \exp(-U/kT)$, из чего следует, что изменение b^M с ростом температуры должно носить экспоненциальный характер в соответствии с законом Аррениуса. Строгий расчет по теории [52] дает следующую формулу для среднего квадрата полуширины спектра ЯМР:

$$(\delta\nu)^2 = 2S_2\pi^{-1} \operatorname{arctg}(\alpha\delta\nu/\nu_c), \quad (3.33)$$

$$\alpha \approx 1.$$

При больших значениях ν_c и высоких температурах эта формула имеет вид

$$\delta\nu = 2\alpha S_2(\pi\nu_c)^{-1} \quad (3.33a)$$

в полном соответствии с результатами представленного выше анализа. Из (3.33a) следует, что при данной температуре (и данном значении ν_c) зависимость $\delta\nu$ воспроизводит таковую для межмолекулярной части второго момента S_2^M . Следовательно, угловая зависимость полуширины компонент дублета имеет симметрию тензора четвертого ранга и позволяет определять пространственную группу кристалла. Отметим, что угловая зависимость дублетного расщепления ΔB имеет симметрию тензора второго ранга и позволяет определять лишь класс симметрии и ориентацию главных осей кристалла.

3.9. ЗАВИСИМОСТЬ УСРЕДНЕННЫХ ЛМП ОТ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛА И ОТ ХАРАКТЕРА ВНУТРЕННЕГО ДВИЖЕНИЯ

Выражение (3.25) представляет в общем виде взаимосвязь усредненного значения ЛМП со структурными параметрами p_i , r_i , Θ_i . Для выяснения зависимости усредненных значений ЛМП от симметрии кристалла и механизма внутреннего движения вычислим сумму (3.25) для общего случая диффузии молекул воды в кристалле [69], проведя расчет с помощью тензора диполь-дипольного взаимодействия (2.34). Формула (2.39) справедлива в системе координат, в которой вектор B параллелен оси z . Однако, преобразуя компоненту D_{zz} тензора диполь-дипольного взаимодействия [37], можно получить выражение для ориентационной зависимости дублетного расщепления ΔB в общем случае, когда направление магнитного поля произвольно и задано направляющими косинусами h_x , h_y , h_z :

$$\Delta B = W h_k D_{kl} h_l, \quad (3.34)$$

где $W = (3/2) \cdot \gamma \hbar$. Каждому i -му положению молекулы воды в кристалле (за исключением молекул, связанных трансляцией или инверсией) соответствует свой тензор D_{kl}^i , причем тензоры, соответствующие структурно-эквивалентным молекулам, переводятся друг в друга преобразованием симметрии.

Компоненты тензора D_{kl} , определяемые взаимным расположением протонов, могут быть выражены через дублетные расщепления ΔB , измеряемые экспериментально. На основе решения системы уравнений вида (3.34) для шести определенных ориентаций вектора B получим

$$D_{kl} = (1/2) \cdot W [\Delta B_{kl} - 1/2 (\Delta B_{kh} + \Delta B_{ll}) (1 - \delta_{kl})],$$

где ΔB_{kh} — величина расщепления при направлении B вдоль координатной оси k ; ΔB_{kl} — величина ΔB , соответствующая вектору B , лежащему в плоскости (k, l) под одинаковыми углами к осям k, l . При различных ориентациях величина ΔB может иметь разные знаки.

В процессе диффузии, как отмечалось выше, когда молекула воды последовательно занимает m допустимых мест локализации (каждое с вероятностью p_i) в течение времени, много меньшего, чем время спин-спиновой релаксации, локальные поля на протонах усредняются по всем m положениям, что приводит к замене нескольких дублетов в спектре ЯМР на один с расщеплением

$$\Delta B = W h_k \bar{D}_{kl} h_l, \quad (3.35)$$

где

$$\bar{D}_{kl} = \sum_{i=1}^m p_i D_{kl}^i \quad (3.36)$$

усредненный тензор второго ранга, а весовые множители удовлетворяют условию $\sum_{i=1}^m p_i = 1$.

Тензоры D_{hl}^i предварительно должны быть усреднены по колебательному движению молекул, как показано в [6]. Тензор \bar{D}_{hl} должен отражать симметрию взаимного расположения фиксированных позиций, последовательно занимаемых протон-протонным вектором при диффузии, что налагает на него определенные ограничения.

Если фиксированные положения протон-протонного вектора связаны элементами симметрии одной из низших сингоний (триклинной, моноклинной, ромбической), тензор \bar{D}_{hl} является трехосным и в системе его главных осей ориентационная зависимость дублетного расщепления имеет вид

$$\Delta B = (1/2) \cdot W [(\bar{D}_{xx} - \bar{D}_{yy}) \sin^2 \Theta \cos 2\varphi + \bar{D}_{zz} (3 \cos^2 \Theta - 1)], \quad (3.37)$$

где Θ, φ — сферические координаты направления h .

Действительно, направляющие косинусы магнитного поля в декартовой системе координат x, y, z связаны с углами Θ и φ , задающими направление B в сферической системе соотношениями

$$h_x = \sin \Theta \cos \varphi; \quad h_y = \sin \Theta \sin \varphi; \quad h_z = \cos \Theta. \quad (3.38)$$

На основании (3.35) в системе главных осей имеем:

$$\begin{aligned} \Delta B &= W h_h \bar{D}_{hl} h_l = W [h_x^2 \bar{D}_{xx} + h_y^2 \bar{D}_{yy} + h_z^2 \bar{D}_{zz}] = \\ &= W [\bar{D}_{xx} \cos^2 \varphi \sin^2 \Theta + \bar{D}_{yy} \sin^2 \varphi \sin^2 \Theta + \bar{D}_{zz} \cos^2 \Theta] = \\ &= (1/2) \cdot W [\bar{D}_{xx} (1 + \cos 2\varphi) \sin^2 \Theta + \bar{D}_{yy} \sin^2 \varphi \sin^2 \Theta + \bar{D}_{zz} \cos^2 \Theta]. \end{aligned} \quad (3.39)$$

Проводя простые алгебраические преобразования и учитывая, что $\text{Sp } \bar{D}_{hl} = 0$, т. е. в системе главных осей $\bar{D}_{xx} + \bar{D}_{yy} + \bar{D}_{zz} = 0$, получим выражение (3.37). Тензор \bar{D}_{hl} аксиально-симметричен, если симметрия соответствует средней сингонии (тригональной, тетрагональной, гексагональной). При этом $\bar{D}_{xx} = \bar{D}_{yy}$ и, согласно (3.37):

$$\Delta B = (1/2) \cdot W \bar{D}_{xx} (3 \cos^2 \Theta - 1). \quad (3.40)$$

В случае кубической системы тензор вырождается в нуль, что приводит к одиночной линии в спектре ЯМР для любой ориентации магнитного поля.

Отметим, что использованный подход удобно применять во всех тех случаях, когда необходимо производить усреднение локального поля, в частности при рассмотрении процесса реориентации молекул в кристаллах. Формула (3.37) совпадает с предложенной в работе [59] для реориентации вокруг оси второго по-

рядка, а (3.40) — с формулой Гутовского и Пейка [50] для случая оси n -го порядка ($n > 2$).

Действительно, если выбрать за ось реориентации ось z и обозначить угол между этой осью и направлением B через Θ , а угол между i -м $p-p$ -вектором и этой же осью через γ_i , то D_{zz} для каждого из находящихся в покое $p-p$ -векторов на основании (2.34) запишется в виде

$$\bar{D}_{zz}^i = r^{-3} (1 - 3R_z^i R_z^i) = r^{-3} (1 - 3 \cos^2 \gamma_i). \quad (3.41)$$

Ясно, что при реориентации вокруг оси ON усреднение (3.41) по формуле (3.36), поскольку все p_i и все D_{zz}^i одинаковы, дает:

$$\bar{D}_{zz} = r^{-3} (1 - 3 \cos^2 \gamma_i). \quad (3.42)$$

Подставляя (3.42) в (3.40) и учитывая, что $W(3/2) \gamma \hbar = -3\mu$ (для $I = 1/2$), получим:

$$\Delta B = (3/2) \cdot \mu r^{-3} (3 \cos^2 \Theta - 1) (3 \cos^2 \gamma_i - 1), \quad (3.43)$$

что с точностью до обозначений совпадает с формулой Гутовского — Пейка (3.10), приведенной ранее без вывода.

Во многих случаях занимаемые в процессе диффузии положения протон-протонных векторов связаны всеми элементами симметрии кристалла. Возможны ситуации, когда такая взаимосвязь отсутствует, если, например, между некоторыми положениями, связанными элементами симметрии, имеется очень высокий потенциальный барьер. Таким образом, экспериментальное определение характера угловой зависимости ΔB существенно для выяснения путей, по которым идет диффузия. С другой стороны, опытные значения коэффициентов D_{zz} и $(D_{yy} - D_{xx})$ также несут важную информацию о расположении молекул в местах их локализации, равно как и об амплитуде колебательного движения.

Альтернативный вывод полученных результатов с помощью теоремы сложения полиномов Лежандра приведен в Приложении 2.

3.10. ВЛИЯНИЕ ВНУТРЕННЕГО ДВИЖЕНИЯ НА ФОРМУ СПЕКТРОВ ЯМР ПОЛИКРИСТАЛЛОВ

Формулы (3.35), (3.37), (3.40) позволяют провести расчет формы спектра ЯМР поликристаллического образца при наличии молекулярной диффузии на основе вывода, сделанного в [74]. Ориентационная зависимость положения спектральной линии описывается тензором второго ранга с главными компонентами $D_{xx} \leq D_{yy}$, $D_{yy} \leq D_{zz}$. Контур линии поглощения порошка без учета ширины индивидуальной компоненты (δ -функции) имеет вид

$$g(B_c) = \begin{cases} 0 & \text{при } B_c \leq 1/2 \cdot \bar{W} \bar{D}_{zz} \\ (\Delta_{xc} \Delta_{yx})^{-1/2} K \left[\left(\frac{\Delta_{xy} \Delta_{cz}}{\Delta_{xc} \Delta_{yz}} \right)^{1/2} \right] & \text{при } 1/2 \cdot \bar{W} \bar{D}_{zz} \leq B_c \leq 1/2 \cdot \bar{W} \bar{D}_{yy} \\ (\Delta_{cz} \Delta_{xy})^{-1/2} K \left[\left(\frac{\Delta_{xc} \Delta_{yz}}{\Delta_{cz} \Delta_{xy}} \right)^{1/2} \right] & \text{при } 1/2 \cdot \bar{W} \bar{D}_{yy} \leq B_c \leq 1/2 \cdot \bar{W} \bar{D}_{xx} \\ 0 & \text{при } B_c \geq 1/2 \cdot \bar{W} \bar{D}_{xx}, \end{cases} \quad (3.44)$$

где $B_c = B - B_0$, $\Delta_{hc} = 1/3 \cdot \bar{W} \bar{D}_{hk} - B_c$; $\Delta_{hl} = 1/2 \cdot \bar{W} (\bar{D}_{hk} - \bar{D}_{ll})$; $K(\dots)$ — полный эллиптический интеграл, значения которого табулированы [75]. Вывод формулы (3.44) приведен в Приложении 2.

В качестве иллюстрации применения полученных результатов приведем анализ спектра ЯМР поликристаллического десмина $\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3.4). Интерпретация наблюдаемого сложного спектра в работе [70] основана на представлении о диффузии молекул воды по положениям, связанным элементами симметрии ромбической системы. Следовательно, тензор \bar{D}_{hk} должен быть трехосным. При использовании значений найденных в [70] ориентаций p — p -векторов была рассчитана форма спектра поликристаллического десмина. Как видно из рисунка, наблюдается хорошее согласие между экспериментальной и теоретической кривыми поглощения, причем последняя рассчитана по формуле (3.44).

3.11. ЯМР В ПЕРЕХОДНОЙ ОБЛАСТИ (УМЕРЕННО БЫСТРЫХ ДВИЖЕНИЙ)

Выше рассмотрена трансформация спектров ЯМР $g(\omega)$ в области быстрых движений, когда $\nu_c = \tau_c^{-1} \gg \Delta\nu = 1/T_2 \approx M_2^{1/2}$. Анализ влияния умеренно быстрых движений удобнее проводить, оперируя изменениями, производимыми внутренней подвижностью в функции $G(t)$ — спаде свободной прецессии (ССП). Как отмечалось, $G(t)$ и спектр ЯМР в частотном выражении $g(\omega)$ связаны между собой преобразованием Фурье (2.25а):

$$G(t) = \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega) e^{i\omega t} d\omega. \quad (3.45)$$

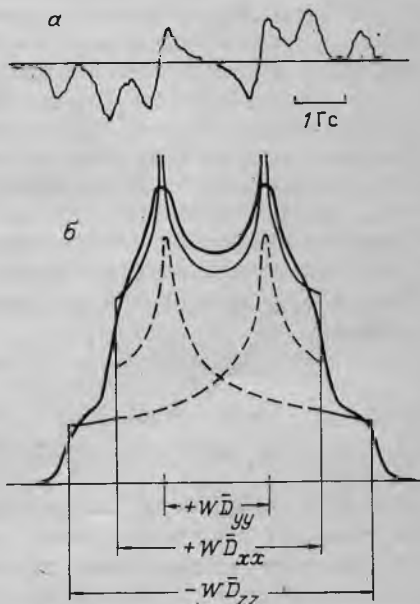


Рис. 3.4. Производная спектра ЯМР порошка десмина (а) и спектр поглощения (б).

Сплошная — эксперимент, штриховая — вид составляющих функций, тонкая сплошная — теоретический суммарный спектр.

Вспоминая, что n -й момент может быть выражен в виде

$$M_n = \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega) \omega^n d\omega, \quad (3.46)$$

из (3.45) и (3.46) найдем, что

$$G(t) = 1 - \frac{1}{2!} M_2 t^2 + \frac{1}{4!} M_4 t^4 + \dots \quad (3.47)$$

Из написанных выражений следует, что моменты спектра являются коэффициентами в разложении функции релаксации $G(t)$ в ряд Тейлора и, следовательно, могут быть определены не только из формы спектра $g(\omega)$, но и по виду ССП.

По аналогии с этим выражением, описывающим $G(t)$ через моменты спектра для жесткой решетки, был предложен [76—78] метод анализа умеренно быстрых движений, также использующий разложение ССП в ряд Тейлора по степеням времени t :

$$G(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} a_n t^n. \quad (3.48)$$

Таким образом, задача вычисления $G(t)$ при наличии движений сводится к вычислению коэффициентов a_n в (3.48).

Предполагая, что случайные молекулярные движения описываются стационарным марковским процессом [79], в [76] получены в общем виде выражения для первых шести коэффициентов $a_0 \div a_5$ в разложении (3.48). Запишем значения коэффициентов (3.48), полученные в [76] для важного конкретного случая, когда взаимодействие ядер определяется их магнитными моментами, а гамильтониан этого взаимодействия имеет вид (2.33). В случае, когда подвижность может быть описана стационарным марковским процессом, соответствующим заторможенному движению по N равновесным ориентациям с корреляционной частотой движения ν_c и временем корреляции $\tau_c = \nu_c^{-1}$, коэффициенты $a_0 \div a_5$ равны:

$$\begin{aligned} a_0 &= 1; & a_1 &= 0; \\ a_2 &= -M_2; & a_3 &= -\Delta M_2 / \tau_c; \\ a_4 &= M_4 - \Delta M_2 / \tau_c^2; & a_5 &= 2\Delta M_4 / \tau_c + \Delta M_2 / \tau_c^3, \end{aligned} \quad (3.49)$$

где $\Delta M_n = M_n^{\text{жк}} - M_n^{\Delta\text{б}}$ — разность моментов для жесткой решетки и быстрого движения, $n = 2$ или 4. Несколько другой подход к решению аналогичной задачи предложили авторы [80—82]. Нетрудно видеть, что коэффициенты a_n ряда (3.48) могут быть вычислены по формуле

$$a_n = \partial^n / \partial t^n G(t) |_{t=0}, \quad (3.50)$$

где [32]

$$G(t) = \text{Sp} \{ \rho(t) I_x \} / \text{Sp} \{ I_x^2 \}. \quad (3.51)$$

Здесь I_x — x -компонента оператора полного ядерного спина, а статистический оператор $\rho(t)$ матрица плотности удовлетворяет уравнению Неймана [25, 32]:

$$\frac{d}{dt} \rho(t) = (i/\hbar) \cdot [\rho(t), H(t)]. \quad (3.52)$$

Решение уравнения (3.52) с зависящим от времени гамильтонианом $H(t)$ при наличии внутренней подвижности практически невозможно. Найдены [76—78] приближенные значения коэффициентов a_n с помощью итерационной процедуры

$$\rho(t) = \rho(0) + (i/\hbar) \cdot \int_0^t [\rho(0), H(t_1)] dt_1 + \dots, \quad (3.53)$$

что даже для случая стационарного марковского процесса приводит к довольно громоздким вычислениям.

Авторы [81, 82] применили для вычисления коэффициентов a_n в (3.48) относительно новый подход — метод случайных траекторий или стохастического уравнения Лиувилля [83—88]. В этом методе расчет $G(t)$ сводится к решению уравнения, аналогичного (3.51), но с заменой матрицы плотности $\rho(t)$ на усредненную по движению матрицу $\langle \rho(t) \rangle$:

$$G(t) = \text{Sp} \{ \langle \rho(t) \rangle I_x \} / \text{Sp} \{ I_x^2 \}. \quad (3.54)$$

Из (3.50) и (3.54) можно найти

$$a_n = \text{Sp} \left\{ \frac{\partial^n}{\partial t^n} \langle \rho(t) \rangle_{t=0} I_x \right\} / \text{Sp} \{ I_x^2 \}. \quad (3.55)$$

Для вычисления производных по времени от усредненной матрицы плотности $\langle \rho(t) \rangle$ можно воспользоваться стохастическим уравнением Лиувилля:

$$\frac{\partial}{\partial t} \bar{\rho}(\Omega_k, t) = (i/\hbar) \cdot [\bar{\rho}(\Omega_k, t), H(\Omega_k)] + \Gamma \bar{\rho}(\Omega_k, t), \quad (3.56)$$

где $\bar{\rho}(\Omega_k, t)$ — матрица плотности в момент t в одной из возможных равновесных решеточных конфигураций Ω_k , определяемых конкретным видом движения; Γ — оператор, конкретизирующий случайный процесс [85]. Полное среднее $\langle \rho(t) \rangle$ находится путем усреднения $\bar{\rho}(\Omega_k, t)$ по распределению случайных реализаций величины Ω_k :

$$\langle \rho(t) \rangle = \sum_k \bar{\rho}(\Omega_k, t). \quad (3.57)$$

При решении уравнения (3.56) гамильтониан $H(\Omega_k)$ уже не зависит от времени, однако необходимо знание его собственных значений и функций, т. е. знание спектра ЯМР жесткой решетки для возможных при движении конфигураций системы спинов Ω_k .

Для модели молекулярной подвижности в виде дискретных

перескоков ядерной спиновой системы по N равновесным положениям можно записать [85]:

$$\bar{\rho}(\Omega_k, t) = \sum_{k=1}^N W_{jk} \bar{\rho}(\Omega_k, t), \quad (3.58)$$

где W_{jk} — вероятность перехода системы из конфигурации Ω_k в конфигурацию Ω_j . Если решение уравнения (3.56) представить в виде ряда

$$\bar{\rho}(\Omega_k, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} a_n^k t^n, \quad (3.59)$$

то можно вычислить его коэффициенты a_n^k . Усредненная по движению матрица плотности определяется суммированием ρ по всем возможным конфигурациям:

$$\langle \rho(t) \rangle = \sum_{k=1}^N \bar{\rho}(\Omega_k, t). \quad (3.59a)$$

Авторы [81, 82] получили общие выражения для первых пяти коэффициентов ряда (3.48), которые несколько отличаются от полученных в [76—78] и не содержат членов, зависящих от времени. Для проверки полученных формул была рассмотрена система с диполь-дипольным ядерным взаимодействием, совершающая перескоки по N равновероятным положениям. Оказалось, что значения первых пяти коэффициентов $a_0 \div a_4$ в точности совпадают с (3.49).

Для коэффициента a_3 можно получить еще одно выражение, полезное для следующей главы. Для рассмотренной модели движения время спин-решеточной релаксации в ВСК $T_{1\rho}$ определяется выражением $1/T_{1\rho} = M_2[(5/3) \cdot \tau_c/1 + (\omega_0\tau_c)^2 + \tau_c/1 + (2\omega_0\tau_c)^2 + \tau_c/1 + (2\omega_1\tau_c)^2]$. Поскольку $\omega_0 \gg \omega_1$, то

$$T_{1\rho}^{-1} \approx (1/4\omega_1^2) (\Delta M_2/\tau_c), \quad (3.60)$$

где $\omega_1 = \gamma B_1$. Используя (3.49), найдем

$$a_3 = 4\omega_1^2 T_{1\rho}^{-1}, \quad (3.61)$$

и

$$\tau_c = a_3 / (M_4 - a_4). \quad (3.62)$$

Таким образом, для начального участка ССП можно записать

$$G(t) = 1 - \frac{1}{2!} M_2 t^2 + \frac{\Delta M_2}{3! \tau_c} t^3 - \frac{\Delta M_2}{4! \tau_c^2} t^4 + \frac{1}{4!} M_4 t^4. \quad (3.63)$$

Следовательно, для описания ССП спектра ЯМР необходимо знать второй и четвертый моменты спектра (во многих случаях — только второй), а также разность вторых моментов M_2 для жесткой и подвижной решеток и время корреляции τ_c .

Формула (3.63) описывает ССП, и следовательно, форму линии ЯМР в промежуточной области изменения τ_c , начиная от случая жесткой решетки $\tau_c^{-1} \ll M_2^{1/2}$, включая умеренно быстрые движения $\nu_c \sim M_2^{1/2}$.

Поскольку τ_c можно определить независимо, измеряя времена релаксации (см. гл. 4) или по температурной зависимости второго момента (3.14), то уравнение (3.63) дает возможность проверить правильность тех или иных постулированных моделей движения путем вычисления для них $G(t)$.

Как видно из (3.63), для описания ССП необходимо иметь возможность его экспериментального измерения при малых временах, в том числе и при $t = 0$. Такие измерения наталкиваются на серьезные трудности вследствие по крайней мере трех причин. Во-первых, после мощного $\pi/2$ -импульса, предшествующего регистрации ССП, приемник блокируется и регистрация сигнала невозможна в течение некоторого «мертвого времени», которое обычно составляет несколько микросекунд. Практически в самой совершенной аппаратуре это время невозможно сделать менее 1 мкс. Во-вторых, $\pi/2$ -импульс имеет конечную ширину, поэтому эволюция спиновой системы начинается во время его действия и фактически $G(t)$ имеет начало в середине этого импульса [76, 89]. В-третьих, спад сигнала свободной прецессии $G(t)$ в начальный период очень мал и по порядку величины совпадает с шумами аппаратуры. Например, при отношении сигнал/шум $= 50/1$ погрешность в определении a_2 составляет около 20%, если измерение ССП производится со времени, соответствующего 10%-ному уменьшению $G(t)$ от значения этой величины при $t = 0$ [76].

Для восстановления начального участка ССП был разработан ряд методик [76, 89—92], предложенных для анализа ССП в случае жесткой решетки. Их применимость при наличии подвижности требует специального рассмотрения, проведенного в работе [81] и подтвердившего пригодность методики «разрешения нулевого времени» [76, 89]. Применимость других методик при наличии подвижности проанализирована в [82].

Экспериментальная проверка рассмотренных методов анализа подвижности в промежуточной области изменения проведена авторами [77, 78, 93]. В работе [76] описан проверочный эксперимент с кристаллом PbF_2 , допированным небольшим количеством NaF , что приводило к заметной подвижности фтора уже при комнатной температуре. Время корреляции и энергия активации этого движения были определены с помощью измерения $T_{1\rho}$. В минимуме $T_{1\rho}$ предполагалось, что $2\gamma B_1 \tau_c = 1$. Кривые ССП были получены для разных температур: -100°C ($\tau_c \approx \infty$); $-32,9^\circ\text{C}$ ($\tau_c = 34,5 \pm 3,5$ мкс); $-10,2^\circ\text{C}$ ($\tau_c = 10,1 \pm 1$ мкс); $5,0^\circ\text{C}$ ($\tau_c = 5,0 \pm 0,5$ мкс). В указанном диапазоне температур ССП менялся от соответствующего жесткой решетке, с переходами $G(t)$ через нуль, до медленного монотонного убывания при

5°C, когда $\tau_c < M_2^{-1/2}$; при $t = -10,2^\circ\text{C}$ $\tau_c \approx M_2^{-1/2}$, что соответствовало быстрому монотонному убыванию $G(t)$.

Для всех перечисленных выше температур были проанализированы кривые ССП и найдены коэффициенты $a_1 \div a_3$, при этом τ_c определялось независимо по кривым T_{1p} . Полученные результаты полностью подтвердили теоретические представления о возможности анализа подвижности в промежуточной области изменения τ_c . В [78] изложены результаты анализа ССП для селената аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$ в диапазоне температур от -185°C (жесткая решетка) до -145°C , где подвижность аммонийной группы существенно влияет на $G(t)$. В этом диапазоне температур M_2 меняется примерно в 7 раз. В работе [78] анализировалась функция $\Delta_1 G(t)$:

$$\Delta_1 G(t) = G(t) - G_0(t), \quad (3.64)$$

где $G_0(t)$ соответствует жесткой решетке.

При этом

$$\Delta_1 G(t) = \frac{1}{3!} a_3 t^3 + \frac{1}{4!} a_4 t^4, \quad (3.65)$$

где

$$\begin{aligned} a_3 &= c_3 M_2 v_c = 4\alpha \omega_1^2 / T_{1p}, \\ a_4 &= c_4 M_2 v_c^2. \end{aligned} \quad (3.66)$$

При этом $v_c = \tau_c^{-1}$, $\omega_1 = \gamma B_1$ и α , c_3 и c_4 — теоретические константы, имеющие порядок единицы.

Из (3.66) следует, что

$$a_4/a_3 = (c_4/c_3) \cdot v_c, \quad (3.66a)$$

что позволяет проверить теорию, поскольку v_c может быть определена для различных температур независимо, с помощью измерений T_{1p} . Полученные в [78] экспериментальные параметры для селената аммония хорошо подтверждают теорию и согласуются с представлениями о том, что движение иона (NH_4) в исследованном диапазоне температур может быть описано с помощью модели классической заторможенной реориентации.

3.12. АНИЗОТРОПИЯ ХИМИЧЕСКОГО СДВИГА ПРИ БЫСТРОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕОРИЕНТАЦИИ

Широкое применение различных импульсных последовательностей [30, 94], позволившее выделять отдельные виды взаимодействий и получать спектры высокого разрешения в твердых телах, дало возможность, в частности, исследовать анизотропию экранирования (химического сдвига) при наличии внутримолекулярной подвижности.

Как известно [25, 26, 30], магнитное поле на i -м ядре за счет экранирования электронной оболочкой отличается от приложен-

ного внешнего поля B_0 :

$$B_i = B_0 (1 - \sigma_i), \quad (3.67)$$

где σ_i — величина, характеризующая степень экранирования (химический сдвиг). В твердых телах σ_i являются тензорами второго ранга [30] с тремя главными компонентами — σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} . Очевидно, что при быстрой молекулярной реориентации компонента тензора, направленная вдоль оси вращения, не изменится, в то время как компоненты, перпендикулярные этой оси, будут усредняться. Тензор экранирования в этом случае будет обязательно аксиально-симметричным, с осью симметрии, совпадающей с осью вращения. Авторы [95] исследовали порошок спектры гексафторбензола C_6F_6 с выключенным диполь-дипольным взаимодействием. Было известно, что при температурах выше 100 К молекулы быстро реориентируются вокруг своей оси шестого порядка и, действительно, спектр был типичным для аксиально-симметричного тензора экранирования. Однако и при температуре 40 К, когда решетка становится жесткой, спектр не изменился, что привело к единственно возможному выводу: при $T = 40$ К спектр остается аксиально-симметричным и его выделенной осью является ось шестого порядка молекулы.

В этом случае выражение для анизотропии тензора экранирования имеет вид

$$\overline{\Delta\sigma} = (1/2) \cdot (3\cos^2 \Theta - 1) \Delta\sigma, \quad (3.68)$$

где $\Delta\sigma = \sigma_{||} - \sigma_{\perp}$ для жесткого случая, а $\overline{\Delta\sigma}$ — та же величина при наличии быстрой реориентации; $\sigma_{||}$ и σ_{\perp} равны компонентам тензора в системе его главных осей, когда магнитное поле направлено параллельно выделенной оси ($\sigma_{||} = \sigma_{33}$) и перпендикулярно ей ($\sigma_{\perp} = \sigma_{11} = \sigma_{22}$); Θ — угол между выделенной осью тензора (ось 3) и осью реориентации молекулы (Z).

При $\Theta = 0$, как и в случае C_6F_6 , тензор сдвига при реориентации молекулы не изменяется, а если вращение совершается, например, вокруг оси, перпендикулярной оси 3 жесткого тензора ($\Theta = 90^\circ$), то $\overline{\Delta\sigma} = -1/2 \Delta\sigma$, при этом компонента σ_{\perp} жесткого тензора является теперь выделенной компонентой усредненного тензора $\overline{\sigma}_{||}$.

В общем случае, когда аксиальная симметрия жесткого тензора отсутствует, вместо (3.68) имеем [30]

$$\overline{\Delta\sigma} = (1/2) \cdot (3\cos^2 \Theta - 1) [\sigma_{33} - (1/2) \cdot (\sigma_{11} + \sigma_{22})] + (3/4) \cdot (\sigma_{11} - \sigma_{22}) \sin^2 \Theta \cos 2\varphi, \quad (3.69)$$

где, как обычно, главные оси тензора выбираются в соответствии с условием $\sigma_{11} \leq \sigma_{22} \leq \sigma_{33}$ и Θ и φ — полярный и азимутальный углы оси реориентации молекулы относительно системы главных осей тензора (1, 2, 3).

Усредненные в соответствии с выражением (3.69) под влиянием быстрого движения спектры ^{19}F в CF_3COOAg с «выключен-

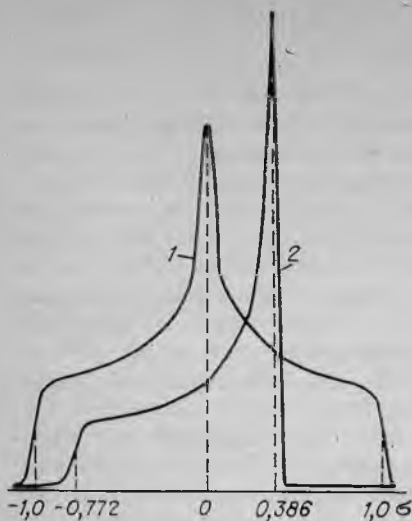


Рис. 3.5. Расчетные спектры для жесткого (1) и соответствующего быстрой реориентации (2) тензоров химического сдвига.

ным» за счет применения многоимпульсных последовательностей дипольным взаимодействием наблюдались в работах [95, 96].

Вначале из порошковых спектров, полученных при различных температурах, удалось определить ориентацию главных осей тензора экранирования относительно молекулярной системы координат [95]. Эти результаты были подтверждены при исследовании монокристалла [96]. В трифторметильной группе CF_3 авторы [96] предположили для тензора химического сдвига ^{19}F модель с $\sigma_{11} = -1$, $\sigma_{22} = 0$ и $\sigma_{33} = 1$ с осью 3, параллельной связи CF , и осью 1, лежащей в плоскости CCF перпендикулярно связи CF . Подставляя в выражение (3.69) угол $\Theta = 70,5^\circ$ и угол $\varphi = 0$, найдем $\Delta\sigma = -1,466$ с неизменившимся следом. На рис. 3.5 показаны соответствующие расчетные спектры для жесткого и соответствующего быстрой реориентации тензоров химического сдвига. Сходные спектры ^{19}F в CF_3 COOAg были получены в работе [95] экспериментальным путем.

3.13. СПЕКТРЫ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИМ СДВИГОМ

Форме спектра, определяемой химическим сдвигом при наличии молекулярных реориентаций с различной скоростью, посвящен целый ряд работ [30, 97—105].

На рис. 3.6 приведены вычисленные для тетраэдра, совершающего скачки с частотой τ_c^{-1} , и измеренные при различных температурах спектры ^{31}P поликристаллических образцов твердого белого фосфора в β -фазе [102, 103]. Как видно, спектры очень похожи даже в деталях. Разработана [101] теория, позволяющая рассчитать спектры порошков при наличии движения, и проведено [104, 105] сравнение теоретических и экспериментальных порошковых спектров для молекул, реориентирующихся в одной плоскости, при этом, например, для гексаметилбензола теоретические спектры были рассчитаны для модели скачков по равно-

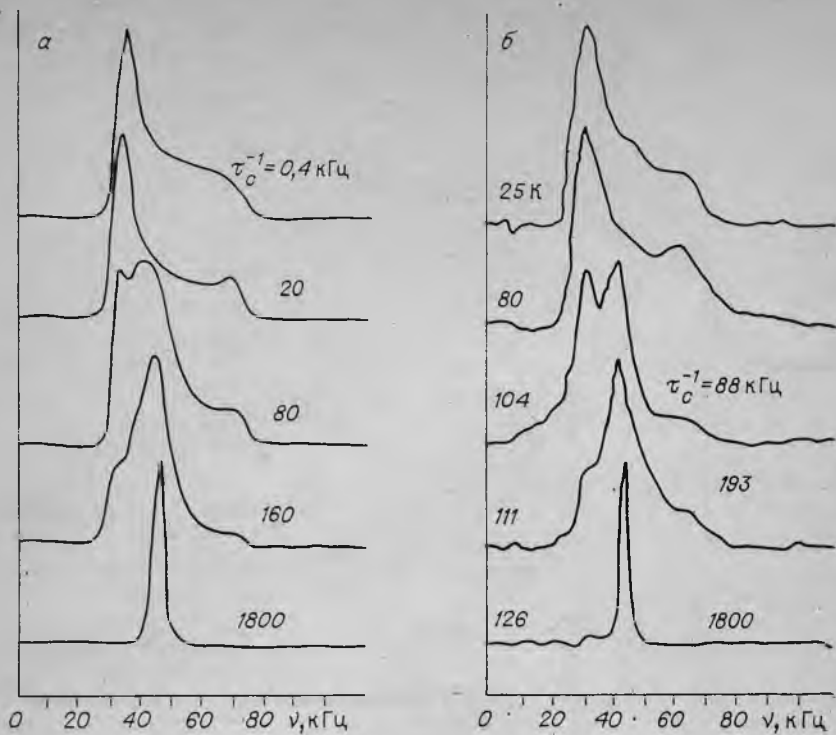


Рис. 3.6. Вычисленные (а) и измеренные (б) порошковые формы линии для тетраэдра P_4 . β -фаза белого фосфора; $\nu(^{31}P) = 92$ МГц.

весным положениям вокруг оси шестого порядка и для модели вращательной диффузии. Экспериментальные спектры при различных температурах хорошо совпали с теоретическими для модели скачков вокруг оси шестого порядка.

Интересны приведенные в [30] расчетные спектры (рис. 3.7) для молекул воды (в кристаллогидратах), совершающих 180° -ный флиппинг вокруг осей второго порядка молекулы. Для разных температур рассчитаны [104] спектры химического сдвига остаточных протонов в дейтерированном поликристаллическом льде при двухквантовой развязке протонов с дейтерием. В гексагональном льде каждый атом кислорода находится в центре тетраэдра, образованного четырьмя другими атомами кислорода, а протоны расположены на водородных связях между ними. Расчет производился для модели тетраэдрического псевдovращения протонов молекул воды по шести эквивалентным положениям. Экспериментальные спектры (рис. 3.8) хорошо совпадают с расчетными, что свидетельствует о правильности выбранной модели движения.

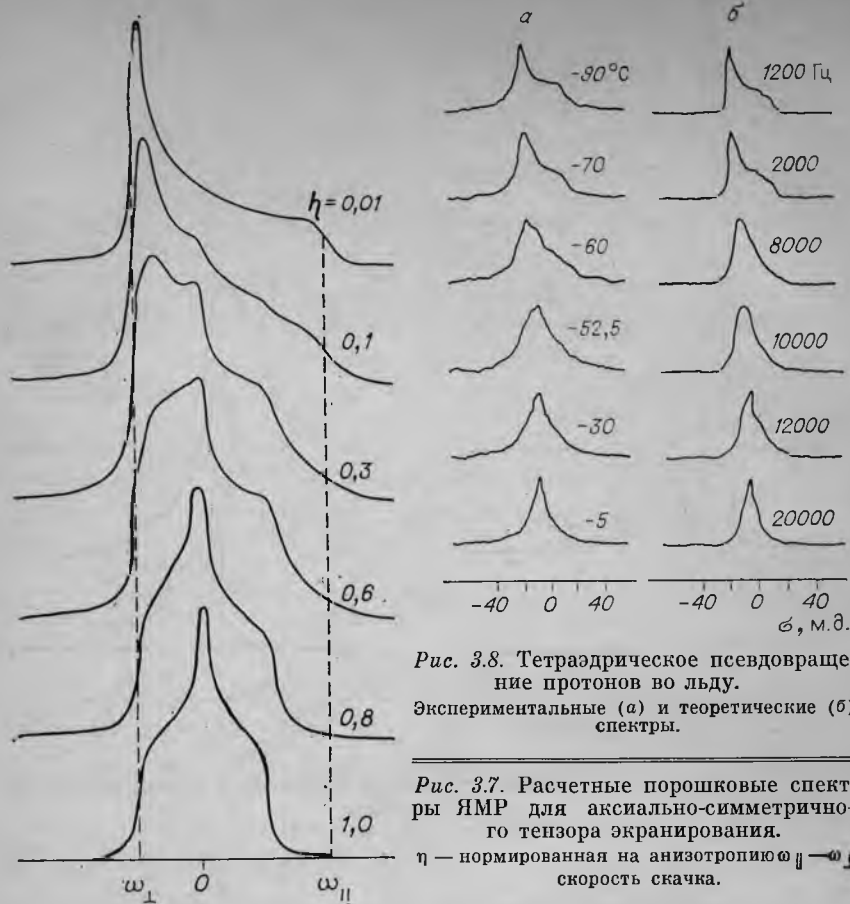


Рис. 3.8. Тетраэдрическое псевдообращение протонов во льду. Экспериментальные (а) и теоретические (б) спектры.

Рис. 3.7. Расчетные порошковые спектры ЯМР для аксиально-симметричного тензора экранирования. η — нормированная на анизотропию $\omega_{\parallel} - \omega_{\perp}$ скорость скачка.

3.14. СОЛИД-ЭХО И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ

Метод солид-эхо, предложенный в [91], позволяет наблюдать скрытый «мертвым временем» приемника начальный участок ССП. В начальный момент времени к спиновой системе прикладывается $\pi/2$ -импульс (P_x), радиочастотное поле которого направлено вдоль оси x' в ВСК. Через время τ подается второй $\pi/2$ -импульс P_y , у которого РЧ-поле сдвинуто по фазе на 90° (рис. 3.9). В [90, 91] показано, что при малых $\tau \ll T_2$ участок солид-эха вблизи максимума воспроизводит начальный участок ССП. Анализ влияния молекулярной подвижности на сигнал выполнен в работе [106].

Методом случайных траекторий [84—88] в [106] было получено общее выражение для формы сигнала солид-эха $V(\tau+t)$, которое в предельном случае жесткой решетки сводится к полученной авторами формуле [90].

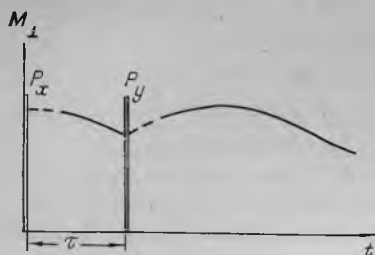


Рис. 3.9. Схема формирования сигнала солид-эха.

Пунктир — скрытый «мертвым» временем приемника участок ССП. Сплошная — наблюдаемый сигнал.

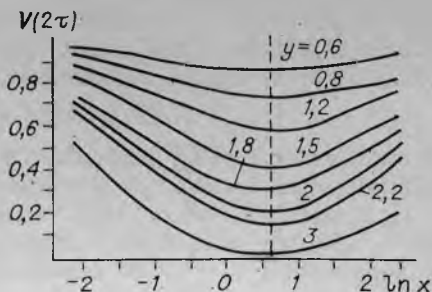


Рис. 3.10. Амплитуда сигнала солид-эха для различных значений y .

Для модели реориентационной подвижности по n равновероятным равновесным положениям из этого общего выражения можно получить:

$$V(\tau + t) = V_{\text{пс}}(\tau + t) + (\Delta M_2 / 3! \tau_c) (t^3 - 3t^2\tau - 3t\tau^2 + \tau^3) - (\Delta M_2 / 4! \tau_c^2) (t^4 - 4t^3\tau - 6t^2\tau^2 - 4t\tau^3 + \tau^4), \quad (3.70)$$

где величина ΔM_2 была определена в (3.49), а $V_{\text{пс}}$ — выражение, полученное в [90] для жесткой решетки (при $\tau_c \rightarrow \infty$).

Если обозначить величину $(t - \tau)$ через t' , т. е. отсчитывать время t' от максимума сигнала солид-эха, то из (3.70) можно получить

$$V(t' + 2\tau) = 1 - \frac{1}{2!} M_2 (t')^2 + \frac{\Delta M_2}{3! \tau_c} (t')^3 - \frac{\Delta M_2}{4! \tau_c^2} (t')^4 + \dots - \frac{2\Delta M_2}{3\tau_c} \tau^3 - \frac{\Delta M_2}{\tau_c} \tau^2 t' + \frac{\Delta M_2}{2\tau_c^2} \tau_4 + \dots \quad (3.71)$$

Сравнение (3.71) с выражением для ССП при наличии молекулярной подвижности (3.63) показывает, что форма сигнала солид-эха при малых τ воспроизводит форму ССП, поэтому эта методика может применяться для исследования внутренней подвижности в твердых телах. Важным ее преимуществом по сравнению с прямым использованием ССП является снятие ограничений, связанных с «мертвым временем» приемника.

Из (3.71) также следует зависимость амплитуды солид-эха, т. е. величины сигнала при $t' = 0$ (при $t = \tau$) от τ :

$$V(2\tau) = 1 - \frac{2}{3} \cdot \frac{\Delta M_2}{\tau_c} \tau^3 + \frac{\Delta M_2}{2\tau_c^2} \tau^4. \quad (3.72)$$

Видно, что, меняя τ и температуру, можно определить параметры движения (τ_c , τ_0 , U_0) и на основании оценки величины ΔM_2 сделать заключение о конкретном его механизме.

В работе [107] показано, что (3.72) правильно описывает область медленных движений ($\tau < \tau_c$) и что при быстром движении ($\tau \gg \tau_c$) нужно пользоваться выражением

$$V(2\tau) \approx \exp(-2\Delta M_2 \tau_c \tau). \quad (3.73)$$

Рассчитанные в [107] зависимости $V(2\tau)$ от $\ln \tau/\tau_c$ для различных значений параметра $y = \Delta M_2 \tau^2$ представлены на рис. 3.10.

При всех значениях $\Delta M_2 \tau^2$ минимум $V(2\tau)$ всегда лежит при $\tau/\tau_c = 1,89$, что позволяет с хорошей точностью определить время корреляции $\tau_c = 0,53\tau$. Минимальная величина $V_{\text{мин}}(2\tau)$ зависит только от τ и ΔM_2 :

$$V_{\text{мин}}(2\tau) = \exp(-0,38\Delta M_2 \tau^2). \quad (3.73a)$$

Экспериментальная проверка [107], проведенная на поликристаллическом циклогексане C_6H_{12} , показала хорошее согласие теории с экспериментом. В твердом циклогексане при низких температурах наблюдается реориентационная подвижность, а выше температуры фазового перехода ($T_{\text{пл}} = 186$ К) — диффузия молекул. В эксперименте для τ_c была получена аррениусовская зависимость. Параметры диффузионного движения молекул C_6H_{12} при $T > 186$ К: $\tau_0 = (3,3 \pm 2,0) \cdot 10^{-15}$ с и $U_0 = (40 \pm 1)$ кДж/моль совпали с известными из литературы [87]. В низкотемпературной фазе значения $\tau_0 = (5,0 \pm 2,0) \cdot 10^{-13}$ с и $U_0 = (23 \pm 2)$ кДж/моль определены впервые. Попытки их определения, предпринимавшиеся ранее [108, 109], не увенчались успехом из-за больших диполь-дипольных локальных полей в этой фазе циклогексана и требующейся в связи с этим большой мощности РЧ-поля, облучающего образец. Разработанный в [106, 107] метод был применен также для исследования молекулярной подвижности в дихлорэтане, хлористом аммонии, бензоле [82]. При этом получены параметры движения, совпадающие с известными для этих веществ значениями, определенными другими методами.

Метод солид-эха позволяет относительно просто определить τ_c примерно в том же диапазоне, что и при использовании методики спин-локинга ($T_{1\rho}$) и многоимпульсных последовательностей. Однако в отличие от этих методик, где требуется, чтобы РЧ-поле было много больше $M_2^{1/2}$, что ограничивает их применение при $S_2 \geq 10$ Гс², метод солид-эха лишен этого недостатка и применим в случае больших M_2 .

3.15. ИМПУЛЬСНЫЙ ДЕЙТРОННЫЙ РЕЗОНАНС И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ

Рассмотренные выше методы исследования молекулярной подвижности оказываются непригодными для изучения медленных движений, если $\tau_c \ll T_2^*$, где T_2^* — эффективное время спиновой релаксации. В обычных твердых телах это приводит к возможности наблюдения частот движений $\nu_c \geq 1$ кГц. Хотя T_2^* можно значительно увеличить с помощью различных методов

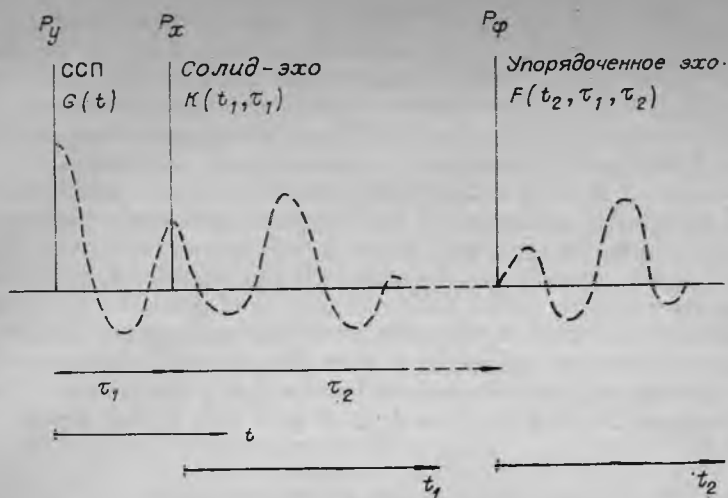


Рис. 3.11. Схема эксперимента для наблюдения упорядоченного эха.

сужения линий, все же на этом пути нельзя добиться наблюдения движений с частотой $\nu_c \approx 1$ Гц.

Существенно расширить диапазон частот движений, доступных исследованию, удалось в последние годы авторам [110—117], предложившим метод изучения молекулярной подвижности, названный ими спиновым упорядочением. В этом методе модифицированная импульсная последовательность Джинера — Брокарта (рис. 3.11) [92] применяется для наблюдения резонанса на ядрах с квадрупольными моментами, например дейтронах — ^2H . После первого импульса можно наблюдать $G(t)$, а после второго — солид-эхо. Изучение солид-эха в зависимости от времени эволюции τ_1 позволяет получать сведения о частотах молекулярных движений в диапазоне 1 кГц — 10 МГц, при этом, как отмечалось выше, нижняя граница диапазона определяется эффективным временем спин-спиновой релаксации T_2^* . Как показано в [110—113], если второй импульс последовательности, подаваемый через $\tau_1 \ll T_2^*$, выбрать равным $\Theta_x = \pi/4$, а затем, спустя время τ_2 ($T_2^* < \tau_2 < T_1$), приложить считывающий импульс $\phi = \pi/4$, то наблюдение сигнала, находящегося в фазе с этим импульсом, дает возможность определить функцию корреляции движений $F(\tau_1, \tau_2)$, при этом нижняя граница диапазона частот может быть сдвинута от 1 кГц до 0,01 Гц. С другой стороны, анализ спектров «спинового упорядочения» дейтронов, получаемых Фурье-преобразованием «упорядоченного» отклика после третьего импульса, позволяет расширить верхнюю границу доступных исследованию частот движений до 10^{10} Гц [116]. Сравнение экспериментальной функции корреляции $F(\tau_1, \tau_2)$ с ее теоретическим выражением, полученным в [112], позволяет исследовать характер движения и его частоту в реальных образцах.

Развитая методика уже довольно широко применялась для исследования движений в различных органических и неорганических соединениях, полимерах, жидких кристаллах [115—117]. В аморфном полистироле изучено движение цепей вблизи температуры стеклования T_c . При $T < T_c$ наблюдались сверхмедленные диффузионные движения, ограниченные в пределах углов $\pm 10^\circ$, а при $T > T_c$ — конформационные переходы, при этом характер движения изменился в очень узком температурном интервале. В поликарбонате установлена связь между локализованной подвижностью фенильной группы и механическими свойствами полимера. В твердых $(\text{CH}_3)_3\text{ND}_2\text{ClO}_4$, $(\text{CH}_3)_2\text{ND}_2\text{ClO}_4$ и $\text{CH}_3\text{ND}_3\text{ClO}_4$ определены характер и скорости движения катионов [117] и показано, что для наблюдаемых в этих соединениях фазовых переходов триггерным механизмом являются различные виды движения катионов $\text{N}(\text{CH}_3)_x\text{D}_y$ ($x = 1, 2, 3$; $y = 1, 2, 3$; $x + y = 4$).

3.16. ТУННЕЛЬНАЯ РЕОРИЕНТАЦИЯ И ЕЕ ИССЛЕДОВАНИЕ С ПОМОЩЬЮ ЯМР

До сих пор, как это обычно принято при анализе молекулярного движения при достаточно высоких температурах, поведение спиновой системы рассматривалось квантово-механически, а ее связь с вращательным движением трактовалась классически, т. е. мы полагаем, что спиновая система обладает дискретными уровнями энергии, но ее вращательные уровни распределены непрерывно. В некоторых случаях при ротационном движении молекул или групп атомов в твердом теле также следует учитывать дискретизацию уровней, особенно если расщепление этих уровней сравнимо с расщеплениями в спектре спиновой системы. Такая ситуация возникает, в частности, при туннелировании небольших симметричных молекул или молекулярных групп при низких температурах, когда вероятность классической реориентации через ограничивающий движение потенциальный барьер ничтожно мала. Поскольку волновая функция частицы простирается за пределы ограничивающей движение потенциальной ямы, имеется вполне определенная вероятность изменения равновесной конфигурации молекулы (реориентации) за счет квантово-механического туннельного эффекта, а не путем преодоления потенциального барьера за счет тепловой энергии.

Как известно, в частности, из [118], энергетические уровни каждой частицы реориентирующейся молекулы или группы, например, протона в метильной группе CH_3 , расщеплены. Расположение уровней и расстояние между ними $\Delta E = \hbar\omega_E$ соответствует энергиям гармонического осциллятора в потенциальной яме при отсутствии соседей, а расщепление каждого уровня $\Delta E_t = \hbar\omega_t$ обусловлено квантово-механическим туннельным эффектом.

Для группы CH_3 принято считать, что ее реориентация ограничивается тройным потенциальным барьером вида

$$U = (1/2) \cdot U_0(1 + \cos 3\varphi), \quad (3.74)$$

где угол φ характеризует поворот группы относительно оси C_3 , а U_0 — высота ограничивающего барьера. Волновая функция системы может быть представлена в виде линейной комбинации волновых функций гармонических осцилляторов для каждой из потенциальных ям и должна преобразовываться в соответствии с неприводимыми представлениями группы C_3 . Энергетический спектр такой системы имеет парные уровни — невырожденный уровень A и дважды вырожденный уровень E . Расстояние между уровнями A и E соответствует туннельной частоте ω_t . Гамильтониан задачи можно представить в виде [118]

$$H = H_r + H_z + H_d, \quad (3.75)$$

где H_r — гамильтониан, характеризующий вращательное движение группы, а H_z и H_d — зеемановский и дипольный гамильтонианы спиновой системы. В работе [119] введен для H_r спин-гамильтониан обменного типа — $2J(I_j \cdot I_k)$ и показано, что при этом расщепление между уровнями A и E равно $\Delta = 3J$.

Было показано, что спектр метильной группы зависит от Δ , причем $J = 0$ соответствует жесткой решетке, а $J = \infty$ — случаю быстрого вращения, рассмотренного в [39].

Исходя из полуэмпирической связи между ω_t и U_0 , авторы [120] нашли, что J становится соизмеримым с дипольным расщеплением для барьеров $U_0 \simeq (14,5 - 19)$ кДж/моль, и показали, что движение метилхлороформа и метилтрихлорсилана можно описать как соответственно медленное ($J = 0$) и быстрое ($J = \infty$) туннелирование.

Переход от классической реориентации при 127 К к туннелированию при 4,2 К был исследован в работе [121] для $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{I}$ в $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{I}$. Оказалось, что узкий спектр при 127 К уширяется при понижении температуры до значения, соответствующего жесткой решетке (87 К), а при дальнейшем понижении температуры вновь сужается за счет туннелирования. Поведение спектров ниже 87 К может быть описано в терминах теории [119] в предположении, что J растет с понижением температуры. В [122] предложен способ измерения частот туннелирования ω_t , в частности, метильной группы в гексаметилбензоле. Спиновые состояния A и E связаны внутримолекулярным диполь-дипольным взаимодействием с энергией $\sim \hbar\omega_d$. Меняя зеемановскую энергию, можно создать условия для «пересечения» уровней при $\omega_0 = \gamma B_0 \approx \omega_t$ или $2\omega_0 \approx \omega_t$, что соответствует перемешиванию состояний A с одним из E -состояний. В области пересечения уровней смешанные состояния расщеплены на величину порядка $\Delta E_d = \hbar\omega_d (\approx 10 \text{ кГц})$. При этом, как показано в [122], намагниченность M_a по окончании медленного адиабатического прохождения области пересечения путем изменения $B_0 = \omega_0/\gamma$ связана с равновесной намагниченностью M_0 соотношением $M_a/M_0 = -\omega_t/3\omega_0$. Измерив M_a и M_0 , авторы [122] нашли, что для $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ $\omega_t = 11,0 \pm 2,5 \text{ МГц}$.

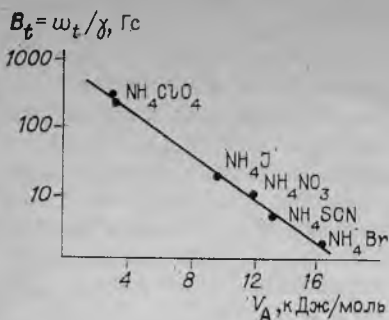


Рис. 3.12. Зависимость туннельного расщепления от высоты барьера для аммонийных соединений.

Туннелирование тетраэдрических соединений CH_4 , NH_4^+ в различных соединениях также неоднократно наблюдалось при низких температурах [118, 123]. В [124, 125] было показано, что

спектр метана остается узким даже при 1,29 К, что объяснено наличием туннельной реориентации молекулы CH_4 .

В работе [126] было предложено для объяснения накопленных экспериментальных результатов использовать обменный оператор, подобный введенному для спектров туннелирующих метильных групп [119]. Модельные порошковые спектры были рассчитаны на ЭВМ с использованием обменного оператора и уширяющего межмолекулярного взаимодействия в качестве параметра. Оказалось, что $J = 0$ соответствует случаю классической реориентации, а $J = \infty$ — туннелированию. Промежуточные значения J , сравнимые по величине с диполь-дипольным взаимодействием, приводят к характерным изменениям формы спектра, что дает возможность определить ω_t . В [127] установлено наличие корреляции между высотой барьера и туннельным расщеплением для аммонийных групп (рис. 3.12).

Другие соединения с реориентирующейся аммонийной группой при низких температурах исследовались в работах [128, 129]. Для ND_4^+ в ND_4SnCl_3 и $(\text{ND}_4)_2\text{SnCl}_6$ были оценены [130] частоты туннелирования, лежащие в диапазоне 100 кГц.

В последнее десятилетие совместное использование ЯМР и неупругого рассеяния нейтронов (НРН) высокого разрешения привело к существенному прогрессу в изучении и понимании механизма туннелирования групп CH_3 , CH_2 , NH_2 и др. [123].

Во многих соединениях определены частоты туннелирования, что вместе с информацией о частотах либрационных колебаний, измеряемых с помощью НРН, часто дает ценную информацию о высоте и форме потенциального барьера.

Современные теоретические представления расходятся в оценке физической концепции, характеризующей роль фононов решетки в активации реориентационного движения. Имеется точка зрения, что скорость движения зависит от плотности фононов и от параметров, связывающих резонансные фононы с либрациями молекулы [131]. С другой точки зрения, систему фононов рассматривают как обычный тепловой резервуар. При этом предполагается, что параметры, характеризующие скорость движения для конкретного потенциального барьера, однозначно определяются только температурой фононного резервуара. По мнению

авторов [123, 132], хотя окончательная ситуация остается еще не вполне ясной, накапливаются факты, свидетельствующие о большей правдоподобности и предсказательной силе второго подхода.

Глава 4

РЕЛАКСАЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

4.1. ПОГЛОЩЕНИЕ ЭНЕРГИИ И СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ

Рассмотрим двухуровневую систему, содержащую $N = N_+ + N_-$ ядер со спином $I = 1/2$, где N_+ и N_- — число спинов на нижнем и верхнем уровнях. Отношение населенностей уровней определяется фактором Больцмана:

$$N_+/N_- = \exp(\Delta E/kT) = \exp(\gamma \hbar B_0/kT), \quad (4.1)$$

где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. В ядерном магнитном резонансе при обычных температурах $\gamma \hbar B_0 \ll kT$, поэтому показатель степени в экспоненте очень мал и отношение N_+/N_- лишь незначительно отличается от единицы. Так, в поле 10^4 Гс для протонов (максимальное γ) для температуры $T = 300$ К величина $\gamma \hbar B_0/kT \approx 10^{-5}$. Разложив экспоненту в ряд и ограничившись первыми двумя членами, можно записать:

$$N_+/N_- \approx 1 + \gamma \hbar B_0/kT \approx 1 + 10^{-5}. \quad (4.1a)$$

Под действием переменного поля резонансной частоты будут происходить вынужденные переходы с нижнего уровня на верхний, соответствующие поглощению энергии высокочастотного поля, и обратные переходы, при каждом из которых выделяется квант энергии ω . Вероятности поглощения и излучения W в единицу времени (коэффициенты Эйнштейна) равны между собой. Несмотря на это, вследствие небольшого избытка спинов на нижнем уровне число переходов снизу вверх в единицу времени будет больше, чем в обратном направлении, что приведет к поглощению энергии высокочастотного поля и постепенному выравниванию населенностей.

Если n — разность населенностей уровней

$$n = N_+ - N_-, \quad (4.2)$$

то для изменения населенностей уровней N_+ и N_- со временем получим:

$$dN_+/dt = WN_- - WN_+; \quad dN_-/dt = WN_+ - WN_-. \quad (4.3)$$

Отсюда

$$dn/dt = -2Wn \quad (4.4)$$

и

$$n(t) = n(0) \exp(-2Wt), \quad (4.5)$$

где $n(0)$ — значение n при $t = 0$. Из (4.5) видно, что под воздействием переменного поля с течением времени n стремится к нулю, что должно приводить к прекращению поглощения энергии высокочастотного поля (насыщение).

Насыщению противодействует взаимодействие системы спинов с решеткой, под которой обычно понимается вещество, содержащее резонирующие ядра, независимо от того, является ли оно твердым телом, жидкостью или даже газом. В результате этого взаимодействия, в частности, устанавливается больцмановское отношение населенностей уровней (4.1) при помещении системы спинов в постоянное магнитное поле, когда переменное поле отсутствует. Это будет иметь место только в том случае, если вероятность переходов под воздействием спин-решеточного взаимодействия сверху вниз W_{\downarrow} будет больше вероятности обратного перехода W_{\uparrow} . В стационарном состоянии изменение числа частиц, например, на нижнем уровне

$$dN_{+}/dt = N_{-}W_{\downarrow} - N_{+}W_{\uparrow} \quad (4.6)$$

должно равняться нулю, откуда следует, что

$$N_{+}/N_{-} = W_{\downarrow}/W_{\uparrow}. \quad (4.7)$$

С учетом (4.1) получим

$$W_{\downarrow}/W_{\uparrow} = \exp(\gamma\hbar B_0/kT) \approx 1 + \gamma\hbar B_0/kT = 1 + 2\mu B_0/kT. \quad (4.8)$$

Записав теперь выражение для

$$dN_{-}/dt = N_{+}W_{\uparrow} - N_{-}W_{\downarrow} \quad (4.9)$$

и используя (4.2) и (4.6), найдем дифференциальное уравнение для n :

$$dn/dt = 2N_{-}W_{\downarrow} - 2N_{+}W_{\uparrow}. \quad (4.10)$$

Введем среднюю вероятность переходов $\overline{W} = (W_{\uparrow} + W_{\downarrow})/2$ и, используя (4.8), найдем $W_{\downarrow} = \overline{W}(1 + \mu B_0/kT)$ и $W_{\uparrow} = \overline{W}(1 - \mu B_0/kT)$, после чего преобразуем уравнение (4.10):

$$dn/dt = 2\overline{W}(n_0 - n) = (n_0 - n)/T_1, \quad (4.11)$$

где $T_1 = (2\overline{W})^{-1}$ — время спин-решеточной релаксации; $n_0 = N\mu B_0/kT$ соответствует равновесной разности населенностей, которая устанавливается при термодинамическом равновесии системы спинов с решеткой при отсутствии переменного поля. Интегрирование выражения (4.11) дает

$$n = n_0 + Ae^{-t/T_1}, \quad (4.12)$$

где A — постоянная интегрирования. Если $n = 0$ при $t = 0$, то

$A = -n_0$, поэтому возрастание намагниченности происходит по закону

$$n = n_0 \left(1 - e^{-t/T_1}\right). \quad (4.12a)$$

Величина T_1 (время спин-решеточной релаксации) характеризует скорость установления разности населенностей уровней за счет спин-решеточного взаимодействия.

Под влиянием насыщения под действием переменного поля, стремящегося уменьшить разность населенностей до нуля, и спин-решеточной релаксации, ведущей к равновесной разности населенностей n_0 , устанавливается квазиравновесное распределение спинов по уровням, характеризуемое числом n .

Объединяя уравнения (4.4) и (4.11), запишем:

$$dn/dt = -2Wn + (n_0 - n)/T_1. \quad (4.13)$$

С установлением квазиравновесия $dn/dt = 0$, откуда

$$n = n_0 / (1 + 2WT_1). \quad (4.14)$$

Если $2WT_1 \ll 1$, то n почти не отличается от равновесной величины n_0 . Поскольку W пропорционально квадрату амплитуды высокочастотного поля [32], это условие выполняется для малых полей и быстрых релаксационных процессов (малое T_1). С ростом амплитуды переменного поля, когда величина $2WT_1$ имеет порядок единицы, n начинает заметно падать. При дальнейшем увеличении поля скорость поглощения энергии стремится к постоянной величине

$$dE/dt = \hbar\omega Wn = \hbar\omega Wn_0 / (1 + 2WT_1) \approx \hbar\omega n_0 / 2T_1. \quad (4.15)$$

Проведенное рассмотрение базируется на первоначальной трактовке спин-решеточной релаксации [52]. Более детальный анализ процессов релаксации дан в работах [25, 86, 133—139].

Рассмотрим более подробно физические причины механизма спин-решеточной релаксации. Как отмечалось, в твердом теле всегда существует подвижность на атомном и молекулярном уровнях — колебания, реориентации молекул и молекулярных групп, диффузия. Это приводит к появлению временной зависимости координат спинов в дипольном гамильтониане и, соответственно, вызывает флуктуации локальных магнитных полей в местах локализации ядер. Если в спектре флуктуирующих полей имеются частоты, близкие к резонансной — ω_0 , это будет приводить к переходам между зеемановскими ядерными уровнями, т. е. к спин-решеточной релаксации макроскопического вектора ядерной намагниченности M . Будем считать основным механизмом, ответственным за спин-решеточную релаксацию, внутреннюю подвижность ядер в кристаллической решетке и не будем рассматривать спин-решеточную релаксацию за счет парамагнитных примесей, электронов проводимости в металлах и т. п.

Обозначим флуктуирующее магнитное поле через b . Действие его Фурье-компоненты с частотой $\sim \omega_0$ аналогично действию по-

ля B_1 , генерируемого в спектрометре. Запишем b в виде

$$b = ib_x + jb_y + kb_z, \quad (4.16)$$

где i, j, k — орты осей X, Y, Z .

В соответствии с (2.17) изменение ориентации вектора M под действием магнитного поля определяется величиной $M \times b$. Во вращающейся системе координат

$$\begin{aligned} M' \times b' &= (iM'_x + jM'_y + kM'_z) \times (ib'_x + jb'_y + kb'_z) = \\ &= i(M'_y b'_z - M'_z b'_y) + j(M'_z b'_x - M'_x b'_z) + k(M'_x b'_y - M'_y b'_x). \end{aligned} \quad (4.17)$$

Отсюда видно, что во вращающейся системе координат компоненты b'_x обеспечивают релаксацию M'_y и M'_z , а b'_y ответственны за релаксацию M'_x и M'_z . Иначе говоря, b'_x и b'_y участвуют как в продольных релаксационных процессах для T_1 , так и в поперечных для T_2 [140]. В то же время флуктуации b'_z эффективно взаимодействуют только с поперечными компонентами $-M'_x$ и M'_y , поэтому они вызывают лишь релаксацию, определяемую временем T_2 . Таким образом, продольная релаксация T_1 связана только с флуктуациями магнитного поля, имеющего компоненты по осям x' и y' , т. е. в поперечной плоскости, тогда как поперечная релаксация T_2 определяется всеми тремя компонентами b . Продольные компоненты b_z и b'_z равны между собой в лабораторной и вращающейся системах координат; в то же время наиболее эффективные с точки зрения воздействия на вектор M компоненты b'_x и b'_y находящиеся в состоянии покоя во вращающейся системе координат, в лабораторной будут вращаться с частотой $\sim \omega_0$. Значит, на T_1 могут влиять только высокочастотные процессы, имеющие компоненты b'_x и b'_y вблизи частоты ω_0 . Эти же высокочастотные процессы влияют и на T_2 . Относительно низкочастотные процессы, имеющие компоненты $b_z = b'_z$, влияют только на T_2 , поэтому в твердых телах всегда $T_2 \ll T_1$.

Можно считать, что рассматриваемая спиновая система контактирует с термостатом, т. е. решетка имеет бесконечную теплоемкость, находится в состоянии теплового равновесия, и ее энергетические состояния характеризуются распределением Больцмана. Благодаря этому возбужденная спиновая система передает свою энергию термостату, что приводит к выравниванию их температур.

Скорость установления этого равновесия характеризуется временем T_1 .

Для более детального количественного описания процессов релаксации рассмотрим снова двухуровневую спиновую систему, характеризуемую одним временем релаксации T_1 .

Если вероятность перехода системы в единицу времени под влиянием взаимодействия с решеткой из состояния m в n

обозначить W_{mn} , то [141]

$$T_1^{-1} = (1/2) \sum_{m,n} W_{mn} (E_m - E_n)^2 / \sum_n E_n^2, \quad (4.18)$$

где E_m и E_n — энергетические уровни системы. Вероятность перехода под влиянием диполь-дипольного взаимодействия определяется квадратом матричного элемента, но, кроме того, она будет зависеть от спектра флуктуаций локальных магнитных полей. Наиболее эффективны частоты флуктуаций, лежащие вблизи ларморовской частоты ($\omega_0 = \omega_{mn}$), соответствующей резонансной частоте перехода между уровнями m и n . Считая, что флуктуации могут быть описаны в виде стационарного случайного процесса, можно записать [32]

$$W_{mn} = |\langle m | H_d^0 | n \rangle|^2 J(\omega_0), \quad (4.18a)$$

где $J(\omega_0)$ — спектральная плотность, характеризующая частотный спектр дипольных флуктуаций. Она связана с корреляционной функцией $G(t)$ преобразованием Фурье [32]:

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G(t) \exp(-i\omega t) dt. \quad (4.19)$$

Обычно принимается, что временная зависимость определяется временем корреляции τ_c :

$$G(t) = G(0) \exp(-t/\tau_c). \quad (4.20)$$

Выбирая функцию в таком виде и вычисляя матричные элементы в (4.18a), получим, как было показано в [52], зависимость скорости релаксации $(T_1^{AB})^{-1}$ от времени корреляции τ_c в виде

$$1/T_1^{AB} \sim (M_2) \cdot \tau_c / (1 + \omega_0^2 \tau_c^2), \quad (4.21)$$

где M_2 — второй момент спектра ЯМР. Согласно формуле (4.21), скорость релаксации максимальна, а T_1 минимально при условии $\omega_0 \tau_c = 1$.

Установлено [25], что в дипольной релаксации следует учитывать два вклада — на частоте ω_0 за счет флуктуаций членов C и D дипольного гамильтониана (2.31) и $2\omega_0$ за счет E и F . Вычислив (4.18a) и предполагая, что каждый спин j взаимодействует с ближайшими спинами k , можно записать [142, 143]:

$$1/T_1^{AB} = (3/2) \cdot \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_{j \neq k} [J_{jk}^{(1)}(\omega_0) + J_{jk}^{(2)}(2\omega_0)], \quad (4.22)$$

где $J_{jk}^{(i)}(\omega)$ — спектральные плотности дипольных корреляционных функций $G^{(i)}(t)$:

$$J_{jk}^{(1)}(\omega) = (1/2N) \int_{-\infty}^{\infty} G^{(1)}(t) e^{-i\omega t} dt = (1/2N) \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle c_{jk}(t) c_{jk}^*(0) \rangle; \quad (4.23)$$

$$J_{jk}^{(2)}(\omega) = (1/2N) \int_{-\infty}^{\infty} G^{(2)}(t) e^{-i\omega t} dt = (1/2N) \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle e_{jk}(t) e_{jk}^*(0) \rangle;$$

$$c_{jk} = r_{jk}^{-3} \sin \Theta_{jk} \cos \Phi_{jk} \exp(-i\varphi_{jk});$$

$$e_{jk} = r_{jk}^{-3} \sin^2 \Theta_{jk} \exp(-i2\varphi_{jk}), \quad (4.24)$$

где r_{jk} , Θ_{jk} , Φ_{jk} — полярные координаты спина k относительно спина j .

При одном времени корреляции τ_c для двухспиновой системы, и в случаях, когда можно пренебречь малым отклонением от одноэкспоненциальной релаксации в многоспиновой ($N > 2$) системе идентичных ядер (например, протонов) [144, 145]:

$$T_1^{-1} = (3/2) \cdot M_2 \left[\frac{\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2} + \frac{4\tau_c}{1 + (2\omega\tau_c)^2} \right], \quad (4.25)$$

где M_2 — второй момент спектра ЯМР. В зависимости от температуры τ_c изменяется по закону Аррениуса:

$$\tau_c = \tau_0 \exp(E_A/kT). \quad (4.26)$$

В этом случае, как это следует из (4.25), T_1 будет иметь минимум при температуре, определяемой из условия

$$\omega\tau_c = 0,62.$$

На рис. 4.1 изображена зависимость $T_1(T)$, которая следует из (4.25) и (4.26).

Поскольку

$$T_{1\text{ мин}} = 1,05\omega_0/M_2, \quad (4.27)$$

причем M_2 можно вычислить (или измерить) независимо, то определение M_2 по $T_{1\text{ мин}}$ дает возможность сравнить эксперимент с теорией, в частности оценить корректность принятых допущений о характере функций спектральной плотности.

Экспериментальное определение T_1 обычно производится путем наблюдения восстановления ядерной намагниченности M_z после π -импульса [132, 140]. Сразу после импульса (при $t = 0$) $M_z(t) = -M_0$, поэтому постоянная интегрирования в (4.12) $A = -2M_0$, следовательно,

$$M_z(t) = M_0 \left(1 - 2e^{-t/T_1} \right). \quad (4.28)$$

Отсюда

$$\ln [M_0 - M_z(t)]/2M_0 = -t/T_1. \quad (4.29)$$

Если измерение T_1 проведено в ши-

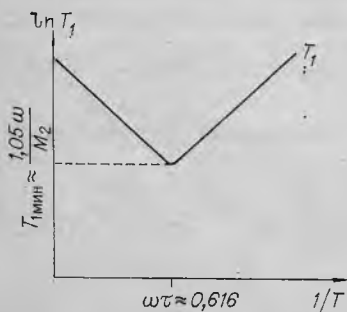


Рис. 4.1. Температурная зависимость спин-решеточной релаксации.

роком интервале температур, включающем минимум, то из (4.25) можно определить $\omega\tau_c$ для различных T_1 (см. рис. 4.1). Это позволяет найти из (4.26) величины энергии активации E_A и частоты корреляции τ_c^{-1} , для чего обычно строят зависимость $\ln(\omega\tau_c) = f(1/T)$.

Релаксационные измерения дают возможность определить E_A и τ_0 при изменении τ_c на несколько порядков.

Рассмотрим две возможности для исследования внутренних движений в твердых телах: первая связана с изучением сужения линий за счет движения, вторая — с измерением T_1 вблизи минимума. Следует учитывать, что сужение линий за счет движения происходит при $\tau_c \leq T_2 \sim (\Delta\omega)^{-1}$ ($\Delta\omega$ — ширина линии), в то время как минимум T_1 наблюдается в области $\tau_c \sim \omega_0^{-1}$. Поскольку в сильных магнитных полях, обычно применяемых в спектрометрах, ларморовская частота ω_0 сравнительно велика, второй способ дает возможность исследовать относительно быстрые движения, у которых τ_c мало.

Можно воспользоваться методикой изучения сверхмедленных движений с помощью $T_{1\rho}$ — спин-решеточной релаксации во вращающейся системе координат. Из уравнений (4.21) и (4.25) видно, что понижение ларморовской частоты сдвигает минимум T_1 в сторону низких температур, что дает возможность обнаружения и исследования более медленных движений, наблюдение которых при высоких температурах может быть затруднено. Однако значительно уменьшить ω_0 за счет понижения магнитного поля B_0 обычно не удается из-за резкого снижения чувствительности. Использование метода сверхмедленных движений позволяет работать с малыми эффективными полями и малыми ларморовскими частотами во вращающейся системе координат без заметной потери чувствительности.

4.2. СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ВО ВРАЩАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ КООРДИНАТ

Исследование релаксации в ВСК позволяет изучать очень медленные движения [146]. В ВСК роль зеемановского играет эффективное поле (2.14а):

$$B_{\text{эф}} = k(B_0 + \omega/\gamma) + iB_1, \quad (4.30)$$

которое при резонансе равно

$$B_{\text{эф}} = iB_1. \quad (4.31)$$

Вследствие этого внутренняя подвижность в твердых телах приводит к эффективной спин-решеточной релаксации не только вблизи ларморовской частоты $\omega_0 = \gamma B$, но и вблизи ларморовской частоты в ВСК:

$$\omega_1 = \gamma B_1. \quad (4.32)$$

Поскольку обычно $B_1 \ll B_0$, то релаксация в ВСК $T_{1\rho}$ эффективна для значительно более низких частот внутренних движе-

ний и минимум $T_{1\rho}$ смещается по сравнению с $T_{1\text{мин}}$ в сторону более низких температур.

Таким образом, использование спин-решеточной релаксации в ВСК существенно расширяет диапазон и возможности исследования внутренней подвижности в твердых телах.

В работах [142, 143, 147] показано, что если радиочастотное поле много больше локального b ($B_0 \gg B_1 \gg b$), то можно рассматривать задачу о релаксации в ВСК в рамках теории возмущений, используя зависящий от времени дипольный гамильтониан в качестве возмущающего. Решение для этого случая принимает вид:

$$T_{1\rho}^{-1} = (3/2) \cdot \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_{j \neq k} [(1/4) \cdot J_{jk}^{(0)}(2\omega_1) + (5/2) \cdot J_{jk}^{(1)}(\omega_0) + (1/4) \cdot J_{jk}^{(2)}(2\omega_0)], \quad (4.33)$$

где $J_{jk}^{(1)}(\omega)$ и $J_{jk}^{(2)}(\omega)$ определяются формулами (4.23), а

$$J_{jk}^{(0)}(\omega_1) = (1/2N) \int_{-\infty}^{\infty} G^{(0)}(t) e^{-i\omega_1 t} dt = (1/2N) \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega_1 t} \langle b_{jk}(t) b_{jk}^*(0) \rangle, \quad (4.34)$$

где

$$b_{jk} = r_{jk}^{-3} (1 - 3 \cos^2 \Theta_{jk}). \quad (4.35)$$

Для простого случая, когда энергия диполь-дипольного взаимодействия случайным образом может принимать одно из двух различных значений, было получено [143]:

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = M_2 \left[\frac{5}{3} \frac{\tau_c}{1 + (\omega_0 \tau_c)^2} + \frac{\tau_c}{1 + (2\omega_0 \tau_c)^2} + \frac{\tau_c}{1 + (2\omega_1 \tau_c)^2} \right]. \quad (4.36)$$

При $\omega_0 \tau_c \gg 1$ (4.36)

$$T_{1\rho}^{-1} = (M_2) \cdot \tau_c / [1 + (2\omega_1 \tau_c)^2], \quad (4.37)$$

что приводит к минимуму $T_{1\rho}$ при более низких температурах по сравнению с минимумом T_1 . В случае высоких температур ($\omega_1 \tau_c \ll 1$) зависимости для T_1 и $T_{1\rho}$ совпадают. Уравнения (4.36) для $T_{1\rho}$ и (4.25) для T_1 дают возможность определять E_A , τ_0 , τ_c в широком интервале температур.

Выражение (4.36) для $T_{1\rho}^{-1}$ получено для случая, когда зависящий от времени дипольный гамильтониан $H_d(t)$ можно рассматривать как малое возмущение зеемановского гамильтониана в ВСК (случай «слабых взаимодействий»). Если B_1 сравнимо или меньше локального дипольного поля в ВСК b_ρ , то (4.36) справедливо лишь в высокотемпературной области, когда $\tau_c \ll T_2^{\text{жр}} / (T_2^{\text{жр}} - \text{время спин-спиновой релаксации в жесткой решет-$

ке). В низкотемпературной области ($\tau_c \gg T_2^{\text{жсп}}$) при условии $B_1 \ll b_0$ теория возмущений неприменима и спин-решеточная релаксация описывается теорией «сильных соударений» [146, 148].

Условие $B_1 \ll b_0$ приводит к тому, что в ВСК зеemanовская и дипольная системы сильно взаимодействуют между собой. При $\tau_c \gg T_2^{\text{жсп}}$ диффузионный вклад в T_1 определяется выражением [146]

$$1/T_{1p}^{\text{диф}} = \frac{2(1-P)}{\tau_c} \frac{b_d^2}{B_1^2 + b_d^2}, \quad (4.38)$$

где $b_d^2 = S_2/3$ — среднее дипольное локальное поле, S_2 — второй момент. Величина P в (4.38) определяется структурой кристалла:

$$P = (1/G) \cdot \sum_q \left(A_{qn}^2 + \sum_i A_{in} A_{iq} \right) \left| \sum_i A_{in}^2 \right|, \quad (4.39)$$

где $A_{ij} = (1/2)\gamma^2 \hbar^2 r_{ij}^{-3} (1 - 3 \cos^2 \Theta_{ij})$; n и q соответствуют начальному и конечному положению спина перед диффузионным прыжком; G — число равновероятных положений, в которые может перескочить ядро из положения n . Для рассматриваемого механизма диффузии по вакансиям G равно координационному числу и сумма по q берется по всем ближайшим соседям. При $B_1 \gg b_d$ формула (4.38) видоизменяется:

$$\frac{1}{T_{1p}^{\text{диф}}} = \frac{3}{2} \frac{1-P}{\tau_c} \cdot \frac{b_d^2}{B_1^2 + (3/4) b_d^2}. \quad (4.40)$$

В работе [148] рассмотрена также скорость релаксации в ВСК за счет реориентационного движения молекул:

$$\frac{1}{T_1^{\text{реор}}} = \frac{1-P'}{\tau_c'} \cdot \frac{b_d^2}{B_1^2 + b_d^2}, \quad (4.41)$$

где τ_c' — среднее время между поворотами молекул в соседнее положение; P' — структурный параметр, который может меняться в пределах от нуля до единицы [146].

Как показано в [149, 150], для случая сильных соударений

$$T_{1p}^{-1} = \frac{1}{4} \frac{\gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{B_1^2 + b_d^2} \left[-\frac{d}{dt} G^{(0)}(t) \right]_{t=0}, \quad (4.42)$$

где, как и в (4.34)

$$G^{(0)}(t) = \langle b_{jk}(t) b_{jk}^*(0) \rangle. \quad (4.43)$$

Выражение (4.42) справедливо для движения произвольного ядра. В предельном случае ($B_1 \approx 0$) из (4.42) можно получить время T_{1d} спин-решеточной релаксации дипольного резервуара:

$$T_{1d}^{-1} = \frac{3}{4} \frac{\gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{S_2} \left[-\frac{d}{dt} G^{(0)}(t) \right]_{t=0}. \quad (4.44)$$

4.3. ОРИЕНТАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВРЕМЕН СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

Изучение температурных зависимостей времен спин-решеточной релаксации позволяет получать существенную информацию о механизмах подвижности магнитных ядер в решетке твердого тела. Более информативным, хотя и более трудоемким методом исследования является рассмотрение ориентационных зависимостей времен релаксации (в интервале температур).

Исследованию анизотропии времен релаксации T_1 , $T_{1\rho}$, T_{1d} посвящено значительное число работ [151—157]. В [154] показано, что ориентационные зависимости T_1 и $T_{1\rho}$ совпадают с общим видом ориентационной зависимости второго момента M_2 спектров ЯМР. Однако рассмотрение предполагало ряд ограничений, в частности по виду спектральной плотности функции автокорреляции дипольных магнитных полей. В более общем виде ориентационные зависимости времен спин-решеточной релаксации для кристаллов различной симметрии и для произвольного вида подвижности (произвольного вида функций автокорреляции), включая случай сильных соударений [146, 148], а также формулы для вычисления T_1 и $T_{1\rho}$ для поликристаллических образцов были получены в [156, 157].

Удобно записать ориентационные зависимости для T_1 и $T_{1\rho}$ (см. 2.12) в системе координат, в которой направление \mathbf{B}_0 произвольно и задается направляющими косинусами углов h_x , h_y , h_z , которые \mathbf{B}_0 образует с осями координат системы, связанной с кристаллом.

В [156] получен следующий общий вид ориентационных зависимостей для T_1^{-1} и $T_{1\rho}^{-1}$:

$$T_1^{-1}(h_x, h_y, h_z) = \sum_{h_1, h_2, h_3, h_4} t_{h_1 h_2 h_3 h_4}^{(1)} h_{h_1} h_{h_2} h_{h_3} h_{h_4}, \quad (4.45)$$

$$T_{1\rho}^{-1}(h_x, h_y, h_z) = \sum_{h_1, h_2, h_3, h_4} t_{h_1 h_2 h_3 h_4}^{(1\rho)} h_{h_1} h_{h_2} h_{h_3} h_{h_4}, \quad (4.46)$$

где $k_1, k_2, k_3, k_4 = x, y, z$; $t_{h_1 h_2 h_3 h_4}^{(1)}$ и $t_{h_1 h_2 h_3 h_4}^{(1\rho)}$ — компоненты тензора четвертого ранга. Они не зависят от направления магнитного поля \mathbf{B}_0 в кристалле и полностью определяются взаимным расположением магнитных ядер, являясь, таким образом, структурными параметрами. В явном виде выражения для $t_{h_1 h_2 h_3 h_4}^{(1)}$ и $t_{h_1 h_2 h_3 h_4}^{(1\rho)}$ приведены в работе [155].

Было приведено (см. 3.4) следующее выражение для ориентационной зависимости второго момента (3.21), справедливое, в частности, и для жесткой решетки:

$$S_2(h_x, h_y, h_z) = \sum_{h_1, h_2, h_3, h_4} \bar{S}_{h_1 h_2 h_3 h_4} h_{h_1} h_{h_2} h_{h_3} h_{h_4}, \quad (4.47)$$

где $S_{h_1 h_2 h_3 h_4}$ — структурный тензор четвертого ранга. Сравнение (4.45), (4.46) и (4.47) показывает, что общий вид выражений

для ориентационных зависимостей скоростей спин-решеточной релаксации T_1^{-1} и $T_{1\rho}^{-1}$ совпадает с общим видом ориентационной зависимости для второго момента S_2 .

При наличии значительной подвижности, когда $\omega_0\tau_c, \omega_1\tau_c \ll 1$, формулы (4.45) и (4.46) упрощаются. Подробные выражения для ориентационных зависимостей T_1 и $T_{1\rho}$ для часто принимаемой модели движения, когда вектор, соединяющий спины i и j , с одинаковой вероятностью может занимать n равновесных положений, приведены в работах [155, 156]. Сравнительно громоздкие формулы для кристаллов триклинной сингонии упрощаются при переходе к кристаллам более низких сингоний. Более простую форму имеют выражения для порошков [155, 158]:

$$T_{1\text{пор}}^{-1} = \frac{2}{3} \cdot \Delta S_{2\text{пор}} \left(\frac{\tau_c}{1 + (\omega_0\tau_c)^2} + \frac{4\tau_c}{1 + (2\omega_0\tau_c)^2} \right);$$

$$T_{1\rho\text{пор}}^{-1} = \frac{1}{3} \Delta S_{2\text{пор}} \left(\frac{3\tau_c}{1 + (2\omega_1\tau_c)^2} + \frac{4\tau_c}{1 + (\omega_0\tau_c)^2} + \frac{2\tau_c}{1 + (2\omega_0\tau_c)^2} \right),$$
(4.48)

где $\Delta S_{2\text{пор}} = S_{2\text{пор}}^{\text{жк}} - S_{2\text{пор}}^{\text{пк}}$ — разность вторых моментов спектров поликристаллов для жесткой решетки и при наличии подвижности.

В случае быстрого движения ($\omega_0\tau_c, \omega_1\tau_c \ll 1$) имеем

$$T_{1\text{пор}}^{-1} = T_{1\rho\text{пор}}^{-1} = (10/3) \cdot \Delta S_{2\text{пор}} \tau_c. \quad (4.49)$$

Совпадение скоростей релаксации T_1^{-1} и $T_{1\rho}^{-1}$ отмечено в [147]. В общем случае это справедливо только для поликристаллического образца. Приведем полученное в [155] выражение для ориентационной зависимости $T_{1\rho\text{жк}}^{-1}$ для случая сильных соударений [146, 148]:

$$T_{1\rho\text{жк}}^{-1} = \frac{S_2^{\text{жк}}(\Theta, \varphi) - S_2^{\text{пк}}(\Theta, \varphi)}{[3B_1^2 + S_2^{\text{жк}}(\Theta, \varphi)] \tau_c}, \quad (4.50)$$

где Θ и φ — полярные углы вектора B_0 относительно координатной системы, связанной с кристаллом.

Как видно из (4.50), ориентационная зависимость $T_{1\rho\text{жк}}^{-1}$ определяется не только конкретным видом движения, но и анизотропией второго момента спектра ЯМР для жесткой решетки.

4.4. СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ЗА СЧЕТ СПИН-ВРАЩАТЕЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Спин-вращательное взаимодействие, проявляющееся в жидкостях и газах [159—161], может влиять на релаксацию и в твердых телах [162—166]. Если распределение заряда в молекуле отлично от сферического, то при ее вращении может наводиться магнитное поле в месте локализации магнитных ядер. Угловая скорость вращения подвержена случайным флуктуаци-

ям, в результате магнитное поле на ядрах также будет флуктуировать. Гамильтониан для спин-вращательного взаимодействия может быть записан в виде

$$H_{\text{св}} = -I \cdot C \cdot J, \quad (4.51)$$

где I — оператор спинового момента ядра, J — оператор углового момента (момента импульса) молекулы и C — тензор спин-вращательного взаимодействия.

Для твердого тела в работе [165] рассмотрена модель, в которой либрационные колебания наряду с вращательными флуктуациями молекулы дают вклад в спин-вращательное взаимодействие. Для пластических фаз с преобладанием вращательных флуктуаций было получено выражение

$$T_{\text{св}}^{-1} = \frac{2}{3} I_0 \frac{kT}{\hbar^2} (2C_{\perp}^2 + C_{\parallel}^2) \frac{\tau_i^2}{\tau_i + \tau_j}, \quad (4.52)$$

где I_0 — момент инерции молекул, C_{\perp} и C_{\parallel} — главные компоненты аксиального тензора спин-вращательного взаимодействия, τ_j — среднее время равномерного вращения молекулы и τ_i — средняя длительность вращательной флуктуации.

Для жидкостей было получено выражение

$$T_{\text{св}}^{-1} = \frac{2}{3} \frac{I_0 kT}{\hbar^2} (2C_{\perp}^2 + C_{\parallel}^2) \tau_j. \quad (4.53)$$

При этом предполагалось, что τ_j связано с временем корреляции для угловых ориентаций τ_c соотношением

$$\tau_c \tau_j = I_0 / 6kT. \quad (4.54)$$

Поскольку $\tau_c = \tau_0 \exp(E_A/kT)$, то (4.53) дает температурную зависимость $T_{\text{св}}$, которая может быть проверена экспериментально. Эксперименты, проведенные с различными молекулярными кристаллами [162—166], дали результаты, аналогичные полученным в жидкостях со спин-вращательным взаимодействием.

4.5. РЕЛАКСАЦИЯ В МНОГОИМПУЛЬСНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАХ

В многоимпульсных экспериментах, убирающих диполь-дипольное взаимодействие [25, 30, 94], спин-решеточная релаксация в основном определяется величиной $T_{1\rho}$ — временем релаксации в ВСК (см. 4.2). Из (4.37) следует, что максимальная скорость релаксации достигается при $\omega_1 \tau_c \approx 1/2$. Для этого случая

$$T_{1\rho \text{ макс}}^{-1} \approx 1/2 \cdot M_2 \tau_c. \quad (4.55)$$

Поскольку $\omega_1 = \gamma B_1$, то при $B_1 \approx 10$ Гс для протонов $\omega_1 \approx 250 \cdot 10^3$ рад/с, поэтому τ_c при максимальной скорости релак-

сации равно

$$\tau_c \approx \omega_1^{-1}/2 \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ с.}$$

Вторые моменты твердых тел для протонов по порядку величины равны 10 Гс^2 , что соответствует в частотном выражении величине $M_2 \approx 15 \cdot 10^8 \text{ Гц}^2$. Поэтому из (4.55) имеем $T_{1\rho\text{макс}}^{-1} \approx 1,5 \cdot 10^3 \text{ Гц}$. В соответствии с соотношением неопределенности $\Delta\nu \approx T_{1\rho\text{макс}}^{-1} \approx 1,5 \text{ кГц}$. При импульсных экспериментах суженная ширина линии может составлять десятки герц. Чтобы избавиться от уширяющего влияния спин-решеточной релаксации и получить спектры высокого разрешения в твердом теле, необходимо уйти от максимума скорости релаксации, меняя температуру или B_1 . Исследование уширения спектра в зависимости от температуры и величины радиочастотного поля дает возможность выявления внутренней подвижности и определения для нее времени корреляции τ_c .

Обзор работ по изучению спин-решеточной релаксации в многоимпульсных экспериментах проведен в [30]. Рассмотрим [167, 168] спин-решеточную релаксацию в четырехимпульсных экспериментах *MW-4* и *WHH-4*:

$$\begin{aligned} MW-4: & P_x(\tau - P_y - 2\tau - P_y - 2\tau - P_y - 2\tau - P_y - \tau)_n; \\ WHH-4: & (P_{-y} - 2\tau - P_y - \tau - P_x - 2\tau - P_{-x} - \tau)_n, \end{aligned} \quad (4.56)$$

где P_i обозначает $\pi/2$ -импульс с направлением радиочастотного поля по оси i ВСК, τ — интервал между импульсами. Последовательность *MW-4* представляет собой импульсный спин-локинг, так как после первого 90° -ного и следующего за ним $\pi/2$ -импульса со сдвинутым по фазе на 90° радиочастотным заполнением с интервалом 2τ повторяются 90° -ные импульсы, у которых РЧ-поле направлено по оси y ВСК.

Таким образом, последовательность *MW-4* отличается от истинного спин-локинга только тем, что после первого импульса облучение сдвинутым по фазе радиочастотным полем производится не непрерывно, а через определенные интервалы времени.

Последовательность *WHH-4* [169] была первым из предложенных импульсных циклов, устраняющих диполь-дипольное взаимодействие, но сохраняющих в спектрах химический сдвиг и некоторые другие виды взаимодействия. При действии последовательности *WHH-4* в [167] получены выражения для скорости релаксации вдоль квантования (направление [111] ВСК):

$$T_{1\rho}^{-1} = \frac{6}{\pi^2} M_2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \frac{\tau_c}{1 + (n\omega_c\tau_c)^2} \quad (4.57)$$

и в направлении, перпендикулярном [111]:

$$T_{2\rho}^{-1} = \frac{9}{2\pi^2} M_2 \left[\sum_k \frac{3}{k^2} \frac{\tau_c}{1 + (k\omega_c\tau_c)^2} + \frac{1}{3} \sum_n \frac{1}{n^2} \frac{\tau_c}{1 + (n\omega_c\tau_c)^2} \right]. \quad (4.58)$$

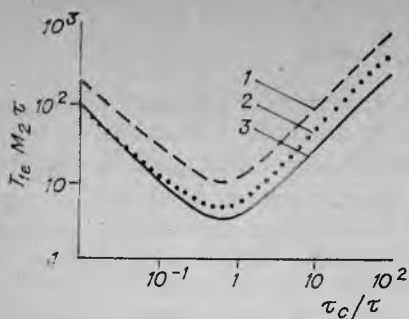


Рис. 4.2. Зависимость нормированного времени релаксации от времени корреляции движения для различных импульсных последовательностей.

1 — $WHH-4$; 2 — с чередующейся фазой; 3 — $T_{1\rho}$.

Частота цикла $\omega_c = 2\pi/t_c$, где t_c — время цикла, взятого в скобки в выражениях (4.56), $k = 2, 4, 8, \dots$; $n = 1, 5, 7, 11, \dots$

В [168, 170] для последовательности $MW-4$ получено

$$T_{1\rho}^{-1} = \frac{8}{\pi^2} M_2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \frac{\tau_c}{1 + (n\omega_c \tau_c)^2}, \quad (4.59)$$

где $n = 1, 3, 5, 7, \dots$

Более детальное рассмотрение [108] дало для $WHH-4$

$$T_{1e}^{-1} = \frac{2}{3} M_2 \tau_c \left[1 - \frac{(5 \operatorname{ch} \alpha - 2) \operatorname{sh}^2 \alpha}{\alpha \operatorname{sh} 3\alpha} \right] \quad (4.60)$$

и для $MW-4$

$$T_{1e}^{-1} = M_2 \tau_c \left(1 - \frac{\operatorname{th} \alpha}{\alpha} \right), \quad (4.61)$$

где $\alpha = \tau/\tau_c$, T_{1e} — время релаксации y -составляющей намагниченности в ВСК. Обозначение T_{1e} , предложенное в работе [171], получило признание лишь в последнее время [172]. На рис. 4.2 сравниваются величины T_{1e} для разных экспериментов для различных значений $\alpha = \tau/\tau_c$.

Как видно из рисунка, время $T_{1\rho}$ в эксперименте спин-локинг (см. 4.2) всегда несколько короче, чем T_{1e} в экспериментах $MW-4$ и $WHH-4$. Минимум T_{1e} всегда лежит при $\alpha = \pi/2$, что позволяет точно определить $\tau_{c \text{ мин}} = 2\tau/\pi$.

В работе [171] спин-решеточная релаксация была рассмотрена для случая, когда в последовательности $MW-4$ $\pi/2$ -импульсы заменены импульсами произвольной длительности. Получены выражения для T_{1e} в случае гомоядерного диполь-дипольного взаимодействия. В гетероядерных системах

$$T_{1e}^{-1} = (T_{1e}^0)^{-1} + (T_{1e}^{IS})^{-1}, \quad (4.62)$$

где T_{1e}^{IS} отражает вклад гетероядерного взаимодействия, а T_{1e}^0 характеризует гомоядерную спин-решеточную релаксацию. Диапазон определяемых времен корреляции для импульсных последовательностей примерно совпадает с диапазоном τ_c , определяемым с помощью измерения $T_{1\rho}$, однако преимущества много-

импульсного метода сказываются по крайней мере в трех отношениях:

1. Наблюдая величину сигнала в одном из промежутков между импульсами каждого цикла последовательности, мы регистрируем спад намагниченности и получаем сразу всю релаксационную кривую для данной величины τ_c , откуда определяем величину T_{1c} . Это дает большой выигрыш во времени по сравнению с определением T_{10} методом спин-локинга, где спад намагниченности регистрируется по точкам.

2. Возможность изменения $\alpha = \tau/\tau_c$ дает дополнительную степень свободы; например, можно в ряде случаев определить $T_{1c \text{ мин}}$ при одной температуре.

3. В отличие от измерения T_{10} в варианте спин-локинга не требуется в течение длительного времени мощное непрерывное облучение образца, что может вызвать его нежелательный разогрев.

Авторы [173] использовали метод [167] при исследовании вопроса об эффективности применения импульсных циклов в том случае, когда спектр ЯМР уже частично сужен за счет молекулярного движения. Используя работу [174] и разделяя гамильтониан H_d на две части, соответствующие широкой и суженной компонентам спектра, найдено, что усредняется лишь та часть дипольного взаимодействия, время корреляции для которой достаточно велико ($\omega_c \tau_c \gg 1$, где ω_c — частота цикла), что соответствует широкой части спектра. Компонента, для которой τ_c мало ($\omega_c \tau_c < 1$), уже сужена за счет быстрого молекулярного движения и остается практически неизменной.

В работах [175, 176] метод [167] применялся для анализа релаксации в гетероядерных спиновых системах. Для системы, содержащей спины I и S , в которой когерентное движение обусловлено сильным резонансным облучением спинов I (спиновая развязка [94]), в [175] предложен новый метод исследования медленных движений в твердых телах, основанный на изменении ширины линии редких спинов S , например ^{13}C в зависимости от температуры.

Важный вклад в развитие представлений о релаксационных процессах при импульсном воздействии на образец внесла работа [87]. В ней использовалось стохастическое уравнение Лиувилля (см. 3.11) для анализа различных экспериментов: последовательности Карра — Парселла [26], непрерывного и импульсного спин-локинга, последовательностей $WHH-4$ и $MREV-8$ [171]. Для двух последних были получены формулы для релаксации вдоль всех трех осей ВСК. Намагниченность вдоль осей X , Y , Z релаксирует независимо, т. е. эти оси могут быть названы «главными» осями релаксации [87].

В предельных случаях быстрого и медленного движений

$$\text{для } \tau \gg \tau_c: T_{1x}^{-1} = T_{1y}^{-1} = T_{1z}^{-1} = (2/3) \cdot \Delta M_2 \tau_c; \quad (4.63)$$

$$\text{для } \tau \ll \tau_c: T_{1x}^{-1} = T_{1z}^{-1} = (2/9) \cdot \Delta M_2 \tau^2 / \tau_c; \quad T_{1y}^{-1} = (5/9) \cdot \Delta M_2 \tau^2 / \tau_c.$$

$$(4.63a)$$

Экспериментальная проверка полученных уравнений, проведенная авторами [87], показала полное совпадение опытных данных с теоретическими представлениями.

Выражения для времен релаксации T_{1e} в области медленных движений были получены при условии $\|H_1\| \tau_c \ll 1$, где $H_1(t)$ — случайная флуктуирующая часть гамильтониана системы $H(t) = H_z + H_1(t)$. Однако экспериментальные данные указывают на то, что формулы для T_{1e} остаются справедливыми, даже если это условие не выполняется.

Теоретическое объяснение подобных результатов для T_1 и T_{1p} , полученное ранее [177], было обобщено в работе [178] для случая спин-решеточной релаксации в многоимпульсных экспериментах.

Остановимся на работах [179, 180], в которых рассматривается релаксация при сверхмедленных [146] движениях ($\tau_c \gg T_2$) в многоимпульсном спин-локинге. Используя идеи теории сильных соударений [146] и термодинамическую теорию [181], в [179, 180] получены уравнения для T_{1e} . В частности, при условиях $\omega_{\text{эф}} \gg \omega_{\text{лок}}$, $\omega_{\text{лок}} \tau \ll 1$:

$$T_{1e}^{-1} = \frac{6(1-P)}{\tau_c} (\omega_{\text{лок}} \tau)^2 \left(\frac{1}{\sin^2 \varphi} - \frac{2}{3} \right). \quad (4.64)$$

Здесь P описывает скоррелированность локальных полей при разных случайных положениях спиновой системы. Аналогичное рассмотрение было проведено в [182] для гетероядерных систем, где получено выражение для T_1^{IS} с учетом расстройки Δ радиочастотного заполнения импульсов от резонансной частоты для спинов I .

Авторы [183—185] рассмотрели возможности применения и использования многоимпульсных методов для исследования внутренних движений в некоторых твердых телах и полимерах. В работах [87, 167—171] расчеты T_{1e} основывались на нестационарной теории возмущений с точностью до членов второго порядка по диполь-дипольному взаимодействию, временная зависимость которого обусловлена как случайными тепловыми движениями, так и воздействием импульсных радиочастотных полей. В [172, 186—188] с помощью метода проекционного оператора теоретически рассмотрено влияние молекулярных движений на релаксацию в многоимпульсных экспериментах с учетом высших порядков теории возмущений. Такое рассмотрение для последовательностей *WHH-4* и *MREV-8* выявило в области медленных движений новый характер зависимости эффективного времени затухания намагниченности T_{1e} от τ_c . Проведенные в [188] оценки показали, что появление медленного движения начинает влиять на величину T_{1e} , если

$$\tau_c < \omega_e^{-1}, \quad (4.65)$$

где ω_e характеризует эффективную ширину линии в жесткой ре-

шетке при многоимпульсном сужении. При возрастании скорости движения (уменьшении τ_c) происходит дополнительное сужение линии за счет движения. Этот вывод противоречит распространенному мнению о том, что тепловое движение спинов может помешать их принудительному «взбалтыванию» с помощью РЧ-полей. Однако при дальнейшем уменьшении τ_c линия при некотором τ_c вновь начинает уширяться. Для границ области сужения линии медленным движением в [172] приводится оценка

$$\omega_e^{-1} (\omega_{\text{д}} \tau) < \tau_c < \omega_e^{-1}, \quad (4.66)$$

где $\omega_{\text{д}} \approx M_2^{1/2} \sim \|H_{\text{д}}\|$ — дипольная ширина линии в жесткой решетке. Аналогичные теоретические результаты при учете высших порядков теории возмущений получены в [189] для экспериментов, в которых медленное молекулярное движение влияет на спин-решеточную релаксацию и ширину линии в условиях подавления диполь-дипольного взаимодействия методом «магического» угла [190, 191]. В [188] обобщено проведенное в [181, 192] рассмотрение спиновой динамики при многоимпульсном спин-локинге с учетом влияния молекулярной подвижности на эволюцию спиновой системы.

При движении спинов I и S при условии $\tau_c^{IS} \omega_{\text{д}}^{IS} \leq 1$ полученные формулы сводятся к выражениям, известным из работы [171]. Если же $\tau_c^{IS} \omega_{\text{д}}^{IS} \gg 1$ (медленные движения), то начиная с некоторого τ_c время релаксации T_{1e} перестает зависеть от τ_c и на температурной кривой $T_{1e} = f(\tau_c)$ появляется плато.

Если при реориентации молекул сохраняется часть диполь-дипольного взаимодействия, то она будет определять величину T_{1e} при высоких температурах, где также появляется плато. Высокотемпературное плато появляется и в случае, когда движется один сорт спинов, например S , а диполь-дипольное взаимодействие спинов I сохраняется. Такой предсказываемый теорией для этого случая, не зависящий от τ_c и пропорциональный τ_c^4 вклад в T_{1e} был обнаружен экспериментально в работе [193].

Импульсный спин-локинг является простой и удобной экспериментальной последовательностью для определения T_{1e} . В довольно широком диапазоне частот молекулярных движений зависимость $T_{1e} = f(\tau_c)$ в эксперименте имеет типичный V -образный характер. По ней предполагая аррениусовский закон изменения τ_c с температурой

$$\tau_c = \tau_0 \exp(U_0/kT), \quad (4.67)$$

можно определить параметры движения τ_c , τ_0 , U_0 .

Наличие плато сужает область доступных исследованию частот движений, поэтому в [194, 195] предложены модифицированные последовательности типа импульсного спин-локинга, расширяющие V -образную область кривой $T_{1e} = f(\tau_c)$.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Внутренняя подвижность в молекулярных кристаллах, как правило, связывается с двумя проблемами — свойств пластичности и фазовых переходов.

Понятие о пластических кристаллах впервые введено [196] в 1935 г. Предложено несколько определений пластических кристаллов, базирующихся на малой величине их энтропии плавления (обычно меньше 20 Дж/(моль · К), наличии одного или нескольких фазовых переходов в твердой фазе, вращательной (ротационной) подвижности молекул глобульной формы и кубической (иногда гексагональной) сингонии пластических кристаллов и др. Главным, однако, является макроскопическое свойство текучести под давлением, благодаря которому пластические кристаллы можно продавливать сквозь отверстия, подобно вязким жидкостям. Необходимое для этого давление, как правило, ниже, чем для молекулярных кристаллов в непластической фазе и составляет величину порядка нескольких сотен килограммов на квадратный сантиметр. Все перечисленные критерии относятся скорее к числу качественных, поэтому не прекращаются поиски более четких признаков однозначного отнесения данного вещества к числу пластических. Наиболее известны попытки [196] связать свойства пластичности с вращением молекул. Новые возможности и результаты ЯМР-спектроскопии могут служить основой для дальнейших обобщений.

5.1. КРИСТАЛЛЫ, СОСТОЯЩИЕ ИЗ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ ГЕКСАФТОРИДОВ. АНАЛИЗ СПЕКТРОВ ЯМР (ВТОРЫЕ МОМЕНТЫ)

Элементы VI группы Периодической системы и большинство переходных, платиновых и актинидных металлов, а также ксенон способны формировать компактные высокосимметричные молекулы с общей формулой ЭF_6 . В этих молекулах атомы фтора располагаются в вершинах правильного октаэдра, а элемент Э — в его центре [197].

Химические свойства гексафторидов варьируют в очень широких пределах: гексафторид серы SF_6 (эль-газ) — одно из наиболее инертных веществ, тогда как гексафторид платины PtF_6 обладает экстремально сильными окислительными свойствами. Несмотря на разительные химические отличия, физические свойства гексафторидов очень близки. В твердом состоянии они кристаллизуются в высокотемпературной β -модификации с ОЦК-решеткой. В этой фазе гексафториды представляют собой пластические кристаллы с исключительно низкой энтропией плавления, практически такой же, как у кристаллов одноатомных инертных

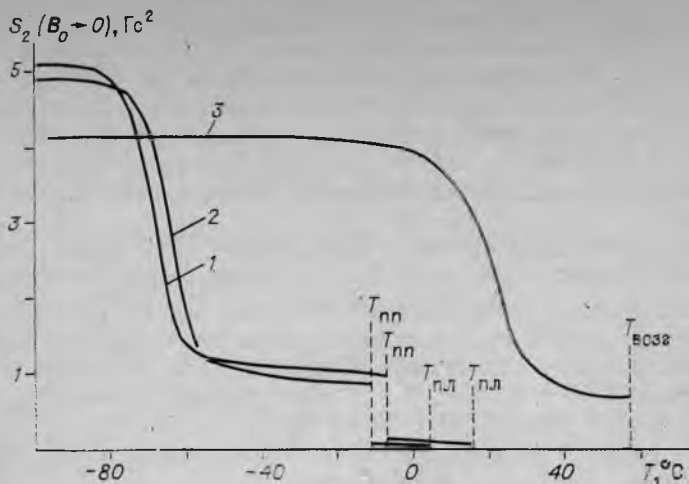


Рис. 5.1. Температурная зависимость полуширины спектров ЯМР фтора для гексафторидов Мо (1), W (2) U (3).

$T_{пп}$, $T_{пл}$, $T_{возг}$ — температуры полиморфного превращения, плавления и возгонки.

газов. При понижении температуры, как правило, наблюдается полиморфное превращение в более плотную низкотемпературную α -модификацию, ее пространственная группа $D_{4h}^{14} - P_{nma}$. Поскольку изменение энтропии при $\alpha - \beta$ -превращениях в два с лишним раза выше, чем при плавлении, естественно предполагать, что в пластической фазе молекулы UF_6 почти свободно вращаются, а полиморфное превращение сопровождается замораживанием вращения.

Исключение составляют гексафториды актинидных металлов, в частности UF_6 , для которых β -модификация не реализуется, и во всей области устойчивости твердой фазы эти кристаллы относятся к ромбической модификации. Интересно отметить, что гексафториды актинидных металлов плавятся лишь при повышенных давлениях. При нормальном давлении UF_6 переходит в газовую фазу при $56^\circ C$ минуя жидкую (возгонка или сублимация), что находит важное практическое применение в диффузионном методе разделения изотопов урана.

Рисунок 5.1 дает представление о реальных процессах внутренней подвижности в гексафторидах молибдена, вольфрама и урана [188, 199]. Ширина спектров ЯМР фтора действительно резко изменяется при $\alpha - \beta$ -превращениях у MoF_6 и WF_6 , но основное уширение спектров происходит в области более низких температур, где никаких тепловых аномалий, по-видимому, нет. Реориентация наблюдается и для UF_6 , однако кристалл возгоняется раньше, чем подвижность успевает развиться в достаточной степени для полиморфного превращения.

Рассмотрим более подробно в качестве примера гексафторид молибдена. Его низкотемпературные спектры пироккие и асимметричные. Их резкое сужение в интервале от -100 до -60°C можно связать с реориентационным движением молекул как целого вокруг всех осей симметрии октаэдра, т. е. вокруг трех осей C_4 и четырех C_3 , причем порядок чередования осей, вокруг которых происходят переориентации, по-видимому, является случайным.

Вторые моменты спектров MoF_6 при -120°C были измерены в разных полях от 6 до 23,5 кГс. Далее путем экстраполяции опытных данных было найдено значение S_2^0 при $B_0 \rightarrow 0$, представляющее собой второй момент, обусловленный только межъядерным диполь-дипольным взаимодействием. Полученная величина равна $6,65 \pm 0,7$ Гс², и при температурах от -50 до -10°C второй момент равен $0,90 \pm 0,05$ Гс².

Для расчетов вторых моментов было принято [199], что расстояния $\text{Mo} - \text{F}$ равны $1,84 \text{ \AA}$. Результаты расчетов приведены в табл. 5.1. Внутримолекулярная слагаемая второго момента обозначена S_2^B , межмолекулярная — S_2^M , суммарное значение — S_2 . Сравнение результатов расчета с опытом показывает, что ниже -60°C ширина спектра, полученного для твердого MoF_6 , соответствует практически жесткому кристаллу.

Каков механизм подвижности, приводящий к сужению спектров ЯМР в MoF_6 и в других гексафторидах? Подчеркнем, что спектры ЯМР в виде узкой одиночной линии появляются еще в низкотемпературной фазе (для MoF_6 при температуре около -80°C). Существует ряд возможностей комбинации поступательных и вращательных степеней свободы, приводящих к тому, что расчетное значение S_2 будет совпадать с опытом. Анализ формы спектра позволяет исключить варианты, в которых в MoF_6 при этих температурах предполагаются поступательные степени свободы молекул (самодиффузия). Наличие самодиффузии, как по-

Т а б л и ц а 5.1

Расчетные и экспериментальные значения вторых моментов спектров ЯМР ^{19}F твердого MoF_6 [199]

Тип движения	Расчетные значения, Гс ²			Эксперимент (экстраполяция к $B_0=0$), S_2^0 , Гс ²
	S_2^B	S_2^M	S_2	
Жесткая решетка	4,2	2,45	6,65	$6,65 \pm 0,7$ (ниже -60°)
Вращение вокруг осей C_3	0,65	0,75	1,40	$0,90 \pm 0,05$ ($-10 \div -40^\circ$)
Вращение вокруг осей C_4	0,53	0,75	1,26	То же
Изотропное вращение	0,0	0,70	0,70	«
Самодиффузия + изотропное вращение	0,0	10,0	0,0	0 (выше -10°)

казано в гл. 3, сводит к нулю межмолекулярную часть второго момента, и весь спектр должен определяться лишь внутримолекулярным взаимодействием. Оно включает систему из шести эквивалентных спинов ядер ^{19}F , расположенных в вершинах октаэдра и вследствие самодиффузии как бы изолированных от локальных полей остальной решетки. Таким образом, если молекулы MoF_6 обладают менее чем тремя вращательными степенями свободы и участвуют в самодиффузии, спектр должен состоять, как показывает простой анализ, из пяти линий. Этого на самом деле не наблюдается, что указывает на отсутствие самодиффузии в твердом MoF_6 ниже -10°C .

Из оставшихся трех возможных моделей движения (лишь с вращательными степенями свободы) модель изотропно вращающихся молекул гексафторидов дает наиболее близкое к опыту значение S_2 . Расчет межмолекулярной части второго момента в этой модели проводился в часто используемом приближении, когда изотропная реориентация описывается эквивалентным перенесением магнитных моментов в центр вращающейся молекулы. В двух других моделях предполагалось, что имеет место вращательная диффузия молекул MoF_6 вокруг фиксированных в структуре осей C_3 и C_4 . Полученные значения S_2 для этих двух моделей заметно больше опытных. Таким образом, можно считать наиболее адекватной модель, в соответствии с которой во всех кристаллах гексафторидов имеет место реориентация молекул вокруг хаотически чередующихся осей C_4 и C_3 (модель изотропной реориентации). Из соотношения температур, при которых происходит сужение спектров, видно, что наиболее низким барьером реориентации характеризуется гексафторид молибдена, самым высоким — гексафторид урана. Именно большая величина энергии активации реориентации E_A ответственна за то, что этот гексафторид не испытывает ротационного фазового перехода и не переходит в высокотемпературную пластическую β -модификацию.

Для выяснения причины количественного различия в молекулярной подвижности можно сопоставить численные значения активационных барьеров E_A для ряда гексафторидов и значения величины зарядов на центральном атоме и на атомах фтора. Последние были рассчитаны на основании табличных значений электроотрицательностей, а для SF_6 — на основании данных прямых рентгеноэлектронных измерений.

Из данных табл. 5.2 следует, что качественное отличие UF_6 от других гексафторидов складывается из относительно небольших накапливающихся отличий длин и ионности связи. При более детальном рассмотрении видно, что зависимость активационного барьера от величины дипольного момента связи не является строго симбатной. Это значит, что, по-видимому, величина E_A не определяется целиком электростатическими мультиполь-мультипольными взаимодействиями и что существенный вклад вносят силы Ван-дер-Ваальса.

Динамические характеристики реориентации молекул гексафторидов в кристаллах

Молекула	$r(\Theta-F), \text{ \AA}$	z_F	$r_{zF}, \text{ Д}$	$E_A,$ кДж/моль	Молекула	$r(\Theta-F), \text{ \AA}$	z_F	$r_{zF}, \text{ Д}$	$E_A,$ кДж/моль
SF ₆	1,62	-0,33	0,54	12,45	WF ₆	1,85	-0,63	1,17	37,5
MoF ₆	1,82	-0,59	1,10	35,5	UF ₆	1,99	-0,67	1,33	70,0

Можно убедиться, что рост самой частоты реориентации при увеличении температуры не играет существенной роли в фазовом переходе. Например, для MoF₆ в интервале температур от начала сужения спектра ЯМР до точки полиморфного перехода $T_{пп}$ эта частота возрастает от 10^5 до $\sim 10^7$ Гц. Это означает, что даже вблизи $T_{пп}$ концентрация одновременно реориентирующихся частиц слишком мала ($\sim 10^{-5}$) для того, чтобы существенно влиять на тепловое поведение кристалла. В высокотемпературной фазе по данным ЯМР-релаксации [200] барьеры реориентации молекул MoF₆ в несколько раз ниже, чем в низкотемпературной фазе. Столь сильное уменьшение барьеров E_A , являющееся следствием уменьшения плотности кристалла, приводит к резкому увеличению корреляционных частот реориентации и к некоторому заселению надбарьерных состояний. Прямое наблюдение спин-вращательного взаимодействия в β -фазах ряда гексафторидов выполнено в работах [20, 196]. Из имеющихся данных можно оценить, что даже вблизи $T_{пл}$ заселенность надбарьерных состояний достигает всего нескольких процентов. Иными словами, даже плавление гексафторидов нельзя связывать с реориентационным фазовым переходом. С подобным выводом согласуется также отсутствие резкого скачка T_1 при плавлении гексафторидов, что указывает на фактически плавное изменение скорости спин-вращательного взаимодействия при плавном увеличении заселенности высоколежащих энергетических уровней.

5.2. БЕЛЫЙ ФОСФОР И ДРУГИЕ КРИСТАЛЛЫ, СОСТОЯЩИЕ ИЗ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ. АНАЛИЗ СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

Белый фосфор состоит из компактных молекул состава P₄, имеющих форму правильного тетраэдра с ребром (расстоянием P—P) 2,21 Å. Тетраэдрическую форму имеют также молекулы метана и его галогенпроизводные, гидриды и галогениды кремния, германия, олова, свинца.

Кристаллы, состоящие из тетраэдрических молекул, характеризуются общими чертами поведения с кристаллами гексафторидов. У них, как правило, также имеют место полиморфные

Таблица 5.3

Данные по фазовым переходам и структуре пластических фаз кристаллов, состоящих из тетраэдрических молекул

Соединение	$T_{пл}$, К	$T_{пл}$, К	Симметрия пластической фазы	Число молекул в ячейке
P_4	196,3	317,4	$I43$	58
CF_4	76,0	89,5	—	—
CCl_4	225,8	250,2	—	4
CBF_4	319,4	366,7	$Pa3$	8
$C(CH_3)_4$	140,0	256,5	$Fd3m$	8
CH_4	20,4	90,6	$Fm3c$	32
CD_4	27,1	89,8	$Fm3c$	32

переходы, причем высокотемпературные фазы характеризуются высокой кристаллографической симметрией и сверхпластическими свойствами. Как и для гексафторидов, полиморфный переход в пластическое состояние характеризуется относительно более высокими значениями скачка энтропии, чем при плавлении. Например, для белого фосфора экспериментальное значение $\Delta S_{пл} = 81,0$ Дж/(моль · К) (в точке полиморфного перехода), тогда как $\Delta S_{пл} = 7,9$ Дж/(моль · К) в точке плавления [200]. Такое резкое различие указывает на большую степень ориентационной подвижности в пластической фазе P_4 .

Структура пластической фазы кубическая, но в отличие от гексафторидов более сложная. По данным рентгенодифракционных исследований [201] решетка высокотемпературной фазы белого фосфора объемно-центрированная, кубическая с $a_0 = 18,51$ Å, но общее число молекул в ячейке равно $Z = 58$. Из них две молекулы P_4 расположены в вершинах и центре кубической ячейки, восемь — на пространственных диагоналях, а остальные 48 молекул расположены в двух семействах 24-кратных позиций.

Структура низкотемпературной фазы белого фосфора пока детально не изучена. Отмечалось [202], что ее симметрия, по-видимому, ниже, чем тетрагональная. Данные для низкотемпературных фаз других веществ, состоящих из тетраэдрических молекул, показывают, что для них, как и для пластических фаз, встречается большое разнообразие типов. Некоторые сведения о них приведены в табл. 5.3.

Анализ данных табл. 5.3 показывает, что при сходном физическом поведении кристаллография твердых веществ, состоящих из тетраэдрических молекул, весьма разнородна. По-видимому, в отношении сверхпластичности нет прямой связи между структурой и свойством. Общим структурным элементом у всех перечисленных соединений является только высокосимметричная (глобульная) форма молекул.

К настоящему времени получены подробные данные ЯМР для большинства из рассматриваемых веществ [203—205]. На рис. 5.2

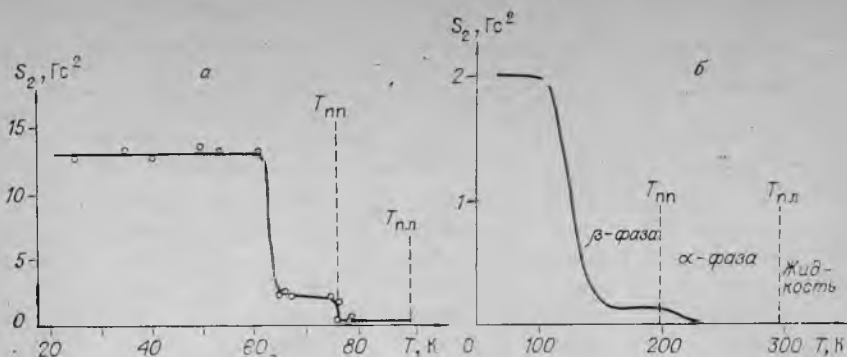


Рис. 5.2. Температурная зависимость S_2 спектров ЯМР тетрафторметана (а) и белого фосфора (б).

представлена температурная зависимость второго момента для тетрафторметана. Сравнение с рис. 5.1 показывает очень близкое соответствие в поведении твердых гексафторидов и тетрафторида углерода. В том и другом случае реориентационная подвижность начинается в низкотемпературной фазе задолго до полиморфного превращения, причем форма линии и величина S_2 позволяют исключить все модели реориентации, кроме изотропной. При переходе в высокотемпературную фазу спектр ЯМР резко сужается до весьма малых значений, указывающих на трансляционную диффузию молекул CF_4 в пластической фазе тетрафторметана.

Хотя для белого фосфора значения температур полиморфного перехода и плавления существенно выше, чем для тетрафторметана, характерные черты поведения их температурных зависимостей S_2 близки (см. рис. 5.2). Наблюдается подобие динамического поведения как между P_4 и CF_4 , так и между гексафторидами.

Спин-решеточную релаксацию в твердом белом фосфоре впервые исследовал Резинг [204], показавший, что квазиизотропная реориентация молекул P_4 имеет место как в низко-, так и в высокотемпературной фазе. Анализ температурной зависимости T_1 в низкотемпературной фазе белого фосфора показал, что здесь спин-решеточная релаксация определяется главным образом диполь-дипольным взаимодействием спинов ядер ^{31}P , модулированным реориентацией молекул P_4 . В высокотемпературной фазе твердого P_4 было обнаружено уменьшение T_1 с ростом температуры, продолжающееся и при переходе через точку плавления. Подобное понижение обнаружили также авторы [160] и [162] при изучении релаксации в системах с реориентирующимися октаэдрическими молекулами и ионами, что связано со спин-вращательным взаимодействием (см. 4.4). В работе [204] было предложено, что необычное поведение T_1 обусловлено кооперативным

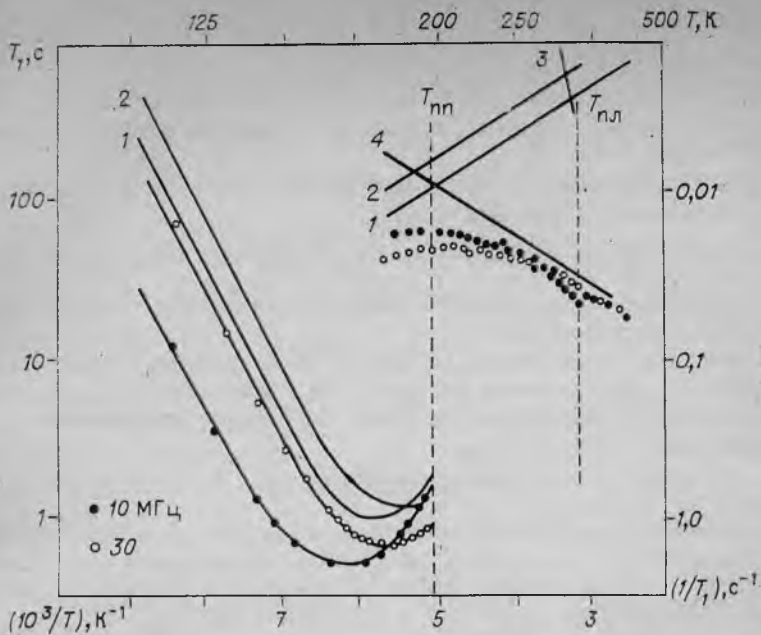


Рис. 5.3. Экспериментальная зависимость T_1 от температуры и ее разложение на вклады:

1 — $(1/T_1)_{\text{дд}}$, 2 — $(1/T_1)_{\text{хс}}$; 3 — $(1/T_1)_{\text{д}}$; 4 — $(1/T_1)_{\text{св}}$

вращательным движением синхронно реориентирующихся молекул R_4 .

Детальный анализ всех вкладов в спин-решеточную релаксацию R_4 выполнили авторы [205]. Они показали, что T_1 в низкотемпературной фазе определяется не только диполь-дипольным взаимодействием, но и анизотропией химического сдвига. В высокотемпературной фазе помимо этих двух механизмов релаксации появляется еще доминирующий вклад спин-вращательного взаимодействия и трансляционной диффузии.

Все перечисленные вклады в T_1 и эксперимент представлены на рис. 5.3. Для низкотемпературной фазы время T_1 определяется выражением

$$1/T_1 = (1/T_1)_{\text{дд}} + (1/T_1)_{\text{хс}}, \quad (5.1)$$

где индексы дд и хс относятся к вкладам в релаксацию механизмов диполь-дипольного взаимодействия и анизотропии химического сдвига.

Первое из слагаемых в (5.1) состоит из малого межмолекулярного и доминирующего внутримолекулярного вкладов. Внутримолекулярную часть можно легко вычислить, поскольку строение тетраэдров R_4 хорошо известно:

$$(1/T_1)_{\text{дд}} = C(\tau/1 + \omega_0^2\tau^2 + 4\tau/1 + 4\omega_0^2\tau^2), \quad (5.2)$$

где

$$C = 9\gamma^4 h^2 / 10r^6. \quad (5.3)$$

Здесь r — межатомное расстояние Р — Р в молекулах P_4 . Подставляя в (5.3) значения параметров, найдем расчетное значение $C = 1,18 \times 10^8 \text{ с}^{-2}$.

Для вклада анизотропии химического сдвига в T_1 аналитическое выражение имеет вид

$$(1/T_1)_{\text{хс}} = (2/15) \cdot (\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp})^2 (\gamma B_0)^2 \cdot \tau / 1 + \omega_0^2 \tau^2, \quad (5.4)$$

где σ_{\parallel} и σ_{\perp} — продольная и перпендикулярная составляющие тензора химического сдвига.

Используя выражения (5.1) — (5.4) и данные эксперимента, полученные для разных значений B_0 (см. рис. 5.3), а также предположение об аррениусовском характере зависимости τ от температуры

$$\tau = \tau_0 \exp(E_A/kT), \quad (5.5)$$

были найдены следующие экспериментальные значения параметров реориентации молекул P_4 в низкотемпературной фазе белого фосфора: $C = (1,13 \pm 0,06) \cdot 10^8 \text{ с}^{-2}$; $|\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}| = 286 \pm 15 \text{ м. д.}$; $\tau_0 = -7,5 \pm 0,5 \cdot 10^{-14} \text{ с}$; $E_A = 15,7 \pm 0,1 \text{ кДж/моль}$.

Заметим, что опытное значение C находится в прекрасном согласии с вычисленным по формуле (5.3), что указывает на малую роль межмолекулярного взаимодействия. Вычисленное из T_1 значение анизотропии химического сдвига ядер фосфора в P_4 согласуется с результатом $\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp} = 415 \pm 10 \text{ м. д.}$, полученным из прямых измерений, выполненных [103] в сильных полях.

При анализе данных ЯМР высокотемпературной фазы белого фосфора прежде всего следует отметить, что в отличие от низкотемпературной минимум T_1 не достигается. Это значит, что во всей области существования этой фазы $\omega_0 \tau \ll 1$, где τ — время корреляции реориентации в высокотемпературной фазе P_4 , ω_0 — круговая частота прецессии ядерных спинов. Это приводит к существенному упрощению выражений (5.2) и (5.4):

$$(1/T_1)_{\text{дд}} = 45\gamma^4 h^2 \tau / 10r, \quad (5.2a)$$

$$(1/T_1)_{\text{хс}} = (2/15) \cdot (\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp})^2 \omega_0^2 \tau. \quad (5.4a)$$

Для получения экспериментальных значений параметров движения в высокотемпературной фазе была изучена зависимость T_1 от значений B_0 и ω_0 . Изменение значения $1/T_1$ при изменении ω_0 равно

$$\Delta(1/T_1) = (2/15) \cdot (\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp})^2 \Delta(\omega_0^2) \tau = 3,46 \cdot 10^8 \tau. \quad (5.6)$$

В предположении справедливости закона Аррениуса (5.5) сравнением значения ΔT_1^{-1} с экспериментальными для высокотемпературной фазы было найдено:

$$\tau_0 = (4,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-13} \text{ с}; \quad E_A = 5,7 \pm 0,4 \text{ кДж/моль}. \quad (5.6a)$$

Таким образом, реориентация в высокотемпературной фазе P_4 характеризуется почти в три раза более низким активационным барьером.

Используя полученные величины, формулы (5.2а), (5.4а) и ранее найденные [204] значения параметров трансляционной диффузии в белом фосфоре, вычислен суммарный вклад диффузии и реориентации в значение T_1 высокотемпературной фазы P_4 . После вычитания этого вклада из экспериментальных значений получен вклад спин-вращательного взаимодействия в $1/T_1$:

$$(1/T_1)_{св} = (0,32 \pm 0,02) \exp(-6,0 \pm 0,3/RT), \quad (5.7)$$

представленный на рис. 5.3. Найденная энергия активации реориентации в пределах точности эксперимента совпадает с данными анализа вклада анизотропии химического сдвига, но соответствующий вклад $(1/T)_{св}$ в отличие от $(1/T)_{хс}$ экспоненциально растет с ростом температуры. Такое поведение характерно для релаксации за счет спин-вращательного взаимодействия [162].

Для теоретического описания используются две различные модели. В первой из них предполагается, что молекула испытывает классическую ротационную броуновскую диффузию, а время корреляции реориентации τ много больше времени корреляции орбитального момента τ' . Показано [161], что в этом случае $\tau' \tau = J/6kT$, а скорость спин-вращательной релаксации ядерного спина в сферической молекуле в этом случае

$$(1/T_1)_{св} = \frac{J^2 c^2}{3\hbar^2} \tau^{-1}, \quad (5.8)$$

где J — момент инерции молекулы, c — константа спин-вращательного взаимодействия. Для несферических молекул c является тензором второго ранга. Сравнение (5.8) с (5.7) показывает, что теория правильно описывает зависимость $(1/T)_{св}$ от τ . Используя экспериментальное значение параметров для τ (5.6а), а также вычисленную из данных о химических сдвигах величину $c/2\pi = 2,11$ кГц и момент инерции P_4 , равный $J = 2,51 \cdot 10^{-38}$ г·см², было получено теоретическое значение предэкспонента в (5.8), равное $0,66$ с⁻¹, что хорошо согласуется с опытным в (5.7).

Другая модель спин-вращательного взаимодействия исходит из представления о реориентационных прыжках [205]. Молекула совершает хаотические, независимые друг от друга прыжки на большой угол φ между некоторыми дискретными положениями с фиксированной в кристалле ориентацией, определяемой потенциальными барьерами. При этом предполагается, что орбитальный момент на протяжении всего поворота постоянен, тогда как между прыжками (поворотами) он гасится до нуля. В этом случае было показано [205], что

$$(1/T_1)_{св} = (1/3) \cdot (Jc\varphi/\hbar)^2 \tau^{-1}. \quad (5.9)$$

Используя экспериментальное значение (5.7) и приведенные вы-

ше константы, можно найти отсюда, что ϕ имеет порядок единиц радиан, что представляется физически весьма оправданным.

Данные изучения спин-решеточной релаксации хорошо согласуются с полученным выше выводом о несущественной роли реориентации в тепловом поведении пластических кристаллов. Действительно, используя уравнение Аррениуса, найденные опытные значения активационных барьеров и предэкспонент, легко вычислить, что при 180 К (низкотемпературная фаза) каждая молекула проводит в состоянии вращения всего $4,5 \cdot 10^{-5}$ общего времени. При переходе в высокотемпературную фазу скорость реориентации растет, однако общая доля одновременно реориентирующихся молекул P_4 при 200 К не превышает 3%. Это значит, что гигантский скачок энтропии при полиморфном превращении не может быть связан с заселением вращательных степеней свободы, а скорее со структурным разупорядочением молекул по очень большому числу позиций [206].

Только вблизи плавления (при 300 К) время жизни молекул P_4 в ротационных состояниях достигает 10%. Это может означать, что только плавление белого фосфора в какой-то степени может быть связано с плавным увеличением времени жизни ротационных состояний его молекул и достижением некоторого критического значения концентрации одновременно реориентирующихся молекул.

То же относится, по-видимому, и к другим веществам, построенным из тетраэдрических молекул. Исключение, может быть, составляет лишь твердый метан. По имеющимся данным [207], в твердом CH_4 в низкотемпературной кубической фазе элементарная ячейка содержит 36 молекул, из которых 8 расположены на осях симметрии третьего порядка и 24 — в общих положениях. По данным ЯМР молекулы метана, расположенные на осях симметрии, вращаются свободно (квантовое вращение), тогда как молекулы в общих позициях заторможены барьерами. В итоге возникает клатратоподобная структура с суммарным моментом количества движения, равным нулю, антиферроротационное состояние). В подобных условиях нельзя исключить, что для твердого метана полиморфное превращение могло бы быть связано с достижением критической концентрации реориентирующихся молекул одного сорта еще в низкотемпературной фазе. Отмечалось [207], что, несмотря на полувековые попытки, фазовый переход в твердом метане при 20,4 К не удается объяснить в рамках переходов типа порядок — беспорядок.

5.3. ПОДВИЖНОСТЬ ГАНТЕЛЕВИДНЫХ МОЛЕКУЛ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДАННЫХ О КОНСТАНТАХ КВАДРУПОЛЬНОЙ СВЯЗИ

Множество обычных газов, таких как азот, водород (H_2 и D_2), закись углерода и закись азота, ацетилен и другие, при низких температурах также кристаллизуются в виде пластических кри-

сталлов кубической сингонии (преимущественно пространственные группы симметрии $Pa\bar{3}$ или $P2_1\bar{3}$) с небольшим числом молекул ($Z = 4$) в элементарной ячейке. При понижении температуры у них наблюдаются фазовые переходы первого рода в низкотемпературные модификации, как правило низкой симметрии и пластичности.

Молекулярные кислород и фтор при температурах около 53 К также кристаллизуются в фазах высокой пластичности кубической сингонии, однако их структура более сложная. В элементарной ячейке (пространственная группа $Pm\bar{3}m$) с $Z = 8$ имеются три структурно неэквивалентные позиции: однократные типа (a) с локализацией молекул в вершинах элементарных кубических ячеек, однократные типа (b) с локализацией молекул в центрах ячейки и шестикратные типа (f) с координатами $(x, 1/2, 1/2)$. Такая структура известна как A15.

В итоге молекулы, располагающиеся в кубических позициях (a) и (b), реориентируются изотропно, а в аксиальных позициях (f) — анизотропно. Эти молекулы образуют непересекающиеся цепочки, параллельные осям 100, 010 и 001. По данным измерений магнитной восприимчивости электронные парамагнитные моменты молекул кислорода в позициях (f) образуют либо димеры, либо одномерные цепочки с константой обмена ~ 25 К.

При понижении температуры до 43,8 К в твердом кислороде имеет место полиморфный переход в фазу, характеризующуюся как квазидвумерный трехподрешеточный магнетик, и при 23,8 К — еще один полиморфный переход в фазу, характеризующуюся как квазидвумерный антиферромагнетик. Для молекулярного фтора точка единственного полиморфного перехода наблюдается при 45,5 К, причем структура низкотемпературной фазы (моноклинная, $C2/m$, $Z = 4$) отличается от структуры низкотемпературных фаз кислорода.

Для выяснения связи пластичности кристаллов с внутренним вращением представляет интерес рассмотреть характеристики динамики подобных гантелевидных молекул. Для изучения методами ЯМР наиболее удобны молекулярный фтор (ядра ^{19}F) [208], ацетилен (ядра ^1H и ^2H) [210—212], азот (ядра ^{14}N) [209].

На рис. 5.4 представлена температурная зависимость второго момента спектров ЯМР ^{19}F в твердом F_2 . В интервале температур от 4,2 до 35 К заметная молекулярная подвижность в твердом F_2 отсутствует. Величина второго момента сложного спектра $S_2 = 42,7 \pm 1$ Гс², причем анализ позволяет выделить внутримолекулярную часть $S_2^1 = 38$ Гс², соответствующую взаимодействию ядер ^{19}F в молекулах F_2 . Данному значению S_2^1 отвечает межатомное расстояние $r = 1,41 \pm 0,01$ Å, практически совпадающее с найденным в газовой фазе ($r = 1,418$ Å).

При температурах выше 35 К спектры сужаются, достигая в области фазового перехода весьма малых значений. В высокотемпературной фазе происходит дальнейшее сужение спектра,

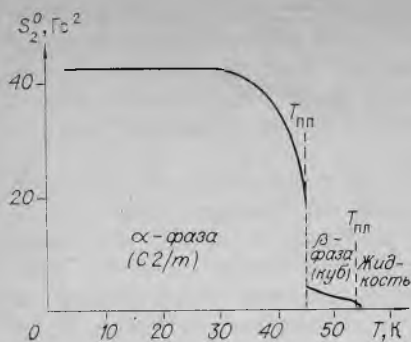


Рис. 5.4. Температурная зависимость S_2 спектров ЯМР молекулярного фтора.

указывающее, что в пластической фазе имеет место как ориентационная, так и трансляционная диффузия (с энергией активации порядка $6 \div 7$ кДж/моль). Детальное исследование ЯМР-релаксации в твердом F_2 [208] показало, что быстрая вращательная диффузия является анизотропной, а механизм молекулярного движения в низкотемпературной фазе связан с вращательными качаниями молекул F_2 в моноклинной ячейке. Установлено, что при плавлении F_2 время спин-решеточной релаксации практически не изменяется и в жидкой фазе наблюдается характерное для спин-вращательного взаимодействия понижение T_1 с ростом температуры.

Подобные результаты получены и для твердого ацетилена C_2H_2 , для которого температуры полиморфного превращения и плавления равны 133 и 191,2 К. Высокотемпературная модификация твердого ацетилена характеризуется плотнейшей кубической решеткой (пространственная группа T_h^6), $Z = 4$. Гантелеподобные молекулы C_2H_2 ориентированы вдоль пространственных диагоналей кубической элементарной ячейки. Однако исследование методами ЯМР-релаксационной спектроскопии привело авторов [211, 212] к выводу о том, что пластическая фаза твердого ацетилена характеризуется сферической или кубической реориентацией гантелевидных молекул C_2H_2 . Этот результат не согласуется с приведенными выше структурными данными и результатами изучения анизотропной реориентации геометрически подобных молекул в высокотемпературной фазе F_2 .

Парадокс был разрешен лишь после анализа квадрупольного взаимодействия дейтериев в тяжеловодородном ацетиле с помощью спектроскопии ЯМР 2H [210]. Было обнаружено, что в высокотемпературной фазе при 140 К спектр ЯМР 2H твердого C_2D_2 представляет собой типичный пейковский дублет, характерный для аксиальной симметрии тензора квадрупольного взаимодействия дейтериев с неоднородными электрическими полями в молекулах ацетилена. Из величины расщепления найдено значение константы квадрупольной связи $e^2qQ/h = 183 \pm 4$ кГц, близкое к величине 200 ± 10 кГц из метода молекулярных пучков для свободных молекул ацетилена в газовой фазе.

При увеличении температуры тонкая структура спектра ЯМР 2H остается видимой почти до $T_{пл}$, вблизи которой спектр вырождается в узкий бесструктурный синглет, обусловленный появлением трансляционной диффузии в пластической фазе с кор-

реляционной частотой больше величины e^2qQ/h , т. е. больше 10^5 Гц. Таким образом, в пластической фазе ацетилена имеет место фиксированная ориентация молекул вдоль пространственных диагоналей кубической ячейки, тогда как самодиффузия представляет собой весьма медленный процесс. Остается выяснить, какой процесс ответствен за появление минимума T_1 при 170 К (на частоте 25 МГц). Этим процессом не может быть изотропная или кубическая реориентация молекул C_2H_2 .

Единственным совместимым с данными ЯМР 2H видом движения, корреляционная частота которого при 170 К равна $2,5 \cdot 10^7$ Гц, может быть только флиппинг гантелеподобных молекул C_2H_2 — их реориентация на 180° , совмещающая молекулу с собой. При этом все внутримолекулярные взаимодействия и спектр ЯМР 2H останутся без изменения, а релаксация будет обусловлена модуляцией межмолекулярного взаимодействия. Полученный результат еще раз показывает, насколько важно сочетание данных релаксации и спектроскопии ЯМР для получения адекватных выводов о физическом состоянии системы.

В итоге рассмотрения реориентационной подвижности гантелевидных молекул в кристаллах можно сделать вывод, что пластическое состояние твердых тел может быть получено и для веществ, форма молекул которых очень далека от сферической, а реориентация в пластической фазе существенно анизотропна. Учитывая низкие частоты реориентации (флиппинга) в области $T_{пп}$, можно утверждать, что и для данных веществ наблюдаемая реориентация молекул не является причиной фазового перехода. Полиморфный переход может быть связан только с тепловым расширением вещества и с наличием существенно различающихся вкладов в межмолекулярное взаимодействие.

5.4. ПОДВИЖНОСТЬ ПЛОСКИХ МОЛЕКУЛ МОЧЕВИНЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ В КРИСТАЛЛАХ

Дополнительный свет на природу внутренней подвижности в молекулярных кристаллах проливают экспериментальные данные, полученные при изучении кристаллической мочевины $OC(NH_2)_2$ и ее производных — тиомочевины $SC(NH_2)_2$ и селеномочевины $SeC(NH_2)_2$. Молекулы этих соединений, согласно рентгеноструктурным данным, обладают плоским строением [213]. В структуре кристаллов мочевины молекулы располагаются в виде слоев, расстояние между которыми (равное «толщине» плоской молекулы) меньше «ширины» молекулы (в плоскости чертежа рис. 3.2, перпендикулярно оси второго порядка $O=C$). Казалось бы, не может быть речи о возможности реориентации этих молекул вокруг связи $O=C$, поскольку она должна встречать непреодолимые стерические затруднения.

Согласно данным [214, 215], в спектрах ПМР мочевины наблюдаются изменения, свидетельствующие о наличии молекулярной подвижности выше $0^\circ C$. Авторы [216] нашли аналогичные

изменения у тиомочевины выше -90°C . Детальный анализ спектров ЯМР монокристаллов тиомочевины показал, что наблюдаемые изменения спектров ПМР обусловлены переориентацией молекул (флиппинг-процессом) вокруг оси второго порядка $\text{S}=\text{C}$ для тиомочевины и $\text{O}=\text{C}$ для мочевины (см. гл. 3). Мы обнаружили также реориентацию молекул селеномочевины вокруг связей $\text{Se}=\text{C}$ при температуре выше -140°C [217] (см. рис. 3.2).

Во всех отмеченных случаях вторые моменты спектров ПМР при реориентации уменьшаются как и для $\text{SeC}(\text{NH}_2)_2$ в 2,5 раза: с $18,1 \text{ Гс}^2$ ниже 100°K до $6,9 \text{ Гс}^2$ выше 200°K (см. рис. 3.2). Это уменьшение находится в согласии с ожидаемым при реориентации вокруг связи $\text{E}=\text{C}$, поскольку в этом случае угол γ' между направлением векторов $\text{H}-\text{H}$ и осью $\text{E}=\text{C}$ близок к 30° . Теоретическое значение коэффициента усреднения внутримолекулярной части $S_2'' = S_2^{\text{ж}}/S_2^{\text{теор}} = 4/(3 \cos^2 2\gamma' + 1) = 16/7$, что согласуется с опытом (с учетом вклада межмолекулярного взаимодействия). Одновременно с этим форма спектра, рассчитанная для реориентирующихся вокруг оси второго порядка молекул, полностью согласуется с опытной.

Нетрудно убедиться в том, что ни один другой тип движения в структуре мочевины и ее производных не может объяснить наблюдаемую величину скачка второго момента спектра и форму линии ЯМР.

Анализ температурной зависимости корреляционной части реориентации молекул типа $\text{ES}(\text{NH}_2)_2$ показывает, что флиппинг молекул вокруг оси второго порядка осуществляется по классическому аррениусовскому механизму. Можно предполагать, что деформация молекул при реориентации не может играть существенной роли, поскольку работа деформации внутримолекулярных ковалентных связей много больше высоты барьеров для реориентации.

Основная трудность объяснения реориентации плоских молекул в молекулярных кристаллах заключается в очевидном отсутствии свободного пространства для реориентации. Его роль хорошо видна в ряду мочевинопроизводных. «Ширина» их молекул одна и та же, в то время как «толщина», определяющая расстояние между слоями, зависит в основном от диаметра элемента Э. Очевидно, что для селеномочевины относительная величина свободного пространства будет наибольшей, а высота барьера для реориентации — наименьшей.

На опыте, несмотря на структурные различия, действительно наибольшую величину имеет барьер для реориентации молекул мочевины ($\sim 50 \text{ кДж/моль}$) и наименьшую — для селеномочевины ($\sim 25 \text{ кДж/моль}$). Сравнение температур проявления реориентации галогидропроизводных бензола и анилина с размерами их молекул показывает, что для более «плоских» молекул температура начала проявления реориентации и высоты барьеров существенно выше.

Этот вывод позволяет объяснить происхождение барьеров для реориентации плоских молекул и механизм флиппинг-процесса. Действительно, более «плоской» молекуле необходимо затратить большую работу для смещения соседних при повороте. Следовательно, для «плоских» молекул потенциальный барьер для переориентации определяется в основном не силами связи, а работой, которую нужно затратить на смещение соседних молекул, снижающее пространственные затруднения для реориентации.

Принципиальная возможность смещений, амплитуда которых достаточна для переориентации одной из молекул, следует из того, что средний квадрат смещения атома (молекулы) из положения равновесия $\langle x^2 \rangle$ равен [219] $\langle x^2 \rangle = 9\hbar^2 T / M k \Theta^2 a_0$, где M — масса молекулы, Θ — дебаевская температура, a_0 — период решетки. По критерию Линдемана вблизи температуры плавления величина $\langle x^2 \rangle$ составляет для большинства твердых тел примерно четверть периода решетки $\langle 219 \rangle$. Очевидно, что и при более низких температурах среди возбуждений с большими волновыми числами могут иметь место такие продольные колебания, для которых при максимальной амплитуде продольной волны разрежения расстояния между соседними молекулами достигают амплитуды, достаточной для переориентации.

Другой возможный механизм реориентации молекул вокруг оси второго порядка может быть связан с наличием в кристалле равновесной концентрации вакансий по Шоттки. Вблизи вакансий стерические затруднения для переориентации, по-видимому, отсутствуют, и если концентрация вакансий достаточна, то переориентация за их счет будет происходить с частотой, большей, чем ширина линий ЯМР. В пользу этого механизма свидетельствует факт наличия в некоторых случаях как реориентации, так и молекулярной диффузии у ряда галоидопроизводных бензола (см. ниже), что предполагает и наличие вакансий по Шоттки.

Заметим в заключение, что тиомочевина в области начала проявления реориентации (корреляционные частоты порядка 10^8 Гц) характеризуется набором из пяти фазовых переходов (некоторые из фаз несоразмерны, а низкотемпературная фаза сегнетоэлектрическая). Очевидно, что и в данном случае фазовые переходы прямо не связаны с реориентацией молекул тиомочевины.

5.5. ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НЕКОТОРЫХ ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА И АНИЛИНА

Были исследованы молекулярные кристаллы следующих галоидопроизводных бензола и анилина: 1) 1, 2, 3-трихлорбензол, 2) 1, 3-дихлор-2-бромбензол, 3) 1, 3-дихлор-2-иодбензол, 4) 3, 4, 5-трихлоранилин. При термографическом исследовании на дифференциальных кривых нагревания для веществ 2—4 были обнаружены тепловые эффекты: при 34°C для 2-го, 30°C для 3-го и при 56°C для 4-го, соответствующие полиморфному превращению

[218]. Эти эффекты характеризуются сильно выраженными гистерезисными явлениями, проявляющимися в легкой переохлаждаемости высокотемпературной модификации. Для соединения 1 никаких аномалий не выявлено, и оно было включено в рассмотрение для сравнения.

Для выяснения характера фазового превращения были изучены спектры ПМР в интервале температур от комнатных до плавления [218]. Некоторые из полученных спектров приведены на рис. 5.5 вместе с температурными зависимостями полуширины (расстояние между максимумами крутизны) δB и вторых моментов S_2 . Данные получены при нагревании образцов, выдержанных длительное время при температуре около 10°C . Значения δB и S_2 , полученные при нагревании различных образцов одного и того же вещества, совпадают в пределах ошибок эксперимента. В то же время результаты, полученные при охлаждении образцов, нагретых выше температуры полиморфного превращения, выявляют сильный температурный гистерезис ширины и формы спектра. Величины δB и S_2 , измеренные при охлаждении, зависят от максимальной температуры нагревания вещества и от времени его охлаждения до температуры снятия спектра. Воспроизводимость результатов, полученных при нагревании, появляется лишь при выдерживании вещества после охлаждения не менее двух суток при комнатной температуре. Подобного рода эффекты наблюдались и при термографическом исследовании.

Интересно, что для веществ 2—4 обнаружены тепловые аномалии, в области которых наблюдаются скачкообразные изменения ширины и формы спектров ЯМР. Эти скачки указывают на то, что полиморфные превращения сопровождаются изменением молекулярной подвижности.

Проведенные расчеты [218] показывают, что из всех возможных типов движений (свободное вращение, реориентация или вращение вокруг оси бензольного кольца, колебания) только реориентация вокруг осей второго порядка объясняет все наблюдаемые особенности изменений спектров при полиморфном превращении.

Действительно, при реориентации вокруг осей второго порядка соединений 2 и 3 углы γ' между векторами Н—Н и осью второго порядка равны 60° . В этом случае изменение внутримолекулярной части второго момента [26] равно $S_2^p/S_2^{st} = \frac{1}{4}(3 \cos^2 2\gamma' - 1) = \frac{7}{16}$. Таким образом, для соединений 2 и 3 суммарный второй момент также должен уменьшаться примерно в два раза в согласии с опытом.

Для соединения 4 подсчет сложнее, поскольку два вектора Н—Н в молекуле наклонены к оси второго порядка на 60° , а один вектор Н—Н NH_2 -группы расположен под углом 90° к этой оси. В данном случае при реориентации усреднение для различных протонов будет иметь различную величину.

Для протонов NH_2 -групп основной вклад во второй момент и в уширение спектра дает взаимодействие в самих группах, поскольку их межпротонные расстояния близки к 1,73 Å. Это взаимодействие приводит к возникновению широкого дублета с $\Delta B \approx 8,5$ Гс, причем, поскольку $\text{H}-\text{H}$ -векторы NH_2 -групп перпендикулярны осям второго порядка, реориентация вокруг этих осей на взаимодействие внутри группы не влияет. Полученные спектры подтверждают, что широкая часть спектра, которая может быть отнесена к группе NH_2 , при полиморфном переходе не изменяется.

Для протонов бензольного ядра ближайшими в молекуле являются протоны групп NH_2 на расстоянии 2,5 Å. Угол между осью второго порядка и вектором, соединяющим протоны бензольного ядра с протонами аминогрупп, равен 60° , поэтому при

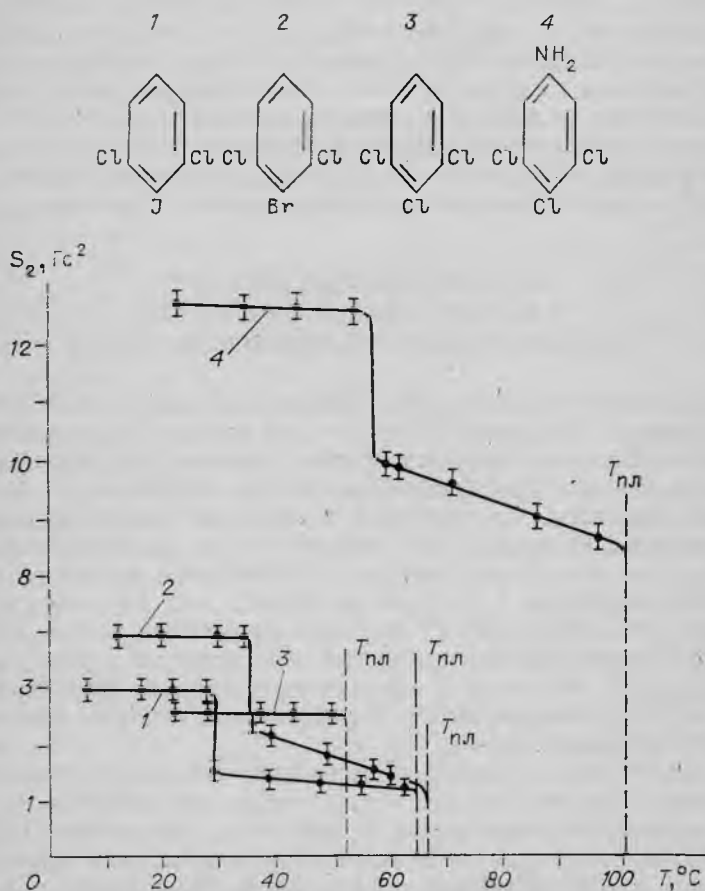


Рис. 5.5. Температурные зависимости вторых моментов протонов ряда галоидзамещенных бензола (1–3) и анилина (4).

реориентации уширяющий вклад последних уменьшается примерно в два раза. Это приведет в соответствии с опытом к сужению центральной линии. Более точные оценки [248] полностью подтверждают этот подсчет и вывод о том, что в высокотемпературных модификациях ряда молекулярных кристаллов имеет место реориентация молекул вокруг осей второго порядка.

Ширина спектров ЯМР высокотемпературных модификаций этих кристаллов плавно уменьшается с ростом температуры. Для низкотемпературных модификаций, как и для вещества 1, это не характерно. Дополнительный источник сужения линии, кроме реориентации вокруг оси второго порядка, может быть связан с молекулярной диффузией, причем в области высокотемпературной фазы наблюдается лишь начальный участок диффузионного перехода. Это означает, что высота барьеров для реориентации ниже, а корреляционная частота выше, чем для диффузии.

Учитывая, что оба процесса — и реориентация вокруг осей второго порядка, и диффузия — связаны с вакансиями, нетрудно понять происхождение этого различия. Вблизи вакансии каждая из окружающих ее молекул может совершить флиппинг, поскольку стерические условия для этого созданы, но только лишь одна из молекул может переместиться на соседнее место локализации. Таким образом, вероятность (и частота) реориентации будет примерно на порядок выше частоты диффузионных прыжков.

5.6. САМОДИФФУЗИЯ МОЛЕКУЛ В ТВЕРДОМ ГЕКСАТОРБЕНЗОЛЕ. УСРЕДНЕНИЕ ТЕНЗОРА ХИМИЧЕСКОГО СДВИГА

Диффузия в молекулярных кристаллах (или самодиффузия) наблюдалась в немногих случаях — для твердых водорода, метана, циклогексана и некоторых других веществ. Для этих кристаллов молекулярная диффузия усредняет локальные поля ядер до нулевой величины, что приводит к наиболее заметному изменению широких спектров ЯМР твердого тела, заключающемуся в превращении их в узкие сигналы. В частности, благодаря молекулярной диффузии в твердом состоянии нам впервые удалось наблюдать спектры ЯМР F^{19} высокого разрешения некоторых кубических молекулярных кристаллов при наличии в них диффузии [196]. Это относится к высокотемпературным модификациям MoF_6 и WF_6 , спектры высокого разрешения которых приведены в конце настоящей главы.

В общем случае, как было показано, результат усреднения ЛМП при наличии трансляционной диффузии существенно связан с симметрией кристаллов. В частности, усреднение ЛМП до нуля имеет место для кубических кристаллов. Если симметрия кристалла ниже кубической, диффузия молекул в нем приводит к частичному усреднению ЛМП и сужению спектров ЯМР. Для выявления молекулярной диффузии в этих случаях необходим

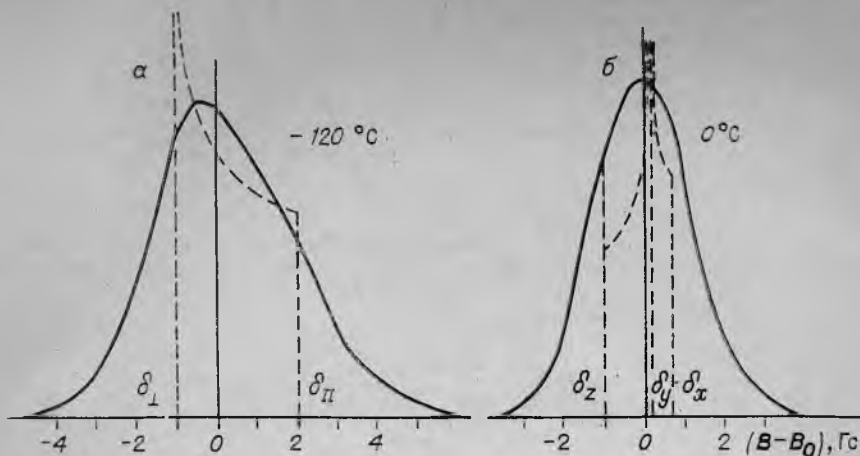


Рис. 5.6. Теоретические (штриховая) и экспериментальные (сплошная) формы спектров гексафторбензола при наличии реориентации молекул вокруг фиксированных осей (а) и молекулярной диффузии с использованием вакансионного механизма (б).

тщательный анализ изменения ширины и формы линии ЯМР, проводимый в соответствии с формулами гл. 3. Рассмотрим самодиффузию в твердом C_6F_6 , интересную в двух отношениях. Во-первых, самодиффузия не усредняет локальные поля до нулевой величины, и, во-вторых, в случае C_6F_6 удается наблюдать усреднение тензора химического сдвига ЯМР ^{19}F при диффузии.

Рассмотрим более подробно диффузию в твердом гексафторбензоле. Молекулы C_6F_6 в кристаллическом состоянии гексафторбензола реориентируются вокруг своих осей шестого порядка [220] так же, как и молекулы бензола. Процесс реориентации, наблюдающийся в спектрах ЯМР при температурах выше 100 К, уменьшает второй момент линии ЯМР почти в четыре раза. Локальное поле благодаря реориентации становится аксиально-симметричным с осью симметрии, параллельной оси симметрии молекулы.

Для фтора, как обычно, локальное поле складывается из диполь-дипольного и электронно-ядерного слагаемых. Второе слагаемое в слабых полях не играет роли. В сильном поле (~ 24 кГс) электронно-ядерная часть локального поля доминирует, так что спектр C_6F_6 при температурах от -150 до $-60^\circ C$ представляет собой характерный асимметричный спектр (рис. 5.6), соответствующий аксиально-симметричному локальному полю магнитного экранирования ядер ^{19}F с $h_1 = \pm 1,0$ Гс (или $42 \cdot 10^{-6}$).

При температуре выше $-80^\circ C$ форма спектра ЯМР фторбензола постепенно изменяется, а положение максимума поглощения постепенно смещается в сторону сильного поля. При $0^\circ C$ спектр становится примерно в два раза уже, чем при $-120^\circ C$, знак асимметрии противоположен прежнему его значению

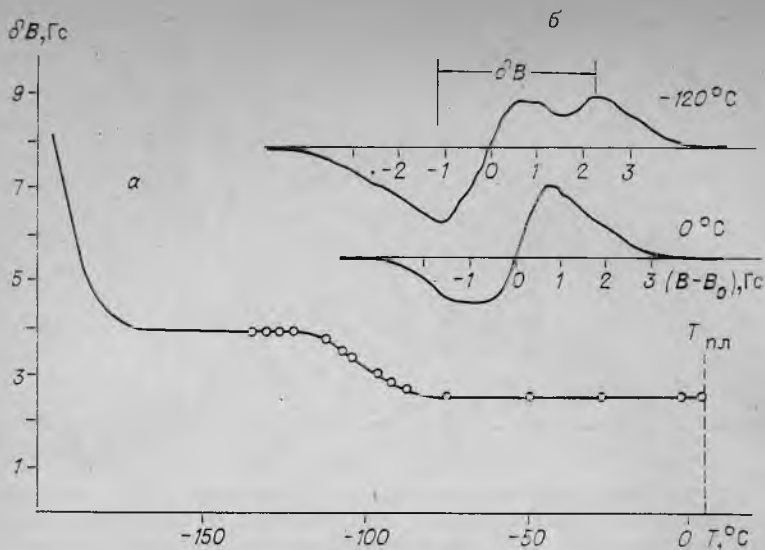


Рис. 5.7. Температурная зависимость ΔB (а) и спектры (б) гексафторбензола.
 $B_0 = 23\,450$ Гс.

(рис. 5.7). Форма спектра свидетельствует о несколько неаксиальном характере симметрии локального поля. Приблизительно локальное поле на ядрах фтора можно характеризовать аксиальным тензором локального поля с $h_{\perp} = -0,5$ Гс (или -20 м. д.).

Нетрудно видеть, что обнаруженные изменения спектров ЯМР не могут быть следствием реориентации молекул C_6F_6 вокруг их осей второго порядка, ибо в этом случае локальное поле не изменилось бы. Должно быть исключено также свободное вращение молекул, так как в этом случае линия не могла бы обладать тонкой структурой. Поэтому единственной альтернативой является предположение о наличии молекулярной диффузии.

В процессе диффузии каждая молекула поочередно занимает положения, в которых ее ось совершает колебания с угловой амплитудой 80° . Расчет усредненного значения локального поля в предположении, что величина угла 40° сохраняется для C_6F_6 , может быть проведен так же, как и в случае реориентации вокруг оси второго порядка. В результате расчета получаем, что большая полуось усредненного в результате диффузии тензора локального поля составляет -1 Гс, а две малые полуоси имеют величину $0,25$ и $0,75$ Гс. Среднее значение малых составляющих тензора совпадает с экспериментальным (см. рис. 5.6). Сравнение подтверждает правильность анализа и может служить доказательством наличия молекулярной диффузии в гексафторбензоле. Энергия активации этой диффузии составляет примерно $36,5$ кДж/моль. Из анализа ясно, что для диффузии должны использоваться регулярные вакансии по Шоттки.

5.7. САМОДИФФУЗИЯ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ И СОСТОЯНИЕ ПРЕДПЛАВЛЕНИЯ

Температуры, при которых наблюдается самодиффузия в твердом C_6F_6 , непосредственно примыкают к его точке плавления ($5,2^\circ C$).

Для выяснения того, насколько широко распространено явление молекулярной диффузии вблизи плавления, мы изучили спектры ЯМР льда, твердых аммиака и бензола. Для соответствующим образом очищенных исходных веществ были сняты спектры ЯМР в широкой области температур, в том числе вблизи температуры плавления $T_{пл}$. На рис. 5.8 приведены температурные зависимости расстояний между максимумами крутизны спектров рассматриваемых веществ.

Для льда ширина линии определяется при температурах ниже $-30^\circ C$ его жесткой решеткой. Для аммиака и бензола линии ЯМР сужены из-за реориентации молекул в структуре вокруг осей симметрии. Судя по наблюдающимся температурным зависимостям спектров, поведение бензола, с одной стороны, льда и аммиака — с другой, отличается между собой вблизи $T_{пл}$. В то время как у льда и аммиака «подготовка» к плавлению (начало плавного уменьшения δB) начинается при температурах на $20 \div 30^\circ$ ниже $T_{пл}$, у бензола вплоть до самой температуры плавления величина δB сохраняет характерное для более низких температур значение.

Тем не менее явления «подготовки» к плавлению наблюдаются и в случае твердого бензола. В его спектре ПМР, как

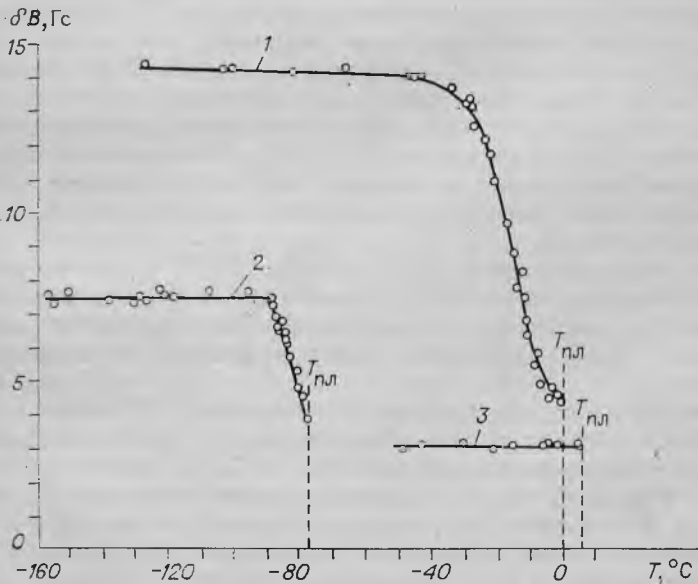


Рис. 5.8. Температурные зависимости полуширины спектров ЯМР протонов льда (1), аммиака (2) и бензола (3).

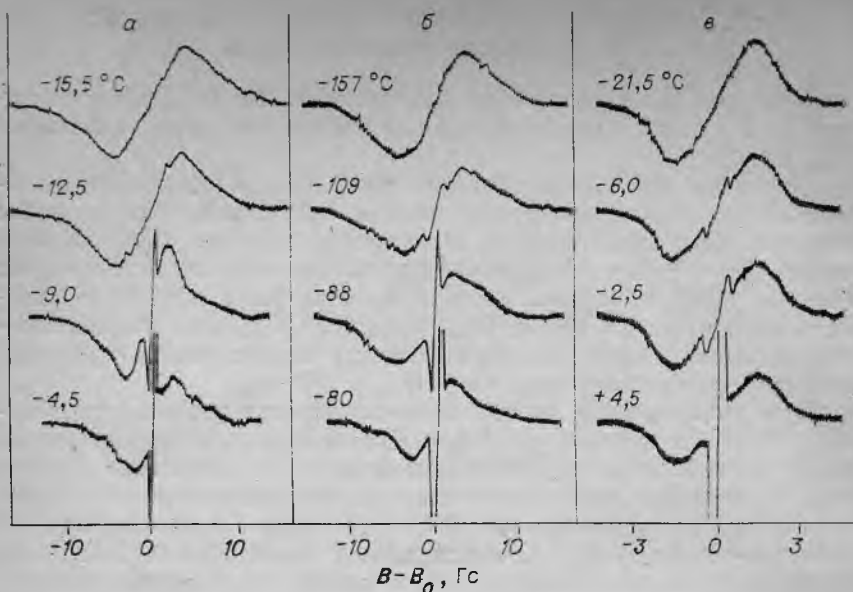


Рис. 5.9. Формы спектров льда (а), аммиака (б), бензола (в) в области температур предплавления.

и у льда и твердого аммиака, при температурах на 10° — 15° ниже $T_{\text{пл}}$ появляется центральный пик шириной около 0,1 Гс, интенсивность которого растет с приближением к $T_{\text{пл}}$. Ширина этого пика близка к ширине спектров жидкостей, что может спровоцировать предположение о том, что при температуре появления узкого пика в веществе (ниже $T_{\text{пл}}$) появляется жидкая фаза. Отметим, что именно так был интерпретирован факт появления узкой линии ПМР льда при -12°C [222]. Ниже мы покажем, что появление узкой линии в спектрах ПМР молекулярных кристаллов может быть связано с явлением молекулярной диффузии в твердом состоянии.

Наблюдаемые изменения в спектрах ПМР льда, твердого аммиака и бензола могут быть связаны с тремя возможными типами движения — колебаниями, вращением (реориентацией) молекул и молекулярной диффузией (самодиффузией) в твердом состоянии.

Выясним, к каким изменениям спектров ПМР льда, твердого аммиака и бензола может привести молекулярная подвижность (помимо реориентации молекул NH_3 и C_6F_6) вблизи температуры плавления. К числу возможных видов движения молекул в твердом теле может быть отнесено изотропное вращение. Такое вращение могло бы привести к появлению центрального пика шириной около 1—2 Гс (вследствие межмолекулярного взаимодействия). Но наблюдающиеся вблизи $T_{\text{пл}}$ центральные пики

(рис. 5.9) имеют на порядок меньшую ширину, что исключает возможность изотропного вращения молекул.

Анизотропные вращения могут быть представлены реориентацией молекул воды и бензола вокруг их осей второго порядка, а для молекул NH_3 — переворотом на 180° с последующей инверсией. Как показывает анализ, во всех случаях реориентация может обусловить уменьшение лишь небольшой по величине межмолекулярной части межъядерного взаимодействия. Таким образом, хотя для льда, твердого аммиака и твердого бензола заторможенные вращения молекул могут иметь место, их вклад в изменения спектров вблизи $T_{\text{пл}}$ не может быть велик.

Представляет интерес выяснить роль либрационных колебаний в наблюдаемых изменениях спектров льда и аммиака. Вклад либрационных колебаний (см. 3.1) приводит лишь к плавному сужению спектров ЯМР (при повышении температуры). Экспериментальные данные для δB не выявляют такой зависимости в широком интервале температур для льда и аммиака, а для бензола — вплоть до температуры плавления. Это указывает на относительно высокие значения Φ . Уменьшение δB (начиная с -30°C для льда и -100° для аммиака) может быть следствием значительного уменьшения Φ . Уменьшение Φ приходится на температуры, лежащие на 10 — 20° ниже $T_{\text{пл}}$, но не влечет изменения свойств кристалла.

Это ставит под сомнение предположение о том, что изменения δB льда и аммиака обусловлены либрационными колебаниями молекул.

Остается выяснить роль молекулярной диффузии в наблюдаемых изменениях спектров. Особенность заключается в том, что в данном случае приходится рассматривать область изменения δB , которой соответствует корреляционная частота движения, имеющая тот же порядок, что и выраженная в единицах частоты ширина линии ПМР до начала ее сужения. Если $\nu_c \gg \gamma \cdot \delta B / 2\pi$ (γ — гиромагнитное отношение), в процессе усреднения при диффузии участвуют все доступные для молекул места локализации. Если $\nu_c \ll \gamma \cdot \delta B / 2\pi$, процесс диффузии вообще не влияет на спектры ЯМР.

Рассмотрим теперь промежуточную область (имея в виду, что ν_c есть средняя частота движения). Если $\nu_c = \gamma \cdot \delta B / 2\pi$, то за среднее время жизни спинового состояния, равное $\tau_c = (2\pi\nu_c)^{-1}$, каждая молекула в среднем успевает один раз поменять место локализации. Отсюда следует, что при $2\pi\nu_c = \gamma \delta B$ будет происходить усреднение не по всем i (различным) местам локализации молекул, а лишь в среднем по каким-либо двум из них. Если $2\pi\nu_c = 2\gamma \delta B$, в усреднении будут участвовать любые три из i положений. Для того чтобы в усреднении участвовали все i различных мест локализации, необходимо, чтобы $2\pi\nu_c = (i - 1) \gamma \delta B$. Включение в усреднение каждого нового положения скачкообразно уменьшает среднее значение локальных полей, но из-за статистического разброса реальных значений ν_c вблизи его среднего

значения это уменьшение приходится на некоторый интервал частот. Поэтому увеличение ν_c сопровождается лишь плавным уменьшением ширины спектра до тех пор, пока корреляционная частота движения не достигает значения $2\nu_c \approx i\gamma\delta B$. Дальнейший рост ν_c не может включить в усреднение новые положения молекул, поэтому δB при $2\nu_c > i\gamma\delta B$ остается постоянным.

В структуре твердого аммиака оси четырех содержащихся в элементарной ячейке молекул NH_3 направлены вдоль пространственных диагоналей куба [221], т. е. $i = 4$. Если $2\nu_c = \gamma\delta B_0$, то за время τ_c каждая молекула успеет «перепрыгнуть» на вакантное место, оказавшееся на одном из 12 ближайших возможных положений молекул NH_3 . В каждом из них ось вращения молекулы повернута относительно исходного положения на $109^\circ 28'$. Этот поворот приведет к уменьшению δB до значения $\delta B = (1/2) \cdot \delta B_0 (3 \cos^2 2\gamma' + 1)^{1/2} = \delta B_0 / \sqrt{3}$, где $2\gamma'$ — угол между направлениями осей, равный $109^\circ 28'$. Если $2\nu_c = 2\gamma\delta B_0$, в' усреднении будут участвовать уже три положения. Если эти положения различны, то они должны быть связаны осью симметрии третьего порядка. В этом случае уменьшение δB может быть рассчитано по формулам для диффузии при наличии оси третьего порядка: $\delta B = (\delta B_0/2) \cdot |(3 \cos^2 \gamma' - 1)| = \delta B_0/3$, где γ' — угол между осями молекул и осью третьего порядка кристалла, равный $109^\circ 28'$. Наконец, если $2\nu_c > 3\gamma\delta B$, в усреднении могут участвовать все четыре направления пространственных диагоналей куба, что приведет к усреднению до нуля. Последний вывод следует из того, что среднее локальное поле, действующее на ядро при диффузии по положениям кубической решетки, должно иметь симметрию решетки, т. е. кубическую, что возможно лишь в том случае, когда среднее значение локального поля равно нулю.

Таким образом, постепенное включение новых положений усреднения при увеличении ν_c (с учетом статистического разброса ν_c) приводит к плавному уменьшению δB . Если $2\nu_c > 3\gamma\delta B_0$, спектр сужается до нуля. Судя по экспериментальным данным (см. рис. 5.9), в структуре аммиака вблизи $T_{пл}$ в среднем $2\nu_c < 3\gamma\delta B_0$, хотя некоторое число молекул (дающих часть интенсивности центрального пика) движется с частотой $2\nu_c > 3\gamma\delta B_0$, что приводит к появлению центрального пика.

Считая, что значения ν_c определяются из экспериментальных данных по δB_0 и температурной зависимости δB_0 , как было описано выше, мы нашли, что для твердого аммиака $U = 27$ кДж/моль при -83°C и $25,1$ кДж/моль вблизи $T_{пл}$.

Аналогичное рассмотрение для льда несколько сложнее, так как в структуре гексагонального льда [223] число различных направлений оси Н — Н равно девяти. Расчет, проведенный для льда (по аналогии с NH_3), дает плавное уменьшение ΔB до нуля при увеличении ν_c выше $8\gamma\delta B_0$. При этом $U = 33,5$ кДж/моль (при -20°C), $U = 33$ кДж/моль (-12°C) и $28,5$ кДж/моль (вбли-

зи 0°C). Появление узкой линии при -12°C может быть связано с теми молекулами H_2O , для которых $2\pi\nu_c > 9\gamma\delta B_0$. Важно отметить, что усреднение локальных полей до нуля имеет место лишь при диффузии по регулярным местам расположения молекул воды (благодаря их локальной тетраэдрической симметрии). Использование для диффузии широких каналов, имеющихся во льду, из-за их аксиальной симметрии привело бы к появлению не узкой линии, а узкого дублета с расщеплением в несколько гаусс.

В структуре твердого бензола оси всех молекул C_6H_6 лежат в плоскостях ac под углами $\pm 40^\circ$ к оси c . Следовательно, $i = 2$. В этом случае уже при $2\pi\nu_c = \gamma\delta B_0$ ширина линии уменьшится в два раза, причем дальнейший рост ν_c не изменит больше δB . Судя по форме спектров твердого бензола вблизи $T_{\text{пл}}$, некоторая небольшая часть молекул действительно диффундирует. При этом наблюдается только суженная центральная линия, всегда присутствующая в спектрах трехспиновых систем. Более широкая составляющая все еще слишком невелика по интенсивности. Большая же часть молекул не диффундирует (т. е. для них $2\pi\nu_c < \gamma\delta B_0$) и поэтому дает широкий спектр той же ширины, что и при низких температурах. Считая, что вблизи $T_{\text{пл}}$ $2\pi\nu_c \leq \gamma\delta B_0$, найдено, что для бензола $U \geq 41,5$ кДж/моль.

Таким образом, предположение о наличии молекулярной диффузии во льду, твердом аммиаке и твердом бензоле находится в согласии со всеми особенностями изменения их спектров ПМР вблизи температуры плавления. Высоты потенциальных барьеров для диффузии имеют обычную величину и практически не зависят от температуры.

5.8. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИФфуЗИЯ В ПЛАСТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ И ПЛАВЛЕНИЕ

Из приведенного экспериментального материала можно видеть, что характерные для жидкостей явления вращения и диффузии молекул проявляются уже в кристаллической фазе. Типичный пример — рассмотренные в предыдущих параграфах молекулярные вещества. В частности, для гексафторида молибдена в интервале от $-9,6$ до $17,4^\circ\text{C}$ наблюдаются как трансляционная, так и ориентационная диффузия. Для более точной характеристики молекулярной подвижности в этой пластической ОЦК-фазе кристаллов MoF_6 можно отметить, что в ней, как и в жидкости, наблюдается спиновое эхо, а время спин-решеточной релаксации существенно определяется спин-вращательным взаимодействием (на частотах больше 20 МГц). Поведение спин-спиновой релаксации иллюстрирует рис. 5.10, на котором представлены температурные эволюции спектров MoF_6 при нагреве и при охлаждении.

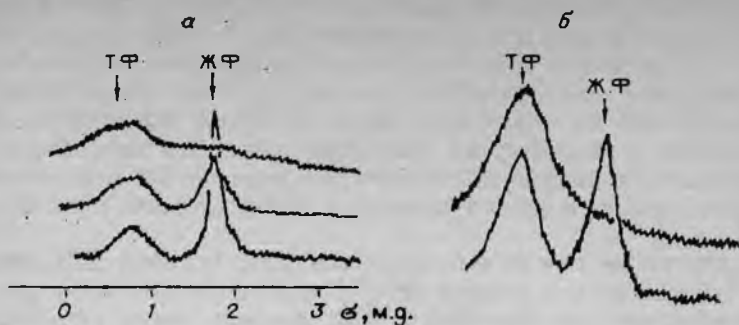


Рис. 5.10. Изменение спектров гексафторида молибдена при нагреве (а) и при охлаждении (б).

ТФ, ЖФ — твердая и жидкая фазы.

Ширина спектров ЯМР фтора, записанных по методике ЯМР высокого разрешения, различается для жидкой и твердой (пластической) фаз всего в два раза, что отвечает примерно двукратному различию коэффициентов самодиффузии молекул в твердой и жидкой фазах. Точные измерения вблизи точки плавления приводят к значению $6,2 \cdot 10^{-7}$ см²/с для твердой (пластической) и $2,3 \cdot 10^{-7}$ см²/с для жидкой фаз.

Сигнал ЯМР твердой фазы при ее нагревании имеет явно двухкомпонентную структуру, причем интенсивность одной из них падает с ростом интенсивности сигнала расплава. При обратном процессе (охлаждении расплава) двухкомпонентная форма сигнала твердой фазы не восстанавливается. Объяснение такого процесса может быть связано с тем, что изучаемый образец содержит некоторое количество примесей, концентрирующихся в расплаве и понижающих его температуру плавления. При обратном цикле, по-видимому, растет чистое вещество, в соответствии с методом очистки Бриджмена — Стокбаргера. Природа примесного вещества неизвестна, но можно утверждать, что она смещает сигнал ЯМР MoF₆ в сторону слабого поля и делает температурно-независимым время спин-решеточной релаксации в области $T_1 > 1$ с (ниже -100°C).

Анализ наблюдаемых изменений спектров ЯМР гексафторида молибдена приводит к заключению, что единственным качественным изменением при плавлении является скачок химического сдвига. Ширина линии определяется корреляционной частотой (скоростью) самодиффузии. Ясно, что изменение скорости самодиффузии не есть критерий плавления. Нетрудно, например под давлением, добиться значения вязкости и ширины линии, соответствующих твердой фазе. Этого нельзя сделать с химическим сдвигом. Поскольку химический сдвиг (ХС) связан с перекрытием волновых функций, величина скачка ХС связана со скач-

ком перекрывания внешних молекулярных орбиталей молекулы MoF_6 при плавлении. Физическое различие между твердым телом и его расплавом должно проявиться прежде всего в скачке ХС, который, как видно из рис. 5.10, действительно имеет место. Его величина несколько превышает ширину линии ЯМР в пластической фазе MoF_6 и составляет около 0,03 Гс, т. е. $1,25 \cdot 10^{-6}$ часть от напряженности внешнего поля. Величина 1,25 м. д. составляет лишь малую часть от химического сдвига ЯМР фтора в MoF_6 , равного 230 м. д. относительно газообразного F_2 и обусловленного внутримолекулярными перекрываниями орбиталей фтора и молибдена. Поэтому нет надежды прямо оценить происхождение и природу скачка.

Попытка косвенной оценки может быть основана на сравнении с другими, более простыми системами. Известны, в частности, измерения скачка ХС при плавлении ксенона [224]. Атомарная подвижность в твердом ксеноне оказывается достаточно интенсивной для сужения спектра в интервале от 410 К до температуры плавления (161 К), что позволило измерить скачок ХС при плавлении, равный $0,10 \pm 0,02$ Гс (в магнитном поле 7,1 кГс при одинаковой плотности жидкой и твердой фаз). Относительная величина скачка ХС при плавлении ксенона, составляющая 14 ± 2 м. д., может быть сопоставлена со значением 1,25 м. д., полученным при плавлении для MoF_6 , поскольку шкала ХС ксенона на порядок шире шкалы ХС фтора [225].

Удобство сравнения с плавлением ксенона заключается в том, что для него известна абсолютная точка отсчета — ХС изолированных атомов. Химический сдвиг ЯМР жидкого ксенона относительно свободных атомов составляет 161 \pm 6 м. д. Это значит, что при отвердении ХС ксенона возрастает всего лишь на 9%. Поскольку ХС пропорционален координационному числу, т. е. числу атомов, в среднем окружающих данный, можно видеть, что полученное значение при плотнейшей упаковке шаров (координационное число 12) соответствует вкладу в ХС от одного соседнего атома Хе. Иными словами, если среднее значение координационного числа при переходе от жидкости к твердому телу изменяется на единицу, то ожидаемое изменение абсолютной величины ХС составляет 1/12, что близко к наблюдаемому для Хе значению.

Выводы, полученные для ксенона, должны быть справедливы для плавления твердого MoF_6 . Это значит, что разница между твердым телом и его расплавом по данным измерений химических сдвигов обусловлена изменением среднего значения координационного числа. Такой вывод, по-видимому, согласуется с моделями, в соответствии с которыми плавление кристалла связано с достижением некоторого критического значения числа вакансий и последующего фазового перехода, описываемого в рамках теории протекания.

ИОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Если в типичном ионном кристалле CsCl заменить катион Cs^+ на молекулярный катион аммония NH_4^+ , то структура кристалла принципиально не изменится. Однако в макроскопическом поведении такого кристалла появляется, как отмечалось, важная особенность — фазовый переход при -30°C [2]. Подобное же положение возникает и при замене одноатомных анионов галогенов на комплексные октаэдрические анионы типа PF_6^- , TiF_6^- , NbF_6^- и др. При высоких температурах соответствующие соли характеризуются структурами типов NaCl или CsCl, но при понижении температуры, как правило, наблюдаются фазовые переходы с понижением симметрии кристалла. Таким образом, существует определенная аналогия макроскопического поведения ионных кристаллов, содержащих молекулярные катионы и анионы, с поведением молекулярных, несмотря на существенное различие сил сцепления. Этот факт заставляет обратить внимание на связь макроскопических свойств ионных кристаллов с процессами внутренней подвижности, а именно с реориентацией и трансляционной диффузией молекулярных катионов и анионов.

6.1. КРИСТАЛЛЫ СОЕДИНЕНИЙ A_2MeF_6

Соединения с подобной формулой, где A — щелочной элемент и Me — четырехвалентный металл (Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn и т. д.), в большинстве относятся либо к тригональному и гексагональному типам симметрии, либо (при высоких температурах) к кубическому (тип антифлюорита). Обзор их исследований методами стационарной спектроскопии ЯМР содержится в монографии [226].

В качестве типичного примера рассмотрим данные ЯМР для K_2TiF_6 . При комнатной температуре его структура тригональная, а при 370°C имеют место фазовый переход и повышение симметрии кристалла до кубической.

Характерные спектры ЯМР и температурная зависимость T_1 представлены на рис. 6.1. При комнатной температуре опытное значение S_2 , равное $6,4 \text{ Гс}^2$ (не зависящая от поля часть), согласуется с теоретическим ($6,5 \text{ Гс}^2$). Сужение спектра начинается при температурах выше 180°C , и при 320°C второй момент достигает величины $0,86 \text{ Гс}^2$. Теоретический расчет для различных моделей движения приводит к наилучшему согласию с опытом в предположении, что анионы TiF_6^{2-} реориентируются вокруг различных хаотически чередующихся осей симметрии C_3 и C_4 октаэдрических двухзарядных анионов. Вблизи 370°C ширина линии ЯМР начинает снова уменьшаться, и выше 420°C спектр

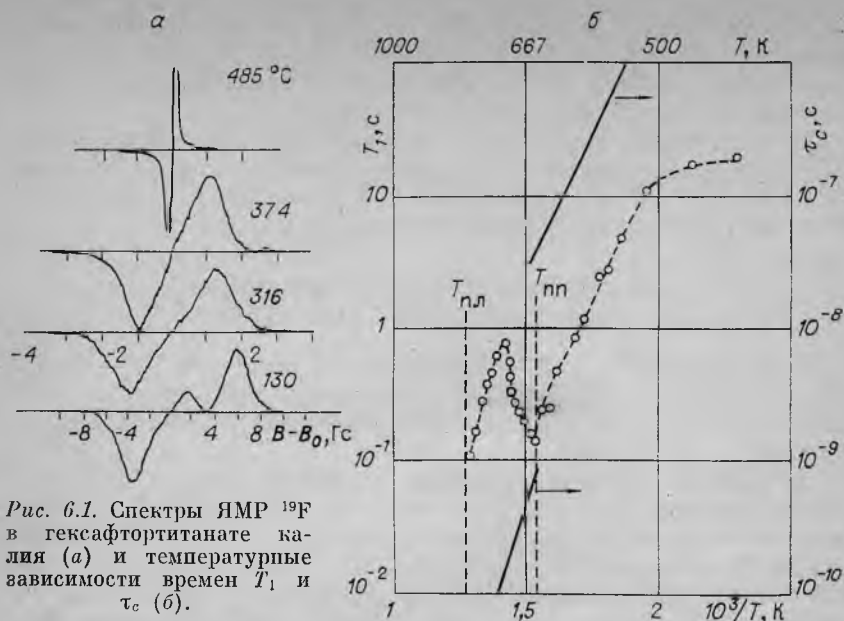


Рис. 6.1. Спектры ЯМР ^{19}F в гексафтортитанате кальция (а) и температурные зависимости времен T_1 и τ_c (б).

представлен узкой одиночной линией шириной порядка 0,05 Гс. Такое сужение указывает на появление трансляционной диффузии октаэдрических анионов в кубической решетке. Аналогичные эффекты наблюдаются для тригональных Rb_2ZrF_6 и CsZrF_6 [227] с той разницей, что в них фазовый переход в кубическую фазу осуществляется при 470°C.

Таким образом, ЯМР-характеристики подвижности октаэдрических двухзарядных анионов TiF_6^{2-} и ZrF_6^{2-} практически полностью повторяют таковые в молекулярных кристаллах гексафторидов, с той разницей, что здесь температурные интервалы развития реориентационной и диффузионной подвижности смещены в область высоких температур. Активационные барьеры для реориентации анионов возрастают, но их величина принципиально не отличается от барьеров для реориентации молекул гексафторидов. В частности, точные измерения для K_2TiF_6 дают $E_A = 75 \pm 4$ кДж/моль [227], $67,5 \pm 4,0$ кДж/моль для Rb_2ZrF_6 и $80,0 \pm 4,0$ кДж/моль для Cs_2ZrF_6 [227, 228]. Эти значения имеют тот же порядок величины, что и в случае гексафторида урана. Такое совпадение на первый взгляд удивительно, так как в ионном кристалле потенциалы Φ и U включают в себя сильные кулоновские взаимодействия. Однако в действительности последние существенны только для трансляционной диффузии. Иной характер в ионном кристалле носит и ван-дер-ваальсовское дисперсионное взаимодействие. Из-за сил электростатического сжатия анионы и катионы в кристалле сближены. В итоге знак дисперсионных сил в ионных кристаллах, как правило, соответствует

не притяжению, а отталкиванию, обусловленному перекрыванием внешних орбиталей ионов. В подобных условиях суммарный потенциальный барьер для диффузии молекулярных ионов может не коррелировать с энергией сцепления.

В заключение отметим, что фазовый переход в высокотемпературную высокосимметричную фазу происходит при значениях $\nu_c \sim 10^9 - 10^{11}$ Гц (см. рис. 6.1, б), что указывает на некоторую роль заселения надбарьерных состояний.

6.2. КРИСТАЛЛЫ СОЕДИНЕНИЙ $A\text{MeF}_6$. КАСКАДЫ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

В формуле $A\text{MeF}_6$ A — однозарядный катион и Me — пятивалентный ион ($V, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ и т. д.). Как уже отмечалось, соединения этого типа при высоких температурах имеют структуру типа NaCl или CsCl .

В качестве примера приведем некоторые данные для гексафторида цезия CsIrF_6 [226]. Спектр ЯМР ^{19}F для CsIrF_6 при комнатной температуре представляет собой узкую одиночную линию с вторым моментом $S_2 = 0,68 \pm 0,03$ Гс². При понижении температуры до -100°C ширина спектра существенно возрастает и достигает 7 Гс². Таким образом, и в данном случае характер изменений спектров ЯМР и температурные интервалы развита динамики октаэдрических анионов в принципе такие же, как и у молекулярных гексафторидов молибдена и вольфрама.

Аналогичные результаты были получены и для других комплексных соединений данного типа, для которых существование фазовых переходов, подобных переходам в молекулярных гексафторидах, оставалось невыясненным. В ионных кристаллах константы диффузии комплексных анионов часто на несколько порядков ниже, чем для октаэдрических молекул в молекулярных кристаллах, поэтому процесс ориентационного разупорядочения комплексных анионов при полиморфном превращении сопровождается лишь незначительным изменением S_2 и его трудно зарегистрировать.

Более ясна картина молекулярной подвижности по данным релаксационной спектроскопии ЯМР. Одной из первых в данной области была работа [160], посвященная изучению динамики KRF_6 . Было обнаружено, что в KRF_6 при 260 К наблюдается скачок T_1 , связанный с полиморфным превращением. По данным рентгеноструктурного анализа высокотемпературная фаза KRF_6 построена по типу поваренной соли (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Ионы K^+ занимают четырехкратные позиции типа (a) с координатами (000), ионы R^{5+} — четырехкратные позиции типа (b) с координатами $(1/2\ 00)$, и 24 аниона F^- — статистически распределены в 96-и кратных позициях типа k с координатами (xxz). Эти позиции формируют вокруг каждого катиона R^{5+} кубооктаэдр с 24 вершинами, в которых статистически распределены 6 анионов F^- с вероятностью $1/4$ каждый. Очевидно, что скачок T_1 при по-

лиморфном переходе связан с уменьшением времени корреляции, обусловленным увеличением числа минимумов U . Интересно отметить, что по данным [160] в высокотемпературной фазе наблюдается броуновское вращение анионов PF_6^- и спин-вращательное взаимодействие.

Для низкотемпературной фазы KPF_6 получен четко выраженный минимум T_1 (в области 200 К при ~ 30 МГц), а из наклона низкотемпературной ветви кривой T_1 найдена энергия активации реориентации PF_6^- $E_A = 23 \pm 1$ кДж/моль. При этом детальное изучение температурной зависимости T_1 позволило определить еще один скачок T_1 при 220 К (на кривой охлаждения). Это означает, что для KPF_6 , в отличие от молекулярных гексафторидов и соединений типа K_2TiF_6 , реализуется промежуточная фаза в области 220—260 К. Из-за гистерезисных явлений эта фаза на кривой нагревания сокращается до 250—260 К.

Аналогичные зависимости были получены и для других соединений с однозарядными гексафторанионами. Интересными оказались результаты изучения изменений спектров ЯМР ^{93}Nb в KNbF_6 [230], из которых следует, что при 336 К в образце имеет место структурный переход из кубической модификации в тетрагональную. Особенности спектров при пониженной температуре позволяют предполагать, что либо в данном материале существует ряд других фазовых переходов и происходят дальнейшая перестройка и понижение симметрии решетки, либо в низкотемпературной фазе ионы ниобия смещаются из центров комплексных анионов NbF_6 и наблюдается их кольцевая диффузия.

Для выяснения природы низкотемпературных эффектов было проведено исследование точных характеристик реориентации анионов NbF_6 в KNbF_6 и NaNbF_6 [230] в широком интервале и анионов TaF_6 в KTaF_6 , химически и структурно близком к KNbF_6 .

На рис. 6.2 представлена зависимость времени T_1 для спин-решеточной релаксации в NaNbF_6 и на рис. 6.3 — анионов NbF_6^- в KNbF_6 как функция обратной температуры. В представленных координатах линейные участки кривой отвечают аррениусовскому закону температурной зависимости реориентации ионов NbF_6 . В частности, линейный характер зависимости в области 400—366 К свидетельствует об изотропной реориентации анионов NbF_6 , барьер активации $E_A = 37,4 \pm 0,1$ кДж/моль.

На кривой $T_1(T)$ наблюдаются разрывы, связанные со структурными фазовыми переходами, при 366, 254 и 244 К. В интервале температур 360—254 К наблюдаемая зависимость не согласуется с законом Аррениуса. В области 244—200 К релаксационная кинетика ядерной намагниченности носит двухэкспоненциальный характер. Это обстоятельство отражает тот факт, что в образце сосуществуют две фазы, характеризующиеся двумя временами корреляции. Двухфазная структура была подтверждена также при прямом наблюдении спектров ЯМР ^{93}Nb [230], представленных в виде двух перекрывающихся сигналов, отвечающих

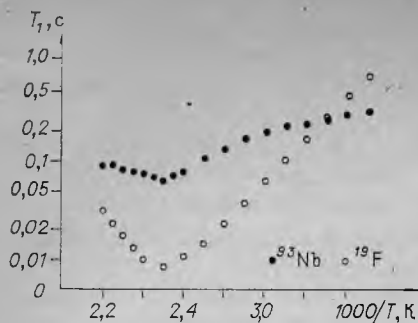


Рис. 6.2. Спин-решеточная релаксация в гексафторниобате натрия.

двум значениям градиентов электрических полей (ГЭП). Ниже 200 К по полученным данным образец снова становится однородным. Низкотемпературная фаза при нагревании KNbF_6 оказывается устойчивой до 270 К, где наблюдается ее структурное превращение в исходную тетрагональную. Таким образом, в KNbF_6 промежуточные низкотемпературные фазы могут быть получены только при переохлаждении тетрагональной, но не могут быть получены путем нагрева низкотемпературной фазы (температурный гистерезис).

На рис. 6.4 представлены также аналогичные экспериментальные данные, полученные для KTaF_6 . Как и в KNbF_6 , при охлаждении наблюдается каскад фазовых переходов — при 344, 225 и

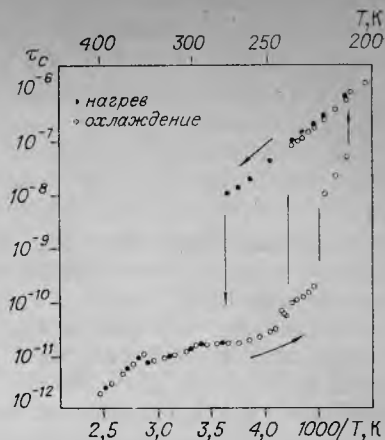


Рис. 6.3. Температурная зависимость времени корреляции в гексафторниобате калия.

Стрелки указывают направление структурных превращений при изменении температуры.

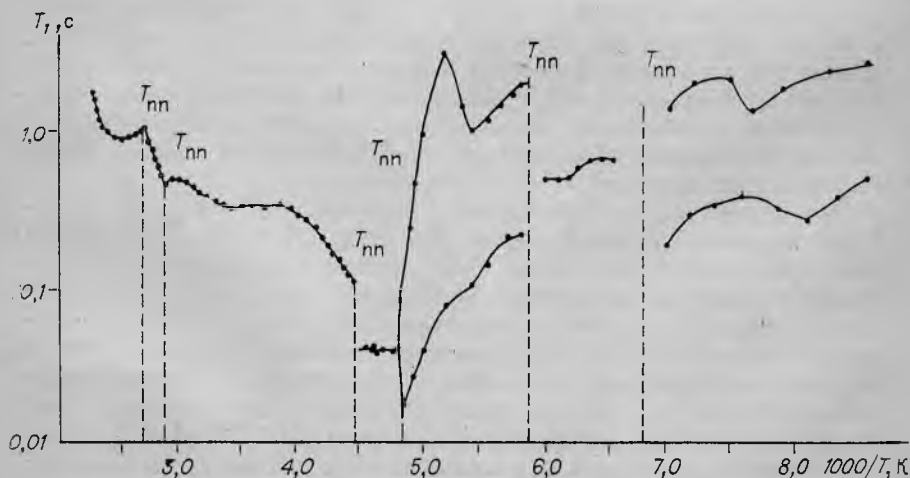


Рис. 6.4. Спин-решеточная релаксация в гексафтортапталате калия.

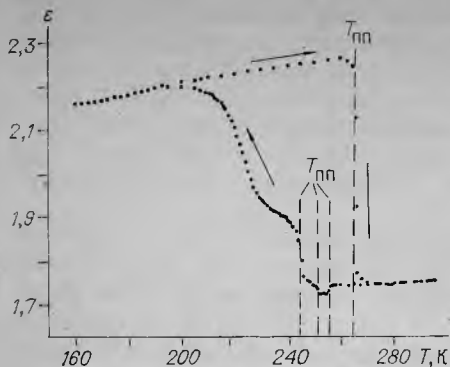


Рис. 6.5. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для гексафторниобаттанталата калия.

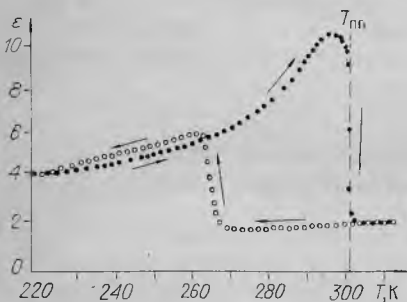


Рис. 6.6. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для KSbF_6 .

отсутствуют гистерезисные явления при нагревании. В области температур 344—370 К, как и в KNbF_6 , наблюдается обычная реориентация анионов TaF_6 (барьер активации $E_A = 38,0 \pm \pm 1,0$ кДж/моль). Особенностью KTaF_6 является также то, что при нагревании выше 370 К наблюдается релаксационный минимум T_1 , которому отвечает возникновение некоторого дополнительного движения. Можно предположить, что таковым является диффузионное движение комплексных анионов TaF_6 . Из экспериментальных значений был определен барьер движения (диффузии) $E_A = 83 \pm 10$ кДж/моль.

Реальность наблюдаемых необычных перестроек структуры, связанных с реориентацией анионов, подтверждают данные измерений диэлектрической проницаемости. На рис. 6.5 и 6.6 представлены кривые температурной зависимости диэлектрической проницаемости KNbF_6 и KSbF_6 , полученные при понижении и повышении температуры. Их вид согласуется с поведением $T_1(T)$, т. е. разрывы и аномалии $\epsilon(T)$ совпадают с положением разрывов на кривой $T_1(T)$.

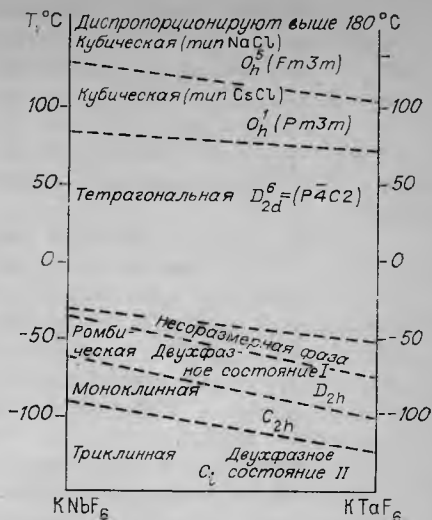


Рис. 6.7. Схема соответствия фаз гексафторниобаттанталата калия.

208 К, причем при 208 К возникает двухфазное состояние. В области температур 169—148 и 140—133 К двухфазное состояние исчезает и кинетика ядерной намагниченности носит одноэкспоненциальный характер. Отличительной особенностью KTaF_6 по сравнению с KNbF_6 является то, что в нем

По данным сканирующей калориметрии найдено, что фазовые переходы при 254 и 244 К (при понижении температуры) связаны со значительными тепловыми эффектами. В то же время на кривой нагрева наблюдается одиночный тепловой эффект при 270 К, причем его величина примерно совпадает с суммой тепловых эффектов, наблюдающихся на кривой охлаждения. На рис. 6.7 представлена схема соответствия фаз системы $K(Nb-Ta)F_6$.

Таким образом, энергии активации однозарядных гексафторанионов MF_6 оказываются примерно такими же, как и для нейтральных октаэдрических молекул гексафторидов. При этом свойства принципиально различаются, так как для молекулярных кристаллов наблюдается лишь один фазовый переход в пластическую фазу, а для кристаллов с однозарядными гексафторанионами наблюдаются каскады фазовых переходов. Существенно, что, по данным измерения τ_c , все эти фазовые переходы имеют место при относительно низких частотах реориентации. Только переход в высокотемпературную фазу, подобно K_2TiF_6 , происходит в области частот корреляции реориентации, составляющих заметные доли ν_0 .

6.3. РЕОРИЕНТАЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ В МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

В свете представленных выше результатов изучения реориентации молекулярных анионов в ионных кристаллах особый интерес представляют полученные в [231] данные о подвижности в метастабильных фазах аналогичных ионных кристаллов. Такие фазы удается получить, в частности, при быстрой (неравновесной) кристаллизации из раствора, при дегидратации кристаллогидратов и кристаллосольватов и другими методами.

При дегидратации кристаллогидратов зона реакции, продвигаясь в глубь кристалла, оставляет за собой обезвоженную (низкогидратную) фазу, кристаллическая решетка которой иногда подобна исходной. Однако это состояние является метастабильным, и более обезвоженная фаза произвольно переходит в более устойчивую плотную кристаллическую структуру. За счет этого эффекта при обезвоживании происходит, как правило, разрушение монокристаллов до состояния мелкокристаллического порошка. При дегидратации же $K_2SnF_6 \cdot H_2O$ возникает довольно редкая ситуация, когда метастабильная обезвоженная фаза, подобно цеолитам, существует сколь угодно долго и даже может быть регидратирована.

Механизм дегидратации удастся связать с диффузией молекул воды. Спектры протонного магнитного резонанса в поликристаллическом $K_2SnF_6 \cdot H_2O$ характеризуется интересной температурной зависимостью. Наблюдавшиеся их изменения можно объяснить в рамках следующей модели динамического поведения молекул воды. При нагревании, начиная с 80°C, происходит существ-

венное изменение ширины и формы спектра ЯМР ^1H за счет диффузионной подвижности молекул воды по регулярным положениям исходной кристаллической решетки. При 110°C усредненный движением тензор локального магнитного поля на протонах является трехосным ($b_z = 5,6$; $b_y = -3,3$; $b_x = 2,3$ Гс), что находится в согласии с известной ромбической симметрией $\text{K}_2\text{SnF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [232]. Дальнейшее нагревание приводит к дегидратации вещества, и при 128°C спектр представляет собой суперпозицию двух спектров. Один из них обусловлен диффузией молекул воды в исходной, второй — диффузией молекул воды по полостям обезвоженной решетки, структура которой слегка отличается от исходной [231]. Не противоречат рассматриваемому механизму обезвоживания и данные по кинетике дегидратации. Из спектров, полученных при постоянной температуре 128°C , видно, что со временем происходит увеличение фазы обезвоженного вещества и уменьшение фазы исходного. При длительном выдерживании при этой температуре или увеличении температуры происходит исчезновение спектра исходной фазы, и далее вода вообще покидает кристаллическую решетку. Соответствующий спектр представлен узкой линией модуляционной ширины, а монокристаллические образцы становятся матовыми. Последующее охлаждение до комнатной температуры не меняет внешнего вида кристаллов и не приводит к восстановлению исходного спектра, соответствующего безводному K_2SnF_6 . Однако при выдерживании обезвоженного гексафторстанната калия в парах воды восстанавливаются прозрачность кристаллов и их спектры, соответствующие исходному веществу $\text{K}_2\text{SnF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. По данным рентгенодифракционного исследования не удается заметить отличия дифрактограмм гидратированного и метастабильного дегидратированного K_2SnF_6 . Поэтому следует полагать, что структура обезвоженного K_2SnF_6 оказывается пористой и содержит пустоты, подобно цеолитам, что для ионного кристалла представляется весьма необычным. Очевидно, что механизм стабилизации таких пустот и данные по изучению реориентационной подвижности в $\text{K}_2\text{SnF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{SnF}_6$ заслуживают самого пристального внимания.

Энергия активации реориентационной подвижности комплексного аниона $[\text{SnF}_6]^{2-}$ исходного $\text{K}_2\text{SnF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, определенная из температурных зависимостей спектров ЯМР ядер ^{19}F , составляет $33,1$ кДж/моль. Двухкратное уменьшение величины потенциального барьера подвижности октаэдров $[\text{SnF}_6]^{2-}$ по сравнению с другими соединениями с двухзарядными гексафторанионами $[\text{TiF}_6]^{2-}$, $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ (см. 6.1), по-видимому, объясняется эффектом своеобразного экранирования внешнесферного катиона молекулами воды. С целью более детального изучения механизма этого различия была исследована динамика комплексного аниона $[\text{SnF}_6]^{2-}$ в исходном, обезвоженном и дейтерированном гексафторстаннатах калия в широком диапазоне температур и давлений.

По данным дифференциального термического анализа характеристики исходного и дейтерированного гексафторстаннатов калия тождественны. Определенный из температурных зависимостей спектров ЯМР ядер ^{19}F , потенциальный барьер подвижности октаэдров SnF_6^{2-} в дейтерированном гексафторстаннате калия ниже на 1,2 кДж/моль, чем в исходном $\text{K}_2\text{SnF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Такое уменьшение энергии активации связано с небольшим увеличением объема элементарной ячейки дейтерированного соединения. Оценка по рентгенограммам поликристаллических образцов дает величину изменения объема порядка 0,2%. Причина увеличения размеров элементарной ячейки связана, по-видимому, с динамикой водородной связи [233].

Для обезвоженного K_2SnF_6 энергия активации реориентации равна 30 кДж/моль, что почти в два раза ниже, чем в гидратированной фазе. Столь сильное снижение энергии активации анионов $[\text{SnF}_6]^{2-}$ в метастабильной фазе K_2SnF_6 можно объяснить уменьшением сил связи гексафторанионов с окружением из-за ухода молекул воды из структуры и с потерей соответствующих водородных связей $\text{O}-\text{H} \dots \text{F}$, которые, вероятно, и вносили существенный вклад в высоту барьеров, тормозящих реориентацию гексафторанионов.

Устойчивость метастабильной фазы хорошо видна из ряда экспериментов по изучению поведения обезвоженного K_2SnF_6 при высоких температурах и давлениях.

В обезвоженном гексафторстаннате калия при наложении гидростатических давлений, начиная с 2 кбар, спектр ЯМР ядер ^{19}F при комнатной температуре представляет собой суперпозицию широкой и узкой линий. При дальнейшем увеличении давления интенсивность широкой компоненты растет, узкой — падает. При выдерживании образца в течение суток при давлении 7 кбар (при комнатной температуре) узкая компонента спектра почти полностью исчезает. При снятии давления форма спектра сохраняется. Вывод из этих экспериментов состоит в том, что под действием давления происходит фазовый переход из метастабильного состояния, в котором анионы реориентируются, в стабильное, характеризуемое широким спектром ЯМР. Исследование температурной зависимости спектров ЯМР фазы K_2SnF_6 , полученной под действием высокого давления, а также фазы, полученной при нагреве до 370°C , показывает их полную структурную и динамическую идентичность и близость к безводным гексафторстаннатам щелочных металлов рубидия и цезия.

Спектры ЯМР ядер ^{19}F поликристаллических гексафторстаннатов натрия, рубидия, цезия и образца стабильного K_2SnF_6 при температурах жесткой решетки, как и в других исследованиях гексафторидах, при комнатной температуре имеют характерный асимметричный вид. Только при повышении температуры до $100-150^\circ\text{C}$ происходит сужение спектров ЯМР ядер ^{19}F за счет появления реориентационной подвижности октаэдрических анио-

нов SnF_6^{2-} . Энергия активации $E_A = 60 \pm 4$ кДж/моль для высокотемпературной модификации K_2SnF_6 , 74,4 кДж/моль для Na_2SnF_6 , 65 ± 4 кДж/моль для Rb_2SnF_6 и 64 ± 4 кДж/моль для Cs_2SnF_6 , что близко к значениям, приведенным в 6.1.

Результаты изменения динамики молекулярных анионов в пористой и фактически метастабильной структуре ионного кристалла K_2SnF_6 находятся в близком соответствии с описанными выше эффектами стабилизации ряда переохлажденных фаз в KNbF_6 , многофазности и неоднородности структур этих и родственных соединений. Для классических ионных кристаллов типа NaCl , CsCl или CaF_2 подобные явления не реализуются, так как времена жизни метастабильных состояний близки к периоду ионных колебаний. В чем же причина необычной устойчивости метастабильных состояний в ионных кристаллах с гексафторанионами?

Ключом к объяснению природы таких необычных для ионных твердых тел состояний могут быть данные изучения квадрупольных эффектов на ядрах центральных ионов гексафторанионов. В исследовании [230] было обнаружено, что квадрупольная константа ядер ^{93}Nb в KNbF_6 при переходе к фазам более низкой симметрии сильно растет (с 0 до 6 МГц). Такой рост связан с внутримолекулярными эффектами, а именно с сильной деформацией октаэдрического аниона — длин связей и валентных углов. Выше было отмечено, что в ионных кристаллах маделунговские силы сжатия велики и по порядку сравнимы с внутримолекулярными силами взаимодействия центральный ион — лиганд. В таких условиях минимум энергии может реализоваться многими способами, причем переход от одного способа достижения устойчивой или метастабильной укладки ионов к другому может быть отделен высоким барьером, связанным с изменением степени деформации комплексного аниона.

6.4. КРИСТАЛЛЫ ГЕКСАФТОРОКОМПЛЕКСОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ КАТИОНАМИ

Представляет интерес ситуация, когда в структуре ионного кристалла как анионы, так и катионы являются многоатомными образованиями, например ион аммония и его метильные, этильные и другие производные.

Для выяснения взаимозависимости подвижности положительных однозарядных и отрицательных двухзарядных молекулярных ионов рассмотрим тетраметиламмоний гексафтороплатинат (ТМА ГФП) $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{PtF}_6$ [226]. В его составе крупные катионы ТМА — $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ и анионы PtF_6^- .

Рентгеноструктурное исследование показывает, что ТМА ГФП имеет кубическую структуру типа антифлюорита. Его пространственная группа $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$, $a_0 = 11,4$ Å. Как и во всех структурах комплексных соединений, принадлежащих к типу CaF_2 , анионы занимают позиции кальция, а катионы располагаются в

центрах тетраэдров из четырех комплексных анионов. Из результатов дифракции рентгеновских лучей получены положения всех атомов, за исключением водорода. Из данных ЯМР удалось найти взаимное расположение атомов водорода и фтора [226]. В структуре ТМА ГФП три иона фтора находятся в контакте с тремя протонами различных метильных групп. Каждый протон находится в контакте только с одним атомом фтора, в то время как на каждый фтор приходится четыре протона четырех различных ионов ТМА. Расстояния С—Н...F равны 3,2 А, угол связи 170°. Эти параметры близки к значениям обычных водородных связей.

Второй момент спектров ЯМР протонов в ТМА ГФП как функция температуры ниже -130°C практически постоянен, его величина составляет $28,6 \pm 1,5$ Гс². В интервале температур от -130 до -70°C происходит уменьшение S_2 до 8,5 Гс². При температуре -50°C имеет место еще одно резкое уменьшение S_2 , так что при комнатной температуре $S_2 = 4,2$ Гс². Для CH_3 -групп, реориентирующихся около осей C_3 , второй момент, как известно, должен уменьшаться в четыре раза. Поскольку экспериментальное значение S_2 при -50°C равно 8,5 Гс², что близко к $S_2^{\text{ст}}/4 = 7,4$ Гс², можно допустить, что уменьшение S_2 в области $-130 \div -70^{\circ}\text{C}$ обусловлено реориентацией метильных групп, тогда как резкое уменьшение S_2 при -50°C может быть связано с вращением тетраэдрического катиона $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ вокруг хаотически чередующихся осей симметрии, что уменьшает всю внутримолекулярную часть второго момента до нуля в полной аналогии с реориентацией молекул в твердом тетрафтор- и тетраметилметане (см. раздел 5.2).

Оценка высоты потенциального барьера для реориентации ионов TMA^+ дает 34,5 кДж/моль, тогда как барьер для реориентации метильных групп составляет 21 кДж/моль. В сравнении с результатами, полученными в [41] для CH_3 -групп в трихлоромеркурате ТМА, данное значение представляется несколько заниженным, поскольку водородные связи с ионами фтора должны были быть несколько сильнее, чем с ионами хлора, что, возможно, является следствием различного строения.

Интересно, что реориентация CH_3 -групп и комплексных анионов PtF_6 происходит в одной и той же температурной области. Учитывая близость для них параметров ширины линии, можно сделать вывод, что близкими являются частоты движения. Этот результат указывает на некоторую коррелированность взаимной реориентации молекулярных ионов TMA^+ и ГФП^{2-} .

Для сравнения интересно рассмотреть данные о внутреннем движении в тетрабутиламмоний- и тетраоктиламмонийгексафторплатинатах — $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{PtF}_6$ (ТБА ГФП) и $[\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4]_2\text{PtF}_6$ (ТОА ГФП) [226].

Второй момент спектров ЯМР протонов в ТОА ГФП начинает уменьшаться с 43 К, при этом $S_2 = 24,1$ Гс². Значение при более

низкой температуре, видимо, будет несколько больше. Резкое уменьшение прекращается около 140 К ($S_2 = 15,7 \text{ Гс}^2$). Второе сильное уменьшение начинается примерно с 230 К ($S_2 = 14 \text{ Гс}^2$) и продолжается до 346 К, где $S_2 = 6,2 \text{ Гс}^2$. Внутримолекулярный вклад во второй момент для алифатических цепей парафинов равен $S_2 = 18,5 + 19,1/(n + 1) \text{ Гс}^2$, где n — число в структурной формуле парафинов $C_n(H_{2n+1})$. В нашем случае $n = 8$, и тогда $S_2^B = 20,5 \text{ Гс}^2$. Межмолекулярный вклад во второй момент получен равным $\sim 6 \text{ Гс}^2$, так что суммарное расчетное значение $S_2 = 26,5 \text{ Гс}^2$ близко к экспериментальному. Из спектров ЯМР ^1H получено, что при 43 К решетка является практически жесткой, при 230 К реориентируются CH_3 -группы, а при 346 К — CH_2 - и, видимо, некоторые CH_2 -группы, расположенные ближе к CH_3 -группам.

Аналогичные данные получены и для ТБА ГФП, причем и здесь наблюдается совпадение температур начала реориентации CH_3 -групп и комплексных анионов. Поэтому можно полагать, что совпадение температур начала сужения спектров ЯМР ^1H и ^{19}F рассмотренных кристаллов может быть следствием низкотемпературного структурного фазового перехода, сопровождаемого повышением симметрии кристаллов.

Заметим в заключение, что в других случаях, например в сегнетоэлектрике аммоний фторобериллат [234], реориентация ионов аммония и тетраэдрических анионов $(\text{BeF}_4)^{2-}$ происходит в различных температурных областях.

6.5. КРИСТАЛЛЫ С АСИММЕТРИЧНЫМИ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ КАТИОНАМИ

Интересный пример связи структурного фазового перехода с реориентационным движением молекулярных катионов представляют кристаллы $A_2\text{SnF}_6$, где A — асимметричный триметиламмонийный ион $[\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{H}]^+$ [235].

На рис. 6.8 представлены температурные зависимости вторых моментов спектров ЯМР ^1H и ^{19}F поликристаллического образца. Четко выражены две особенности — плавная аномалия в области 60—130 и резкий скачок вблизи 165 К.

Анализ величины вторых моментов позволяет утверждать, что при температурах ниже 60 К решетка рассмотренных кристаллов является жесткой. Как уже отмечено, для метильных групп в отсутствие реориентации внутримолекулярная составляющая второго момента, как правило, близка к 25—30 Гс^2 [226], что сравнимо с наблюдаемым экспериментальным значением $25 \pm 2 \text{ Гс}^2$. Ясно поэтому, что плавное уменьшение второго момента, как и для ТМА ГФП, обусловлено обычными реориентациями метильных групп вокруг связей $\text{N}-\text{C}$. При подобных реориентациях внутримолекулярная составляющая момента уменьшается в четыре раза, т. е. от 25 до примерно $6 \div 8 \text{ Гс}^2$ (при раскручивании CH_3 -групп). В нашем случае, действительно,

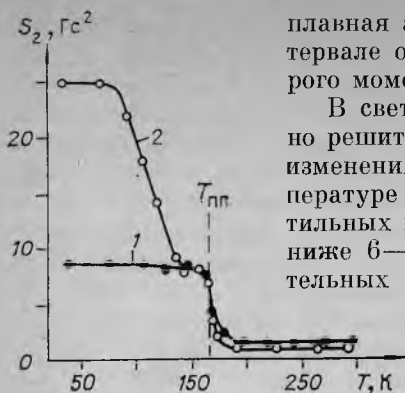


Рис. 6.8. Температурные зависимости вторых моментов ЯМР ^{19}F (1) и ^1H (2) в гексафторантате триметиламмония.

второго момента в $1/4 (3 \cos^2 \Theta - 1)$ раза; причем Θ равно углу между осью вращения CH_3 -групп и осью реориентации иона $[\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{H}]^+$ как целого. Для тетраэдрических частиц $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{H}$ угол Θ равен значению тетраэдрического угла $109^\circ 28'$ (если нет каких-либо искажений). Отсюда найдем, что реориентация тетраэдрических ионов как целого (при этом предполагается, что метильные группы вращаются свободно) вокруг какой-то из связей $\text{N}-\text{C}$ или $\text{N}-\text{H}$ уменьшает второй момент метильных групп до $0,7-0,8 \text{ Гс}^2$. Хотя рассчитанное значение и близко к опытному ($1,1 \pm 0,1 \text{ Гс}^2$), его нельзя признать удовлетворительным по двум причинам. Первая — это необходимость учета вклада межмолекулярного взаимодействия, составляющего для подобных структур не менее 1 Гс^2 . В сумме с внутримолекулярным вкладом получится значение, заведомо превышающее экспериментальное. Следовательно, реориентация тетраэдрических ионов вокруг фиксированных осей является недостаточно эффективным механизмом уменьшения ширины спектра ЯМР ^1H . Вторая причина неудовлетворительности предложенного механизма связана с невозможностью объяснения в рамках данной модели скачкообразного уменьшения ширины линии. Известно, что реориентации приводят лишь к плавным изменениям S_2 (как при температурах $60 \div 130 \text{ К}$). Поэтому альтернативный механизм должен объяснить как величину уменьшения момента, так и его скачкообразный характер. Таким механизмом и в данном случае является изотропное вращение квазитетраэдрических катионов $[\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{H}]^+$ (или вращение вокруг беспорядочно чередующихся осей). Действительно, при подобном вращении внутримолекулярная часть момента усредняется до нуля, а уширение обусловлено лишь межмолекулярной составляющей. Одновременно изменяется эффективная симметрия тетраэдрического иона с C_3 в отсутствие

плавная аномалия переходит в плато (в интервале от 130 до 165 К) со значением второго момента $7 \pm 1 \text{ Гс}^2$.

В свете полученных результатов нетрудно решить вопрос о природе скачкообразного изменения спектров ЯМР ^1H и ^{19}F при температуре 165 К. Для реориентирующихся метильных групп уменьшение второго момента ниже $6-8 \text{ Гс}^2$ требует включения дополнительных механизмов сужения помимо вращения вокруг связи $\text{N}-\text{C}$ [235].

Роль подобного механизма могут играть реориентации тетраэдрических ионов $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{H}^+$ как целого вокруг некоторой фиксированной оси, совпадающей с ориентацией связи $\text{N}-\text{C}$ либо $\text{N}-\text{H}$. При этом должно происходить уменьшение

изотропного вращения до T_d при его наличии. Изменение локальной точечной симметрии иона в кристаллической решетке за счет коллективных эффектов молекулярного поля должно привести к фазовому переходу первого рода, обычному для систем с вращающимися квазисимметричными молекулами.

Полученный вывод полностью подтверждается данными ЯМР ^{19}F , для которых следует тесная корреляция между возникновением интенсивного движения в спиновой системе протонов и появлением сферической реориентации анионов $[\text{SnF}_6]^{2-}$. Наличие корреляции трудно было бы объяснить вне рамок предложенной модели, предполагающей изотропное вращение молекулярных катионов и анионов и фазовый переход.

В работе [235] проведено сравнение данных ЯМР с результатами ядерного гамма-резонанса (ЯГР) или мессбауэровской спектроскопии. Оказалось, что изменение параметров спектров ЯГР (квадрупольного расщепления, в частности), наблюдается приблизительно в той же области температур, что и для изменения ЯМР-спектров. Такое совпадение возможно лишь при наличии фазового перехода. Действительно, корреляционная частота вращения октаэдров $[\text{SnF}_6]^{-2}$ при $T = 165$ К, оцененная из спектров ЯМР, является довольно низкой ($\nu_c \approx 10^5 - 10^6$ Гц) для того, чтобы проявилось релаксационное влияние такого вращения в спектрах ЯГР при этой же температуре. Сужение линии за счет флуктуаций и эффективного усреднения градиента электрического поля следует ожидать в том случае, когда частота вращения комплексного аниона будет сравнима с частотой ω_Q квадрупольной прецессии ядра ^{119}Sn . В данном случае ω_Q приближенно равна величине, обратной времени жизни ядра в возбужденном состоянии ($\sim 5 \cdot 10^7$ Гц), поскольку оцененное квадрупольное расщепление близко к естественной ширине линии. Предполагая, что частота реориентации подчиняется аррениусовской зависимости, можно найти величину потенциального барьера, учитывая, что $\omega \sim 10^4$ Гц при $T \sim 165$ К, а затем температуру, при которой частота станет сравнимой с ω_Q либо выше. Оценка дает $T \gtrsim 300$ К. Однако резкое изменение ширины мессбауэровской линии наблюдается не при $T \gtrsim 300$, а при $T \sim 180$ К. Это возможно либо при значительно более резком изменении частоты реориентации в зависимости от температуры, чем следует из аррениусовского закона, либо при статическом изменении (повышении) симметрии локального окружения олова и исчезновении градиента электрического поля на его ядрах. То и другое может явиться следствием перехода. В случае первого механизма повышение ω возможно за счет резкого падения высоты потенциального барьера реориентации.

Отдать предпочтение какому-либо механизму исчезновения только на основании анализа ширины линии затруднительно. Одновременное изменение δ в области фазового перехода скорее всего свидетельствует о статической природе эффектов в ЯГР-спектрах и об исчезновении водородных связей выше точки фа-

зового перехода. Поскольку изменения химического сдвига ЯГР в гексафторстаннатах связаны в основном с изменением заселенности $5s$ -орбиталей [235], его понижение при $T > 180$ К означает повышение степени ионности химических связей металл — лиганд.

6.6. РЕОРИЕНТАЦИЯ ГАНТЕЛЕВИДНЫХ ИОНОВ

Из приведенных результатов экспериментальных исследований видно, что силы электростатического притяжения катионов и анионов в ионных кристаллах не препятствуют реориентации высокосимметричных октаэдрических и тетраэдрических молекулярных ионов с очень высокими корреляционными частотами. Для низкосимметричных молекулярных ионов, таких как линейные гантелевидные бифторид-ионы $F-N-F$, сама возможность их реориентации представляется менее вероятной из-за больших пространственных затруднений. По этой причине заранее трудно ожидать, что ряды известных полиморфных превращений в бифториде калия KHF_2 [236], в бифториде рубидия $RbHF_2$ [237], бифториде цезия $CsHF_2$ [238] и т. д. могут быть связаны с ориентационным разупорядочением бифторид-ионов. Высокотемпературные фазы этих соединений характеризуются структурой типа $NaCl$, промежуточные — структурой типа $CsCl$ и низкотемпературные — тетрагональной.

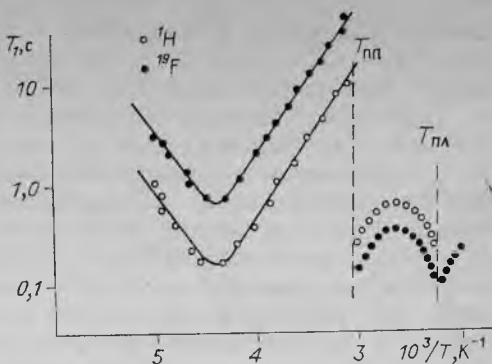
Было высказано предположение, что причиной фазовых переходов в кристаллах бифторидов щелочных металлов являются изотропная реориентация, или почти свободное вращение гантелевидных бифторид-ионов в промежуточной и высокотемпературной фазах.

Подтверждение этих предположений методом стационарной спектроскопии ЯМР [269] на ядрах водорода и фтора носит качественный характер и потому не позволяет ответить на вопрос о реальных частотах движения, а следовательно, и о причине фазового перехода. В низкотемпературной фазе гантелевидные анионы координированы восемью катионами, расположенными в вершинах слегка сплюснутой квадратной призмы. При фазовом переходе эта призма трансформируется в куб, в котором эквивалентные позиции на трех взаимно перпендикулярных осях могут с равной вероятностью заселяться ионами фтора. Переходы между равновероятными позициями бифторид-иона в такой структуре приводят к полному усреднению внутримолекулярного взаимодействия ядерных спинов в системе трех спинов $^{19}F-^{1}N-^{19}F$ и к повышению симметрии кристалла до кубической. Иными словами, переход может быть обусловлен не увеличением частоты вращения гантелевидного иона, а чисто структурным превращением.

Представляет интерес вопрос о реориентации бифторид-ионов в тетрагональной фазе. Специфика строения гантелевидных ионов заключается в том, что диполь-дипольное взаимодействие в них не изменяется при 180° -ном перевороте этого аниона. Поэтому

Рис. 6.9. Зависимости времен T_1 на ядрах ^1H и ^{19}F в бифториде цезия.

Точки — эксперимент, сплошные — теория.



единственным источником информации о молекулярных движениях в системах с бифторид-ионами остается релаксационная спектроскопия ЯМР, позволяющая дать точную оценку частот реориентации.

Обнаружение реориентации бифторид-ионов в кристаллах связано с работами [236—238]. Типичная картина зависимости T_1 от температуры представлена на рис. 6.9. Барьеры для реориентации бифторид-ионов в кубических фазах бифторидов оказались равными $E_A = 47,0$ кДж/моль для KNF_2 , $38,0$ кДж/моль для RbNF_2 и 29 кДж/моль для CsNF_2 . На связь реориентационного движения и фазовых переходов в бифторидах щелочных металлов указывают эффекты, наблюдавшиеся в работе [237] для KNF_2 . Соотношение времен релаксации на ядрах водорода и фтора по мере приближения к области фазового перехода меняется на обратное. Такое изменение удалось интерпретировать в рамках представлений о существовании относительного минимума энергии для бифторид-иона, занимающего ориентацию параллельно оси [001]. Реальность увеличения заселенности этого виртуального состояния непосредственно подтверждают данные наблюдения аномалии коэффициента теплового расширения KNF_2 вдоль оси [001] в этой же области температур. Ясно, что именно такое расширение должно предшествовать фазовому переходу в кубическую фазу.

Еще одно свидетельство связи физических свойств бифторидов щелочных металлов с реориентационным движением гантелевидных ионов дают исследования зависимости предэкспоненциального фактора в законе Аррениуса от E_A :

$$\nu = \nu_0 \exp(-E_A/RT), \quad \nu_0 = k_2 E_A^{1/2} \exp(k_1 E_A), \quad (6.4)$$

где k_1 и k_2 — константы.

Исследования ряда бифторидов и их растворов привели к выводу о том, что логарифм предэкспоненциального фактора пропорционален энергии активации, причем величина констант равна $k_1 = 0,18$ моль/кДж, $k_2 = 4 \cdot 10^{10}$ Гц \cdot (кДж/моль) $^{1/2}$, что указывает на роль корреляций вращательных движений гантелеподобных ионов. Для проверки этого предположения были исследованы особенности флиппинга в твердых растворах $(\text{Rb}_x\text{K}_{1-x})\text{NF}_2$. Соединения KNF_2 и RbNF_2 во всем диапазоне концентраций образуют непрерывные твердые растворы с монотонно изменяю-

щимися размерами элементарной ячейки, энергией решетки, температурой плавления; в то же время температура фазового перехода монотонной функцией концентрации не является.

Полученные экспериментальные результаты показывают, что реориентация бифторид-ионов в твердых растворах характеризуется единственным значением барьера, что требует либо введения предположения об упорядоченности смешанных солей, либо отказа от предположения о жесткости рассматриваемой системы. Поскольку разупорядоченность катионов в солях $(Rb_xK_{1-x})HF_2$ известна из рентгеноструктурного анализа, необходимо заключить, что полученные данные по релаксации в смесях несовместимы с предположениями о жесткости окружения бифторид-ионов и о полной взаимной независимости флиппингов.

Предположение о роли деформации окружения в процессах диффузии введено в [239]. Основным следствием предполагаемой динамической модели реориентации и диффузии является зависимость предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса от энергии активации, вытекающая из предположения о том, что в динамической модели прыжок атома (или флиппинга F—H—F) складывается из больцмановского и энтропийного факторов. Прямым подтверждением справедливости динамической модели реориентации бифторид-ионов является корреляция между энергией активации флиппинга E_A и величиной ν_0 предэкспоненты уравнения Аррениуса.

6.7. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВТОРОГО РОДА И РЕОРИЕНТАЦИЯ ГАНТЕЛЕВИДНЫХ ИОНОВ

Из сказанного ясно, что реориентация крупного асимметричного иона в кристалле может осуществляться главным образом за счет смещения соседей, поэтому связанные с реориентацией ионов NH_4^+ фазовые переходы должны быть первого рода.

Однако реально существует структура с участием гантелевидного аниона NH_2^- , в которой реализуются фазовые переходы второго рода. Речь идет о кристаллах бифторида таллия $TlNH_2$. Структура этих кристаллов кубическая, пространственная группа $T_h^7 - Ia\bar{3}$, $a_0 = 8,58 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $Z = 8$ [240]. Атомы Tl размещаются в вершинах восьми кубических субъячеек, на пространственных диагоналях которых расположены по одной из восьми частиц F—H—F. Геометрически структура $TlNH_2$ принципиально близка к структуре NH_4Cl , с той лишь разницей, что на пространственных диагоналях субъячеек размещаются не четыре частицы (атомы H), а две (атомы F). Физическое различие между двумя структурами велико: атомы H фактически мало изменяют конфигурацию связанного с ними атома азота и в целом ион NH_4^+ можно аппроксимировать сферой. В случае NH_2^- это далеко не так и конфигурация бифторид-иона соответствует не сфере, а гантели.

В структуре бифторида таллия атомы фтора лежат на четырех тройных непересекающихся осях в позициях 16 (с): *xxx*. Параметр x определен из спектров ЯМР [239] и равен 0,73. Отсюда следует, что ионы Тl координированы двумя ионами F на расстоянии 2,52 Å, что значительно меньше суммы ионных радиусов Tl^+ (1,36 Å) и F (1,33 Å). Уменьшение расстояния указывает на вклад частично ковалентной связи, стабилизирующей одномерные бесконечные цепочки ... Tl—F—N—F—Tl...

Поскольку чисто геометрически все четыре пространственные диагонали эквивалентны, можно ожидать, что будут иметь место перескоки гантелевидных анионов или реориентация F—N—F, что повлечет за собой разупорядочение и фазовый переход.

Некоторые из полученных производных линий поглощения приведены на рис. 6.10. Ширина и форма спектров показывают, что в составе рассматриваемого соединения действительно находятся линейные симметричные группы из двух атомов фтора и одного протона, т. е. бифторид-ионы F—N—F. Спектр ЯМР ^{19}F симметричных бифторид-ионов должен быть представлен кватруплетом, который из-за влияния межйонных взаимодействий регистрируется обычно как дублет, а спектр 1H — в форме триплета. Расщепление ΔB боковых компонент в обоих случаях определяется расстоянием $r(F-N)$ [238]:

$$\Delta B(^{19}F) = 2\mu_N r^{-3} (F-N), \quad (6.2)$$

$$\Delta B(^1H) = 2\mu_F r^{-3} (F-N), \quad (6.3)$$

где μ_N и μ_F — магнитные моменты протона и ^{19}F .

Формулы (6.2) и (6.3) не позволяют осуществить непосредственное определение $r(F-N)$ из опытных значений $\Delta B_{набл}$. Причина этого заключается во влиянии на величину ΔB тепловых и нулевых колебаний, а также межмолекулярных взаимодействий и конечной амплитуды модуляции. Большой интерес представляют именно эти колебания, поскольку они связаны с процессами переориентации и разупорядочения.

Как видно из рис. 6.10, выше $-50^\circ C$ дублетные расщепления

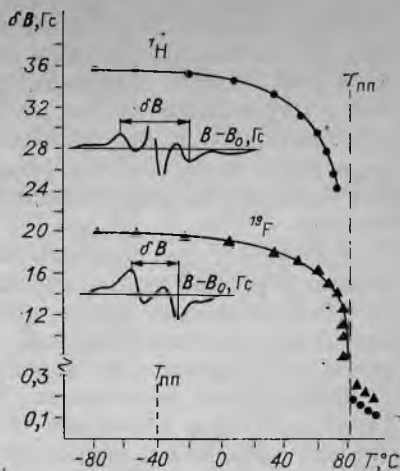


Рис. 6.10. Спектры ЯМР бифторида таллия и их температурные зависимости.

спектров плавно уменьшаются и это уменьшение заканчивается при 83°C скачком ширины спектров ^{19}F и ^1H до очень малых значений. Можно предполагать, что эта температурная зависимость обусловлена ростом амплитуды тепловых либраций бифторид-ионов вблизи их положений равновесия. При высоких температурах очевидно, что имеет место вращение (реориентация) бифторид-ионов, уменьшающее локальные поля до весьма малых величин.

Интересно, что ширина спектров имеет тенденцию к уменьшению с ростом температуры. Учитывая, что реориентация иона $\text{F}-\text{H}-\text{F}$ не может сузить линию меньше, чем до $1 \div 1,2$ Гс (остаточный межмолекулярный вклад), можно сделать вывод, что выше 83°C происходит молекулярная диффузия бифторид-ионов.

Сокращение расстояния $\text{T}-\text{F}$ из-за частично ковалентного характера связи позволяет понять не только абсолютную устойчивость кубической модификации бифторида таллия [240], но и природу фазового перехода в нем.

Действительно, расположение бифторид-ионов на пространственных диагоналях кубических субъчеек не является самым выгодным с точки зрения теории плотнейшей упаковки атомов. По-видимому, без стабилизирующего вклада частично ковалентных связей $\text{Tl}-\text{F}$ эта конфигурация не могла бы осуществиться. Очевидно также, что относительная рыхлость кубической структуры TlHF_2 позволяет бифторид-ионам совершать значительные либрации вблизи их положений равновесия. Можно предполагать, что наряду с этими либрациями могут происходить также переходы в неупорядоченное состояние — на одну из трех пезаптых пространственных диагоналей элементарного октанта. Такие переходы нарушают порядок, так как вблизи одних атомов таллия в данный момент оказывается по три атома фтора, а вблизи других — только по одному.

Естественно предположить, что одновременно ион Tl^+ переходит в основное состояние с конфигурацией s^2 , поскольку нарушается стабилизирующее возбужденную sp -конфигурацию линейное расположение атомов $\text{F}-\text{Tl}-\text{F}$. Как следствие, снижается барьер вращения второго бифторид-иона, связанного с данным ионом Tl^+ . Отсюда видно, что появление дефектов влечет лавинообразное нарастание их количества и в пределе приводит к равнороятному заселению двумя атомами фтора восьми эквивалентных позиций в ближайшей координационной сфере таллия.

Таким образом, мы приходим к модели фазового перехода второго рода с разупорядочением атомов фтора, приводящим к изменению симметрии расположения частиц $\text{TlF}-\text{H}-\text{F}$. Высокотемпературная фаза характеризуется структурой типа CsCl (пространственная группа $O_h^1 - Pm\bar{3}m$) с атомами таллия в вершинах элементарной кубической ячейки и атомом водорода в центре. Два атома фтора статистически распределяются в позициях $8(g)$: xxx на пространственных диагоналях. Однако

характер температурной зависимости вблизи точки перехода может свидетельствовать о том, что фазовое превращение в бифториде таллия не является чистым переходом второго рода и в непосредственной близости от него происходит срыв на переход первого рода. В этом случае между двумя фазами нет однозначного структурного соответствия. Поэтому вероятно, что в высокотемпературной фазе бифторид-ионы могут быть разупорядочены не только по положениям на пространственных диагоналях, но и по положениям типа $6(a): x; 1/2; 1/2$. В пользу последнего свидетельствует диффузия в высокотемпературной фазе, механизм которой было бы трудно объяснить при локализации атомов фтора только на пространственных диагоналях.

Для получения данных, подтверждающих роль частично ковалентного взаимодействия между ионами Tl^+ и $F-N-F$, было выполнено исследование косвенного обменного взаимодействия изотопов ^{203}Tl и ^{205}Tl . Было обнаружено, что косвенное обменное взаимодействие действительно имеет место (его константа при 150 К равна 50 кГц). Но вместе с тем картина температурной зависимости спектров ЯМР таллия обладает специфическими особенностями, не характерными для поведения спектров 1H и ^{19}F .

Интерпретация этих особенностей состоит в следующем. Анализ косвенного спин-спинового взаимодействия изотопов таллия приводит к выводу о том, что симметричное размещение ионов Tl в одномерных цепочках $Tl-F-N-F-Tl\dots$ оказывается неустойчивым по отношению к смещениям иона Tl в сторону одного из ионов NF , приводящим к удвоению периода. Указанная цепочка при низких температурах имеет вид: $\dots F-N-F\dots Tl-F-N-F-Tl\dots F-N-F\dots$. В итоге в решетке возникает два структурно неэквивалентных положения бифторид-ионов. Этот вывод прямо подтверждают результаты релаксационного исследования, на которых четко видны два минимума, относимые к неэквивалентным бифторид-ионам. Определенная из релаксационных данных величина энергии активации бифторид-иона $E_A = 22$ кДж/моль соответствует, по-видимому, лишь одному из двух неэквивалентных бифторид-ионов. Полученный вывод означает, что в системе должен существовать еще один фазовый переход второго рода (типа смещения), связанный с переходом ионов Tl в симметричное относительно соседней положение.

Калориметрическое исследование полностью подтвердило этот вывод: действительно, термограмма $TlNF_2$ выявляет два фазовых перехода (при $-40^\circ C$ и $83^\circ C$), причем тепловой эффект первого из них весьма мал. Строго говоря, этот фазовый переход уже нельзя связывать с реориентационной подвижностью бифторид-ионов, в отличие от перехода при $83^\circ C$.

ПАРАЭЛЕКТРИКИ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ С РЕОРИЕНТИРУЕМЫМИ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ДИПОЛЯМИ

В ряду физических эффектов, связываемых с реориентацией молекул и молекулярных ионов в кристаллах, важное место занимают аномалии диэлектрической проницаемости. Если реориентирующиеся частицы несут электрические дипольные моменты d , то свойства кристалла, содержащего такие частицы, можно описать с помощью гамильтониана [24]:

$$H_z = -\Gamma \sum_i S_{iz} + (1/2) \cdot \sum_{i,j} V_{ij} S_{iz} S_{jz}, \quad (7.1)$$

где S_z — z -компонента псевдоспина S , соответствующего реориентируемой частице; $2\Gamma/n$ — туннельная частота; V_{ij} — энергия диполь-дипольного взаимодействия:

$$V_{ij} = (d^2/r_{ij}^3) (1 - 3 \cos^2 \Theta_{ij}). \quad (7.2)$$

Здесь Θ_{ij} — угол между полярной осью Z и радиус-вектором \vec{r}_{ij} , соединяющим противоположные заряды i и j в дипольной частице.

В рамках приближения молекулярного поля гамильтониан (7.1) ведет к фазовому переходу второго рода. В действительности к гамильтониану (7.1) следует добавить члены, описывающие квадруполь-квадрупольное взаимодействие и анизотропные дисперсионные (ван-дер-ваальсовы) силы. Вклад этих дополнительных слагаемых при определенных условиях приводит к переходу первого рода.

Статическая диэлектрическая проницаемость системы, содержащей реориентируемые диполи, в параэлектрической области (выше фазового перехода) описывается законом Кюри — Вейсса:

$$\epsilon - \epsilon_\infty = C(T - \Delta)^{-1}, \quad (7.3)$$

где ϵ_∞ — асимптотический предел, к которому стремится восприимчивость при увеличении температуры; C и Δ — константы. Для одномерной реориентации в рамках теории молекулярного поля константа Кюри равна:

$$C = 4\pi N d^2 / k, \quad (7.4)$$

где N — число диполей в единице объема.

В низкотемпературной фазе согласно (7.1) можно ожидать как сегнето-, так и антисегнетоэлектрическое поведение в зависимости от знака V_{ij} (и Δ). В действительности подобное идеализированное поведение не реализуется из-за влияния указанных дополнительных членов в реальном гамильтониане, которые

приводят систему к фазовому переходу первого рода. Поэтому сегнетоэлектрики с упорядочивающимися молекулярными диполями являются скорее исключением, и изучение особенностей подобных сегнетоэлектриков с готовыми диполями заслуживает особого внимания.

Практическая реализация подобных систем может быть осуществлена с помощью веществ, имеющих на фазовой диаграмме пластическую фазу и состоящих из дипольных молекул. К их числу, в частности, относятся гидриды элементов V, VI и VII групп периодической системы. По данным структурной химии, молекулы этих гидридов имеют дипольные моменты в отличие от гидридов IV группы (например, метана, обладающего тетраэдрическим строением). В большинстве это низкотемпературные твердые тела (кроме льда), характеризующиеся наличием пластических фаз, плотнейшей упаковкой почти сферических молекул и разнообразными фазовыми переходами в области низких температур. Например, для гидрида фосфора PH_3 в интервале 10—30 К известны пять фаз. Однако пока детально исследованы гидриды элементов VII группы и некоторые из гидридов V—VI групп, в частности сероводород.

Перспективными системами могут быть соединения включения и упаковочные комплексы, в которых захваченные дипольные молекулы характеризуются относительной ориентационной подвижностью. В данной главе рассмотрим внутреннюю подвижность в таких системах и результаты анализа связи ориентационной подвижности с электрическими свойствами.

7.1. КРИСТАЛЛЫ ГАЛОГЕНОВОДОРОДОВ

Химическая связь в молекулах галогеноводородов характеризуется высоким значением ионности и, как следствие, большой величиной электрических дипольных моментов. При этом форма молекул всех галогеноводородов является не гантелевидной, а практически сферической, поскольку расстояние между ядрами атомов галогенов и водорода намного меньше ионных радиусов анионов F^- , Cl^- , Br^- и I^- . Поэтому молекулу данного галогеноводорода можно аппроксимировать сферой, радиус которой слегка превышает ионный радиус аниона галогена.

Тем не менее поведение молекул галогеноводородов отличается от поведения сферических частиц. Это отличие прежде всего связано с влиянием дипольных моментов на взаимодействие молекул HX и с вкладом водородных связей $\text{X—H}\dots\text{X}$, где X — галогид. Для фтористого водорода связи $\text{F—H}\dots\text{F}$ отличаются наибольшей энергией в ряду водородных связей с участием атомов других галогенов. Это приводит к аномально высоким значениям температур плавления (-79°C) и кипения (19°C) фтористого водорода. Твердый фтористый водород характеризуется ромбической структурой, образованной зигзагообразными цепочками связей $\dots\text{F—H}\dots\text{F—H}\dots\text{F—H}\dots$ [242]. По данным ис-

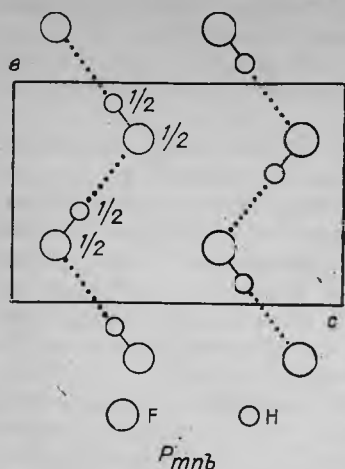


Рис. 7.1. Структура фтористого водорода в проекции на плоскость bc .

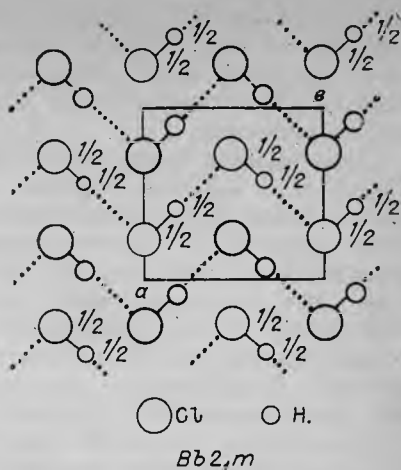


Рис. 7.2. Структура хлористого водорода в проекции на плоскость ab .

следования методом ЯМР ^1H и ^{19}F (рис. 7.1) [243], не были обнаружены признаки какого-либо реориентационного движения молекул HF вплоть до температуры плавления. Определенные структурные параметры HF находятся в согласии с ожидаемыми для водородных связей $\text{F}-\text{H}\dots\text{F}$ [244].

Поведение других галогеноводородов в твердой фазе оказывается более разнообразным. Калориметрия и измерения диэлектрической проницаемости [245], дифракционные исследования [246] и спектроскопия [247], включая многочисленные методы ЯМР-спектроскопии [248], демонстрируют существование ряда фазовых переходов. Получены прямые доказательства того, что низкотемпературные фазы являются сегнетоэлектрическими [249], а высокотемпературные фазы обладают свойствами, характерными для пластических кристаллов. Природа фазовых переходов в твердых галогеноводородах обсуждалась авторами [250, 251], которые связывали эти переходы с ориентационным или ротационным поведением линейных дипольных молекул.

Ранние гипотезы о природе галогеноводородов удалось подтвердить и существенно дополнить только после развития методов дифракции нейтронов и ЯМР. В частности, оказалось [246], что высокотемпературные (ротационные) фазы галогеноводородов характеризуются, как и кристаллы ксенона, плотнейшей кубической упаковки (тип ГЦК), пространственная группа $Fm\bar{3}m$, $a_0 = 5,48 \text{ \AA}$, $Z = 4$. В данной структуре каждый атом хлора окружен 12 другими атомами хлора на расстояниях $3,87 \text{ \AA}$. Удалось показать, что каждый атом водорода (точнее, протоны или дейтроны) распределен статистически равновероятно на расстоянии $1,17 \text{ \AA}$ в 12 позициях вокруг атомов хлора, соответству-

ющих образованию связей $\text{Cl}-\text{H}\dots\text{Cl}$. Модель свободного вращения (ротационная), как и модели с другим числом позиций, для атомов водорода оказалась неприемлемой.

Данные ЯМР [252, 253] существенно дополняют результаты структурных исследований. Показано, что существует барьер для реориентации дипольных молекул галогеноводородов, а его высота E_{Δ} составляет 3,5 кДж/моль для HCl , 4,4 кДж/моль для HBr и 4,1 кДж/моль для HI . Были определены также активационные барьеры для диффузии: для HCl — 16 кДж/моль, для HBr — 25,0 и для HI — 24,5 кДж/моль. При таких относительно невысоких барьерах для реориентации в высокотемпературной фазе в области фазового перехода в низкотемпературную (~ 100 K) около 1% молекул заселяют надбарьерные (ротационные) состояния. На значительную величину примеси ротационных состояний указывают результаты калориметрических исследований. Измеренная величина скачка энтропии ΔS при фазовом переходе из высокотемпературной фазы в низкотемпературную составляет 12,6 кДж/(моль · град). Это существенно меньше, чем можно ожидать для модели разупорядочения HCl по 12 ориентациям, для которой $\Delta S = R \ln 12 = 19,6$ кДж/(моль · град). Отсюда следует, что некоторая часть молекул оказывается в ротационном состоянии. Для них скачок энтропии $\Delta S = R \ln 2$. Во всей высокотемпературной фазе соблюдается закон Кюри — Вейсса для диэлектрической проницаемости с константами $C = 1700$ K; $\Delta = 10$ K; $\epsilon_{\infty} = 3,2$.

Анализ этих экспериментальных параметров показывает, что в действительности наблюдаемый фазовый переход в HCl из высоко- в низкотемпературную фазу не является фазовым переходом с чисто дипольным механизмом упорядочения, как это ожидалось при начальном рассмотрении проблемы применимости модельного гамильтониана (7.1) в подходах к описанию реориентационных процессов для дипольных молекул. Переход в низкотемпературную фазу сопровождается в соответствии с ожиданиями упорядочением атомов водорода. При этом характер упаковки (плотнейшей кубической, ГЦК) практически не нарушается. Это видно из сравнения периодов решетки. Если период исходной кубической ячейки был равен 5,48 Å, то для низкотемпературной фазы параметры такой же гранецентрированной, но уже не кубической, а ромбической ячейки составляют $a_0 = 5,082$ Å, $b_0 = 5,410$ и $c_0 = 5,826$ Å. Причина наблюдаемой деформации ячейки видна из рис. 7.2. Из-за упорядочения атомов водорода связи $\dots\text{Cl}-\text{H}\dots\text{Cl}-\text{H}\dots$ образуют зигзагообразную цепочку с углом 93° (для HF этот угол составлял 120°). В итоге в направлении цепочек (ось b) период повторяемости несколько растет за счет небольшого сокращения периода a_0 и ширины зигзага. При этом возрастает расстояние между лентами зигзагообразных цепочек, соответствующее третьему параметру решетки c_0 , поскольку при описанном способе упорядочения водород-

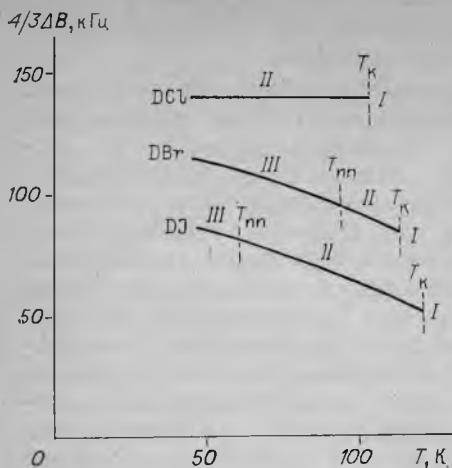


Рис. 7.3. Температурная зависимость квадрупольного расщепления спектров ЯМР дейтериев в галогеноводородах.

I — ротационная парафаза, II—III — сегнетофаза.

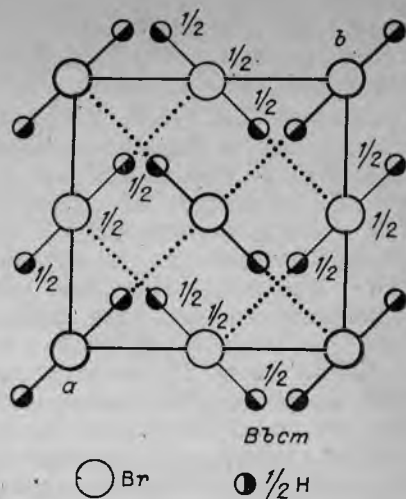


Рис. 7.4. Структура промежуточной фазы бромистого водорода в проекции на плоскость ab .

ные связи локализованы только в лентах, тогда как между собой ленты связаны лишь ван-дер-ваальсовыми силами.

Наиболее важным для макроскопического поведения элемента структуры HCl является полярность цепочек. Их укладка соответствует нецентросимметричной (полярной) пространственной группе $Pb2_1m$, в соответствии с которой цепочки укладываются параллельно (сегнетоэлектрический закон укладки). Структурный механизм переполяризации при данном способе укладки очевиден (см. рис. 7.2). Если один из атомов водорода перейдет в дефектную позицию, соответствующую повороту молекулы на 90° , ближайшая к нему и все последующие молекулы могут совершить 90° -ный флип, переворачивающий полярную ось на 180° . Подобные флип-флоп-процессы в структурах галогеноводородов напоминают хорошо известные спиновые волны в ферромагнетиках. Существование 90° -ных флипов в низкотемпературных фазах галогеноводородов подтвердил метод ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) на ядрах галогенов и ЯМР водорода и дейтерия. На рис. 7.3 представлены типичные температурные зависимости расщеплений спектра ЯМР ^2H . Плавное уменьшение расщеплений с ростом температуры интерпретировано в рамках модели плавного увеличения заселенности состояния, соответствующего перевороту молекулы в плоскости зигзага на 90° и 180° . Подобные повороты при свободном вращении или при равновероятном заселении исходной и 90° -ных ориентаций приводят к двукратному уменьшению расщепления спектра ЯМР ^2H ,

как в случае НІ. Можно вывести формулу, связывающую f -степень заселенности 90° -ной ориентации с измеряемыми на опыте параметрами расщепления Δv_z и $\eta = (\Delta v_y - \Delta v_z) \Delta v_z$:

$$\begin{cases} \Delta v_x = -\Delta v_z^0; \\ \Delta v_y = \Delta v_z^0 (3f - 1); \Delta v_z = \Delta v_z^0 (2 - 3f), \end{cases} \quad (7.5)$$

где Δv_z^0 — расстояние между внешними экстремумами спектра ЯМР ^2H в отсутствие 90° -ного флипа.

Для НСІ заселение 90° -ных дефектных позиций менее заметно в спектрах ЯМР ^2H , чем для НВг и НІ. Более точные данные получены из ЯКР ^{35}Cl , из которых следует, что вблизи фазового перехода в высокотемпературную фазу НСІ величина f достигает значений около 1%. Данный результат еще раз свидетельствует о том, что переход в высокотемпературную фазу не является чистым переходом второго рода в системе дипольных моментов. Скорее следует говорить о структурном фазовом переходе первого рода, сопровождаемом разупорядочением диполей, что находится в полном соответствии с замечаниями, приведенными во введении к данной главе.

Для НВг и НІ степени заселения дефектных 90° -ных ориентаций вблизи фазового перехода оказываются сравнимыми с заселенностями основного состояния. Вероятно, из-за этой особенности для них реализуются промежуточные фазы, разделяющие области устойчивости низко- и высокотемпературных фаз. Структурное исследование промежуточной фазы НВг [254] подтверждает представление о возможности частичной разупорядоченности молекул. Как видно из рис. 7.4, при разупорядоченности лишь по двум позициям, разделенным 180° -ным флипом, структура оказывается центросимметричной параэлектрической.

В заключение отметим, что для НF не получено доказательств ее центросимметричной структуры, а данные ЯМР допускают как антипараллельную неполярную, так и параллельную полярную укладку цепочек $\dots\text{H}-\text{F}\dots\text{H}-\text{F}\dots$. Однако характер водородных связей в данном случае, по-видимому, не допускает 90° -ного флипа и переполяризации, поэтому такая структура могла бы быть лишь пьезоэлектрической, но не сегнетоэлектрической. Большая прочность H-связей фтора является также причиной того, что твердый фтористый водород плавится раньше, чем для него могли бы реализоваться условия перехода в высокотемпературную ротационную фазу.

7.2. ЛЕД И ТВЕРДЫЙ СЕРОВОДОРОД

Группу почти сферических молекул с большими дипольными моментами представляют H_2O , H_2S , H_2Se и H_2Te . Среди них центральное место принадлежит воде.

Для твердой воды (льда) к настоящему времени установлено не менее 10 различных полиморфных модификаций, существую-

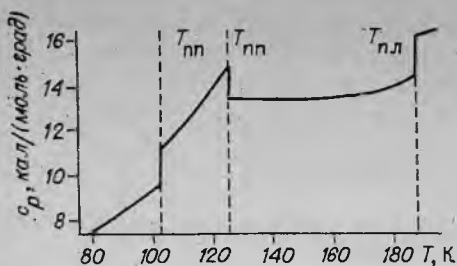


Рис. 7.5. Теплоемкость твердого сероводорода в зависимости от температуры.

щих лишь в области высоких давлений. Их природа связана главным образом с рыхлостью решетки обычного льда и разнообразием способов, которыми могут осуществлять межмолекулярные водородные связи. Ни одно из полиморфных превращений льда не связано с возможностью ротационных состояний молекул воды, как это наблюдалось у галогенидов хлора, брома, иода. На подобное заключение указывает и температурная зависимость ширины спектров льда (см. рис. 5.9). Видно, что только вблизи плавления наблюдается некоторая подвижность молекул, обусловленная диффузией из-за нарастания числа вакансий по Шоттки. Многократные попытки обнаружения сегнетоэлектричества у различных форм льда к успеху не привели [259].

Для H_2S , как и для молекул галогеноводородов, существует электрический дипольный момент, что следует из некоторой степени ионности связи $\text{H}-\text{S}$ и из геометрии молекул: расстояние $\text{S}-\text{H}$ равно 1,323 Å и валентный угол $\text{H}-\text{S}-\text{H}$ равен $92,1^\circ$.

Твердый дигидрид серы, или сероводород, характеризуется тремя структурными модификациями (рис. 7.5) [255, 256]. Высокотемпературная модификация, как и у галогеноводородов и кристаллов благородных газов, является плотнейшей кубической упаковкой (ГЦК) с $a_0 = 5,78 \text{ \AA}$ и устойчива в интервале от 187,6 К ($T_{\text{пл}}$) по 126,2 К ($T_{\text{пп}}$ в промежуточную фазу). Промежуточная фаза (рис. 7.6) также оказалась плотнейшей кубической (ГЦК), но с меньшим значением периода $a_0 = 5,74 \text{ \AA}$. При 103,5 К промежуточная модификация переходит в низкотемпературную, структура которой по данным [258] является тетрагональной и относится к пространственной группе P4_2 ($Z = 4$) с $a_0 = 6,75 \text{ \AA}$ и $c_0 = 4,14 \text{ \AA}$.

Тяжеловодородный дидейтерид серы характеризуется практически такими же свойствами с температурами полиморфных превращений 107,8 и 132,8 К и температурой плавления 197,1 К.

Для твердого сероводорода, судя по его диэлектрической проницаемости (рис. 7.7), две высокотемпературные модификации являются дипольными и параэлектриками. Для промежуточной модификации получены параметры формулы Кюри — Вейсса [245]: $\epsilon_\infty = 3,2$, $C = 800 \text{ K}$, $\Delta = 37 \text{ K}$.

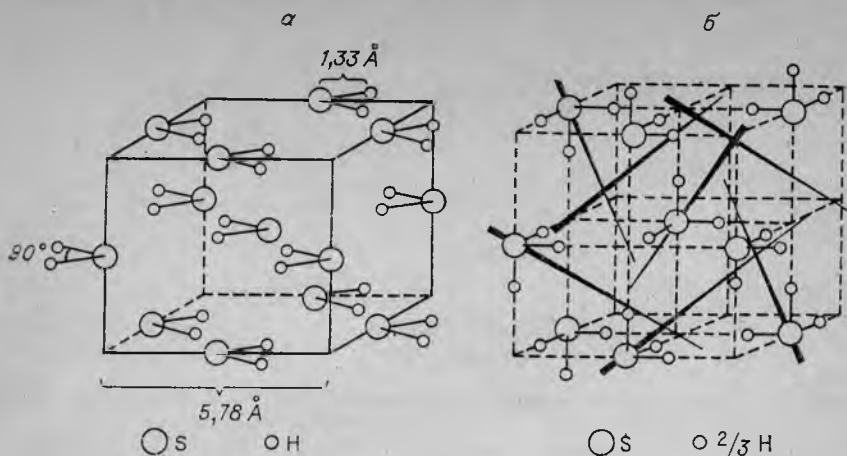


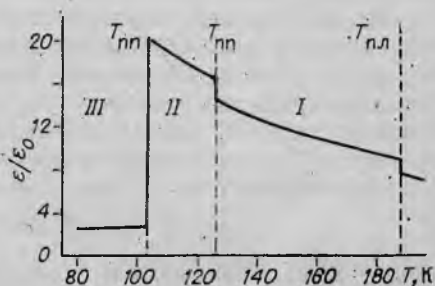
Рис. 7.6. Гипотетическая структура промежуточной фазы сероводорода по данным [147] (а) и уточненная (передняя часть ячейки) на основе ЯМР ^1H и ^2H (б).

Сплошные линии — усредненные по времени направления дипольных моментов.

При переходе в высокотемпературную модификацию H_2S закон Кюри — Вейсса также соблюдается. Отмечено лишь небольшое скачкообразное уменьшение проницаемости за счет некоторого уменьшения ϵ_∞ . Для низкотемпературной модификации предполагалось [257], что она является сегнетоэлектрической, хотя структурный механизм поляризации и реполяризации дипольных молекул остается неясным.

Для H_2S и H_2Se получены все важнейшие характеристики спектров и ЯМР релаксации как на протонах [147, 261], так и на дейтеронах [257] (рис. 7.8). Однако динамическая природа параэлектрических фаз не была выяснена, главным образом из-за ошибок интерпретации. В частности, в [257] при анализе спектров ЯМР ^2H вводится параметр асимметрии $\eta = (\Delta\nu_2 - \nu_1) / (\Delta\nu_2 + \nu_1)$, где $\Delta\nu_1$ и $\Delta\nu_2$ — расстояния между внешними и внутренними экстремумами спектров. На основании такого ошибочного определения для спектра D_2S получено $\eta = 0,30 \pm 0,04$, хотя очевидно, что представленный спектр — типичный пейковский дублет для порошка с $\eta = 0$. Разрешение этого недоразумения поз-

Рис. 7.7. Диэлектрическая проницаемость сероводорода.
I — II — парафазы, III — низкотемпературная фаза.



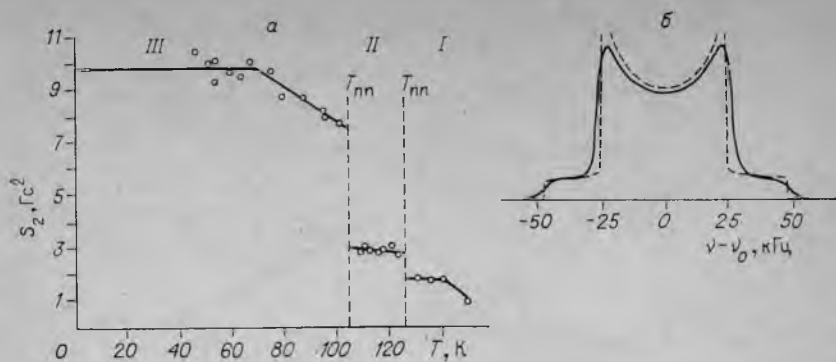


Рис. 7.8. Температурная зависимость спектров ЯМР ^1H сероводорода (а) и спектр ЯМР ^2H промежуточной фазы (б).

Пунктир — расчетный спектр для $\eta=0$.

воляет дать последовательное объяснение природы промежуточной фазы D_2S . Действительно, эта фаза описывается как ГЦК, в которой молекулы расположены в частных позициях с точечной симметрией O_h . Такая точечная симметрия окружения молекул может быть согласована с наблюдаемым спектром ЯМР ^2H лишь при условии, что истинная точечная симметрия позиций молекул в этой фазе понижается до C_{4v} или C_{3v} . Это возможно лишь при условии частично упорядоченного расположения атомов водорода в ГЦК-структуре. Поскольку структура по данным макроскопических измерений диэлектрической проницаемости является параэлектрической, расположение атомов водорода должно быть неполярным. Кроме того, модель структуры должна объяснять величину коэффициента усреднения константы квадрупольной связи ^2H (≈ 3) и второго момента спектра ЯМР ^1H (≈ 4) при переходе из низкотемпературной фазы в промежуточную. Необходимо также, чтобы модель допускала подвижность дипольных моментов, поскольку диэлектрическая постоянная достаточно велика.

Отсюда следует, что неприемлемо такое расположение молекул, при котором их оси второго порядка направлены вдоль осей X , Y , Z структуры (см. рис. 7.6, а), поскольку при таком расположении дипольные моменты оказываются упорядоченными, а диэлектрическая проницаемость окажется малой. Более перспективными представляются модели частичного разупорядочения, когда дипольный момент молекулы прецессирует вокруг пространственных диагоналей куба (осей типа $[111]$). При этом внутримолекулярное диполь-дипольное взаимодействие протонов усреднится в 2 раза (второй момент — в 4 раза), а квадрупольное взаимодействие ядер ^2H усреднится в k раз, где

$$k = (3 \cos^2 \alpha / 2 \cos^2 \beta - 1)^{-1}. \quad (7.6)$$

Здесь α — валентный угол в молекуле D_2S , равный 92° , и β —

угол между биссектрисой молекулы D_2S и направлением [111]. Предполагая, что два атома водорода образуют водородные связи с ближайшими атомами серы, расположенными на смежных гранях, можно вычислить $\beta \approx 19,5^\circ$. Отсюда коэффициент усреднения квадрупольного взаимодействия ядер дейтерия в D_2S при переходе из низкотемпературной фазы в промежуточную составляет $k = 3,4$ раза. Полученное значение согласуется с экспериментальными данными (см. рис. 7.8).

Из анализа следует, что твердый сероводород в промежуточной фазе обладает также разупорядоченной структурой, но совокупность заселяемых атомами водорода позиций отвечает другой пространственной группе — $T^4 - P2_13$. Четыре атома серы в элементарной ячейке занимают частные позиции типа (a) с координатами xxx , причем $x \approx 0$. Атомы водорода размещаются в общих 12-кратных позициях типа (b) с координатами xuz , значения которых можно оценить из имеющихся данных и длины связей H—S.

Таким образом, параэлектрические свойства твердых фаз сероводорода можно связывать с разупорядочением атомов водорода — в высокотемпературной фазе 8 атомов водорода разупорядочены по 48 позициям типа (b) элементарной ячейки пространственной группы $Fm\bar{3}m$. Переход в промежуточную фазу сопровождается частичным упорядочением атомов водорода при сохранении centrosymmetrichности структуры и подвижности дипольных моментов молекул H_2S .

Переход в низкотемпературную фазу твердого сероводорода приводит, в отличие от твердых галогеноводородов, к очень сильному изменению структуры. Низкотемпературная фаза, по данным ЯМР 1H и 2H , характеризуется как жесткая, а наблюдаемая для H_2S вблизи фазового перехода в промежуточную фазу молекулярная подвижность по всем параметрам напоминает соответствующие изменения вблизи температуры плавления льда.

Детальный анализ причин этого сужения в работе [257] сконцентрирован на модели 90° -ного флипа молекул H_2S вокруг биссектрис. Подобный флип, как и в случае сегнетоэлектрических галогеноводородов, может быть основой возникновения движения псевдоспинов в системе и механизма сегнетоэлектрической поляризации твердого сероводорода.

Экспериментального доказательства существования сегнетоэлектрических свойств H_2S пока не получено. Неясной остается ситуация и у льда, для которого получены косвенные признаки существования сегнетоэлектричества [259], и указано, что наблюдавшиеся эффекты могут быть обусловлены другими причинами.

Аналогом такого положения является ситуация с фтористым водородом. Прочность водородных связей кислорода и фтора является главной причиной того, что фтористый водород и лед не способны давать переполяризуемые структурные модифика-

ции. Полиморфизм структуры льда не связан каким-либо образом с вращением молекул, как это имеет место в случае твердого сероводорода.

7.3. РЕОРИЕНТИРУЕМЫЕ ДИПОЛИ ОН- В КУБИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ ГИДРОСОДАЛИТА

Пример дипольной системы кубической сингонии представляет гидросодалит — синтетический кристалл, структурный аналог минерала содалита, $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12} \cdot \text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Структура содалита расшифрована в [262]: пространственная группа $P43n$, $Z = 2$, $a_0 = 8,88$. В отличие от большинства типичных ионных кристаллов в содалите, как и в других каркасных алюмосиликатах, нет анионов в обычном понимании. Вместо изолированных анионов в структуре содалита имеется полимерный алюмокремнекислородный каркас, состав элементарной ячейки которого соответствует формуле $[\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}]^{3-}$. В квадратных скобках не анион, а повторяющийся в полимерной решетке фрагмент, строение которого характерно для всех каркасных алюмосиликатов. Здесь атомы алюминия и кремния располагаются в центрах тетраэдров из четырех атомов кислорода, соединенных в четырехзвенные кольца. Каждое из колец занимает одну из граней кубических ячеек и соединено с такими же звеньями на других гранях куба. В итоге возникает кубооктаэдр — фигура, получаемая срезанием восьми вершин куба. Кубооктаэдры соединяются в структуре содалита общими четырехзвенными кольцами (гранями) с помощью мостиковых связей $\dots\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$. В результате возникает трехмерный каркас, созданный тетраэдрами SiO_4 и AlO_4 . В структуре образуются полости внутри кубооктаэдров. В содалите внутреннее пространство полостей занято комплексами $[\text{Na}_4\text{Cl}]^{3+}$. В гидросодалите вместо этого комплекса размещаются группы $[\text{Na}_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^{3+}$ или $[\text{Na}_4(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]^{3+}$.

Структура гидросодалита была детально исследована методами дифракции нейтронов [263] и ЯМР. Первое нейтронодифракционное исследование [263] привело к ошибочному заключению о том, что внутреннее пространство кубооктаэдров в гидросодалите остается пустым. Последующее ЯМР-исследование и более детальное нейтронодифракционное изучение привели к выводу, что молекулы воды и гидроксильные группы в действительности размещаются внутри полостей кубооктаэдров в пределах кластеров $[\text{Na}_4]^{4+}$. При этом одинаково возможными оказались две модели размещения. В случае, когда в полости размещается лишь три молекулы воды, реализуется нецентросимметричный вариант, в котором четыре иона натрия локализуются в вершинах тетраэдра, а три молекулы воды и гидроксильная группа — в четырех вершинах другого тетраэдра, образующего вместе с ионами натрия координационный полиэдр в форме куба.

В модели, реализующейся в случае вхождения $4\text{H}_2\text{O}$ в полость кубооктаэдра, добавочная ОН-группа размещается в цент-

ре кубооктаэдра в окружении тетраэдра из четырех ионов натрия и другого тетраэдра из четырех H_2O .

В обоих случаях структура оказывается нецентросимметричной. В первом варианте дипольный момент ячейки создают четыре положительных заряда ионов натрия и анион OH^- , расположенный за пределами центра положительных зарядов, во втором — гидроксил размещается точно в центре кубооктаэдра, но центросимметричность структуры нарушается протоном гидроксильной группы, причем дипольный момент ячейки в точности равен дипольному моменту OH -групп.

В структуре гидросодалита центры кубооктаэдров совпадают с позициями ОЦК-решетки. В такой структуре, как и в рассмотренной выше ГЦК-решетке, минимуму энергии будет отвечать параллельная (сегнетоэлектрическая) укладка диполей, причем полярной осью может быть только направление пространственной диагонали. Это следует из невозможности расположения OH -групп или протона OH -групп за пределами пространственных диагоналей. Из-за относительно больших расстояний между диполями трудно ожидать, что точка фазового перехода окажется выше, чем в случае твердого $NaCl$.

Температурные зависимости спектров ЯМР 1H , ^{23}Na и ^{27}Al гидросодалита [264], кривые температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и пироккоэффициента подтверждают нецентросимметричность низкотемпературной фазы. Температурная зависимость спонтанной поляризации и ее гистерезис указывают на то, что низкотемпературная фаза действительно является сегнетоэлектрической.

Однако последний вывод до сих пор остается экспериментально необоснованным. Несмотря на наблюдение доменной структуры, до сих пор не получены петли гистерезиса на гидросодалите. Этот результат может указывать на преимущественно нецентросимметричное размещение гидроксильных групп. В этом случае низкотемпературная фаза не может быть переполяризуемой, так как перемещение отрицательно заряженных OH -групп из-за стерических затруднений оказывается невозможным. При центросимметричном способе размещения реориентация OH -групп не может быть сильно заторможенной. Результаты экспериментального изучения макроскопических свойств гидросодалита могут быть указанием на малое содержание таких конфигураций в реальной структуре, для которых гидроксил размещается в центре. На это же указывают и результаты анализа содержания воды в гидросодалите, из которых следует, что на $4Na^+$ приходится лишь $2,65 H_2O$, что ближе к $3H_2O$.

7.4. РЕОРИЕНТАЦИОННОЕ ДВИЖЕНИЕ ДИПОЛЕЙ В КВАСЦАХ

Другой кубической матрицей, в которую могут внедряться реориентируемые диполи, является структура квасцов. К ним относятся двойные соли с общей формулой $M^+M^{3+}(\text{ЭO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, где M^+ и M^{3+} — одно- и трехвалентные ионы и $\text{Э} = \text{S}, \text{Se}$ или Te . При комнатной температуре все квасцы имеют кубическую симметрию и относятся к одной пространственной группе $R\bar{3}$ [265]. В области отрицательных температур у многих кристаллов этой группы обнаружены фазовые переходы, в том числе сегнето- и антисегнетоэлектрические. Фазовые переходы наблюдаются, как правило, в тех кристаллах, где в качестве одновалентных ионов взяты асимметричные дипольные группы, такие как метиламин, гидразин, мочевины и др. В парафазе эти группы подвижны. Можно предположить, что с изменением характера подвижности и упорядочением этих групп связаны сегнетоэлектрические свойства некоторых квасцов.

Такое заключение может быть сделано на основании рассмотрения структуры квасцов. Одновалентные катионы в этой структуре занимают позиции в вершинах и центрах граней кубических ячеек, что отвечает обычной ГЦК-решетке. Как и в случае других структур с таким же расположением дипольных молекул (HCl , H_2S и т. д.), можно ожидать, что в упорядоченной фазе возникает параллельная (сегнетоэлектрическая) укладка диполей. На рис. 7.9 представлены типичные для квасцов зависимости диэлектрической проницаемости от температуры.

Исследование связи фазовых переходов в сегнетоэлектрических квасцах с подвижностью диполей выполнено в работах [266, 267], в которых исследованы квасцы с молекулярными катионами метиламмония $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+$ (МАСД), гидразиния $[\text{NH}_2\text{NH}_3]^+$ и гидроксилamina $[\text{NH}_3\text{OH}]^+$. В исследовании были использованы данные ЯМР на ядрах алюминия, дейтерия и протонов. В частности, обнаружено, что в точках фазовых переходов квадрупольные расщепления спектров ЯМР алюминия претерпевают резкие

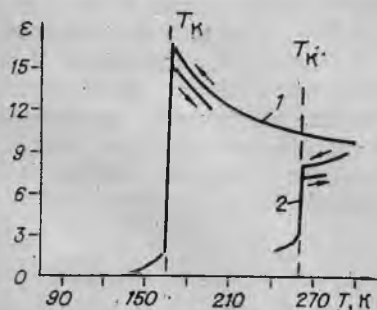
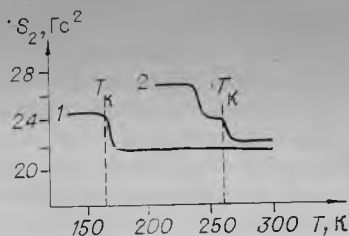


Рис. 7.9. Диэлектрическая проницаемость в гидразиниевом (1) и гидроксиламинном (2) квасцах.



Рис. 7.10. Спектры ЯМР ^1H квасцов.

Рис. 7.11. Температурные зависимости ширины спектров ЯМР метиламмонийного (1) и гидразиниевого (2) квасцов.



скачки, однозначно интерпретировать которые пока затруднительно.

Исследование спектров ЯМР ядер ^1H и ^2H в водородсодержащих и дейтерированных квасцах дает информацию о подвижности одновалентных катионов и ее изменениях в области фазовых переходов, а также о расположении этих групп в элементарной ячейке.

Одновалентные ионы локализуются в центрах симметрии. В том случае, когда одновалентным ионом является группа NH_4^+ , атомы водорода не удается расположить в соответствии с требованиями симметрии. Положение становится еще более затруднительным в случае, когда NH_4^+ замещается на $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+$ или другую подобную ионную группу. В связи с этим был поставлен вопрос о возможном разупорядочении сложных одновалентных ионов. Разупорядочение действительно было обнаружено при исследовании структуры аммонийных квасцов [266].

Спектр поликристаллического метиламмонийного квасца $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре представлен на рис. 7.10. В спектре хорошо выделены широкий дублет от протонов молекул воды и центральный пик протонов группы CH_3NH_3 . Форма этого спектра остается неизменной при понижении температуры до точки Кюри. В области фазового перехода центральный пик скачком увеличивает свою полуширину и уменьшает амплитуду в 1,5 раза (рис. 7.11).

Для неподвижных групп CH_3 и NH_3 (расстояние Н—Н близко к 1,7 Å) можно ожидать полуширины, равной примерно 10 Гс, экспериментальное значение в сегнетоэлектрической фазе составляет 5 Гс и в парафазе — 3,5 Гс. Это означает, что в сегнетофазе ионы CH_3NH_3 быстро реориентируются вокруг своих осей третьего порядка, а в парафазе направления осей реориентации дополнительно совершают некоторое движение.

Анализ спектров ЯМР ^1H монокристалла МАСД показывает, что в парафазе движение ионов NH_3CH_3 представляет собой комбинацию реориентации этого иона вокруг оси C_3 с прецессией этой оси вокруг направлений [111]. Угол прецессии, рассчитанный из величины уширения спектра ЯМР группы CH_3NH_3 , равен $\sim 30^\circ$. При переходе через точку Кюри прецессионное движение прекращается, остается лишь реориентация, при этом ионы по-прежнему ориентированы под углом $\sim 30^\circ$ к [111].

Полученные результаты находятся в отличном согласии с данными рентгено- и нейтронодифракционного изучения [268]. Было показано, что четыре иона CH_3NH_2 в кубической элементарной ячейке метиламмонийного квасца занимают 12-кратные позиции в парафазе (положения N и C не дифференцированы). Осталось невыясненным, является ли распределение четырех групп CH_3NH_2 по 12 положениям статическим или динамическим. Из данных ЯМР следует, что распределение является динамическим. Каждый из четырех ионов CH_3NH_2 расположен вблизи одной из четырех пространственных диагоналей кубической элементарной ячейки. Оси симметрии ионов не параллельны пространственным диагоналям, являющимся осями третьего порядка. Поскольку симметрия кристалла кубическая, вблизи каждой из четырех пространственных диагоналей куба имеется по три эквивалентных направления оси симметрии иона CH_3NH_2 , в которых эта ось ориентирована под одним и тем же углом к пространственной диагонали (из данных ЯМР этот угол равен $\sim 30^\circ$). В парафазе ось C_3 каждого иона поочередно занимает три доступных для нее положения вокруг пространственных диагоналей. При этом симметрия кристалла остается кубической, а центральная линия ЯМР имеет уменьшенную ширину. В сегнетофазе из каждых трех возможных положений реализуется только одно, что нарушает кубическую симметрию и уширяет линию ЯМР.

Процесс торможения одновалентных ионов в гидразиновых и гидросиламиновых квасцах при фазовых переходах хорошо регистрируется по изменению второго момента спектров ПМР поликристаллических образцов. Следует различать два вклада в спектр: первый — от молекул воды, которые жестко закреплены в решетке и дают широкую линию ($\delta B = 13$ Гс), и второй — от протонов реориентирующихся групп гидразина и гидросиламина, дающих узкую линию ($\delta B = 3,5$ Гс) (рис. 7.12). При исследовании температурной зависимости формы спектров обнаружено уширение узкой компоненты в области фазовых переходов, что приводит к возрастанию второго момента; например, в гидразиновых квасцах S_2 изменяется от $24,7 \pm 0,15$ до $27,7 \pm 0,15$ Гс².

Детали механизма фазовых переходов здесь очень похожи между собой и напоминают переход в метиламмонийном квасце. Их особенностью является то, что ниже перехода также прекращается прецессия ионов CH_3NH_2 вокруг осей [111], но остается реориентация групп CH_3 и NH_2 вокруг связей C—N. В то же время в гидразиновых и гидросиламиновых квасцах теряются оба вида подвижности, о чем свидетельствуют скачки вторых моментов.

Наличие разупорядоченности одновалентных ионов можно обнаружить из исследования дейтеронного резонанса групп ND_2 или ND_3 . С этой целью было проведено также исследование спектров ЯМР ядер ^2H групп ND_3 на монокристаллах дейтери-

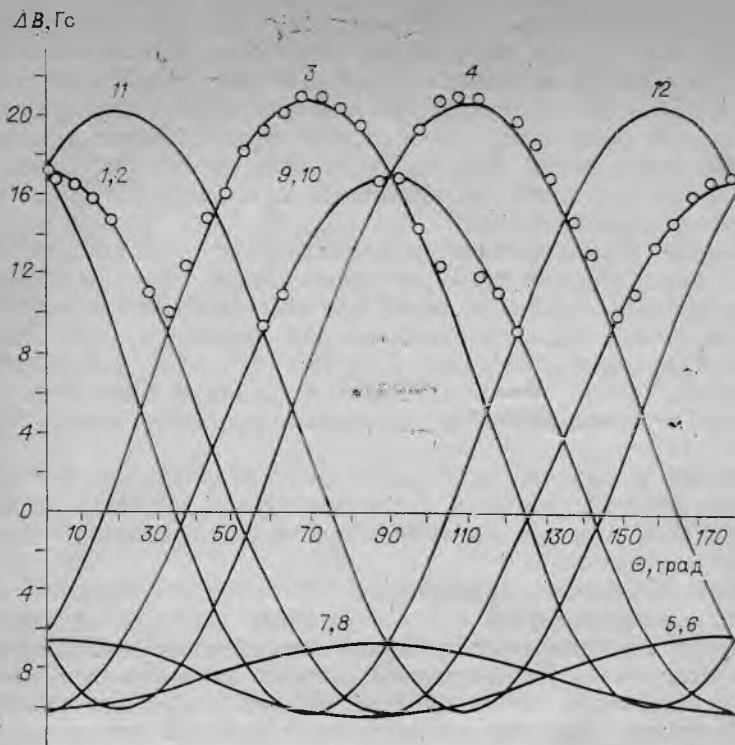


Рис. 7.12. Угловая зависимость спектров ЯМР квасцов.
1—12 — номера дублетов.

рованных гидразиновых квасцов $(\text{ND}_2\text{ND}_3)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Спектр дейтеронного резонанса представляет суперпозицию сигналов от молекул D_2O дейтеронов групп ND_2 и ND_3 . Поскольку группы ND_3 подвижны при комнатной температуре, то относящиеся к ним компоненты в спектре легко выделить по интенсивности. Эти группы дают в спектре две интенсивные узкие линии. Для жестких групп ND_2 спектр должен состоять из шести линий. Наличие двух линий является результатом реориентации иона. Из угловых зависимостей расщепления спектров определены тензор квадрупольного взаимодействия ядер ^2H и его ориентация. Оказалось, что в элементарной ячейке имеются четыре тензора, оси которых направлены вдоль пространственных диагоналей ячейки. Для реориентирующейся группы ND_3 главная ось тензора направлена вдоль оси реориентации, в данном случае связи $\text{N}-\text{N}$ в ионе гидразина. Таким образом, из данных ЯМР следует, что в элементарной ячейке содержатся четыре магнитонезквивалентных иона гидразина с ориентацией связей $\text{N}-\text{N}$ вдоль пространственных диагоналей. Этот вывод противоречит структурным данным, поскольку в таком случае не будет соблюдаться центр симметрии. Противоречие легко разрешить, если ввести

модель динамического разупорядочения одновалентных ионов. Согласно этой модели каждый ион гидразина расположен вблизи одной из пространственных диагоналей под некоторым углом к ней и занимает поочередно три эквивалентных положения равновесия, при этом связи N—N прецессируют вокруг пространственных диагоналей. Для такой модели тензор на ядрах ^2H будет направлен вдоль оси прецессии, т. е. вдоль [111], что согласуется с экспериментом.

Наличие динамического разупорядочения сложных молекулярных ионов следует также из рассмотрения величины константы квадрупольной связи, которая при комнатной температуре составляет 24 ± 1 кГц. Известно, что для жестких групп ND_3 величина константы составляет [32] 150—180 кГц, для реориентирующихся равна 50—70 кГц. Малая величина константы, равная 24 кГц, подтверждает существование прецессии связей N—N вокруг [111].

Переход в низкотемпературную фазу сопровождается торможением групп гидразина, и в спектре трудно выделить сигналы от ионов ND_3 , так как по интенсивности они сравнимы с сигналами от молекул D_2O .

Таким образом, из проведенных детальных исследований следует однозначный вывод о связи фазовых переходов в квасцах с процессами упорядочения диполей однозарядных молекулярных ионов. Этот вывод подтверждают низкие значения температур фазовых переходов (из-за малости энергии дипольного упорядочения), малая величина изотопического эффекта и характерная температурная зависимость диэлектрической проницаемости парафаз.

7.5. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ РЕОРИЕНТИРУЕМЫХ ДИПОЛЕЙ МОЛЕКУЛ H_2O В ДВУМЕРНОЙ РЕШЕТКЕ

В исторически первом из сегнетоэлектриков, которым оказалось соединение $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (сегнетова соль), присутствует кристаллизационная вода. В первой же среди теорий сегнетоэлектричества возникновение спонтанной поляризации связывалось с возможным вращением и упорядочением дипольных моментов H_2O [3]. Однако существовавшие методы исследования не позволяли установить наличие соответствующей молекулярной подвижности как в параэлектрическом состоянии, так и в сегнетофазе. Последовавшие открытия и исследования других сегнетоэлектриков, подобных кислым фосфатам, перовскитам и др., показали, что в большинстве случаев возникновение спонтанной поляризации сопровождается изменением положений всех атомов в структуре и в общем случае никак не связано с наличием постоянных по величине молекулярных диполей.

Тем не менее среди сегнетоэлектриков выделяется немногочисленная группа веществ с постоянными дипольными момента-

ми, упорядочение которых может вести к спонтанной электрической поляризации. К их числу должно быть отнесено семейство желтой кровяной соли (ЖКС). В него входят сама ЖКС или ферроцианид калия (ФЦК) $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ ($T_K = -24,5^\circ C$), изоморфные соли марганца ($T_K = -40^\circ C$), рутения ($T_K = -14^\circ C$) (РЦК) и осмия ($T_K = -2^\circ C$), подвижность молекул воды в которых вытекает из результатов изучения этих соединений методами ЯМР в широком интервале температур [270, 271].

Основное препятствие, встретившееся в процессе исследования, — это очень высокая склонность кристаллов ФЦК к двойникованию (политипии). Спектры ЯМР двойникованных образцов представляли собой сумму спектров отдельных монокристаллов, в результате чего интерпретация результатов структурных исследований была неоднозначной [66]. При этом идентификация двойникованных образцов обычными оптическими поляризационными методами невозможна, поскольку однородные (недвойникованные) области зачастую имеют толщину 100 Å и набор столь тонких пластинок в кристалле в поляризованном свете выглядит как совершенный тетрагональный кристалл. Рентгеновскими методами для исследования двойникования применяемых в ЯМР массивных блоков воспользоваться очень трудно.

Разработана методика выявления двойникованных кристаллов на основе их спектров ЯМР. Как известно (см. гл. 3), при наличии молекулярной диффузии спектр ЯМР всегда представлен единственным узким дублетом. Поэтому для двойникованных кристаллов он должен быть представлен суммой дублетов, соответствующих отдельным однородным областям.

Были изучены спектры ЯМР монокристаллов ФЦК и РЦК при комнатной температуре (когда частота диффузии молекул воды велика). Для РЦК спектры представлены дублетами и квадруплетами (с различным отношением интенсивностей компонент) (рис. 7.13). Удалось выделить образцы РЦК, спектры которых представлены единственным дублетом.

Исследование недвойникованных образцов показало, что в структуре РЦК имеется всего три различных направления $p-p$ -векторов, один из которых (C) ориентирован вдоль оси 001, а два других (B и A) лежат в плоскости, нормаль к которой образует с осью 001 угол $26,5^\circ$ в плоскости базиса. Угол наклона этих векторов к плоскости базиса близок к $\pm 45^\circ$.

Сравнение полученных данных с результатами определения структуры ФЦК и РЦК [271] позволяет однозначно приписать (рис. 7.14) протон-протонные векторы (B) и (A) молекулам $H_2O II$, расположенным в восьмикратных позициях $8f$ в центрах тетраэдров из двух атомов K и двух N . Вектор (C) может быть однозначно отнесен к молекулам $H_2O I$, расположенным в четырехкратных позициях $4(e)$. Эти молекулы расположены в центрах квадратов из четырех молекул $H_2O II$. Поскольку $p-p$ -векторы этих молекул ориентированы только вдоль оси 001, молеку-

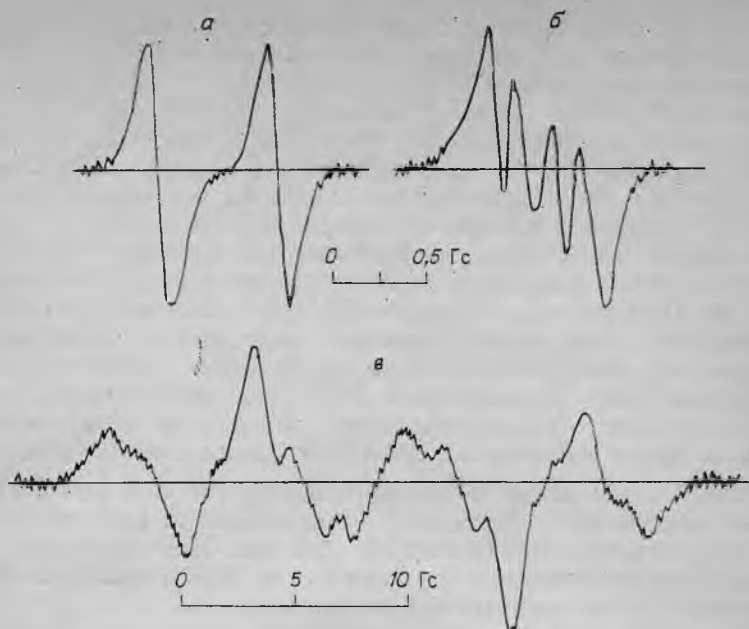


Рис. 7.13. Спектры ЯМР протонов монокристаллов РЦК.
a — недвойникового ($T=20^{\circ}\text{C}$), *б* — двойникового, *в* — при -110°C
 (внешнее поле параллельно 001).

ла $\text{H}_2\text{O I}$ может занимать одно из двух эквивалентных положений равновесия (показанных на рис. 7.14 сплошными линиями и пунктиром). Из межмолекулярного уширения компонент дублета (см. рис. 7.13) найдено, что при -120°C все молекулы H_2O поляризованы в одном из двух возможных состояний, так что протоны соседних молекул воды сближены, что приводит к расщеплению компонент дублета.

Для молекул $\text{H}_2\text{O II}$ возможно только единственное строго фиксированное положение равновесия, определяемое соседними ионами. Поэтому сегнетоэлектрическое поведение РЦК можно связать исключительно с решеткой реориентируемых диполей молекул $\text{H}_2\text{O I}$, обладающими двумя возможными состояниями поляризации. Поскольку дипольные моменты этих молекул лежат в плоскостях (001), а базисные плоскости (010) являются плоскостями симметрии кристалла, суммарная поляризация может лежать только вдоль их пересечения, т. е. вдоль направления [100], совпадающего с опытным для однородных образцов РЦК. Следует отметить, что для двойникованных кристаллов максимум восприимчивости наблюдается в направлении [101]. Оценочные расчеты величины поляризации дают согласие с опытными значениями.

Попытки установить конфигурацию дипольных моментов путем расшифровки спектров ЯМР предпринимались неоднократно

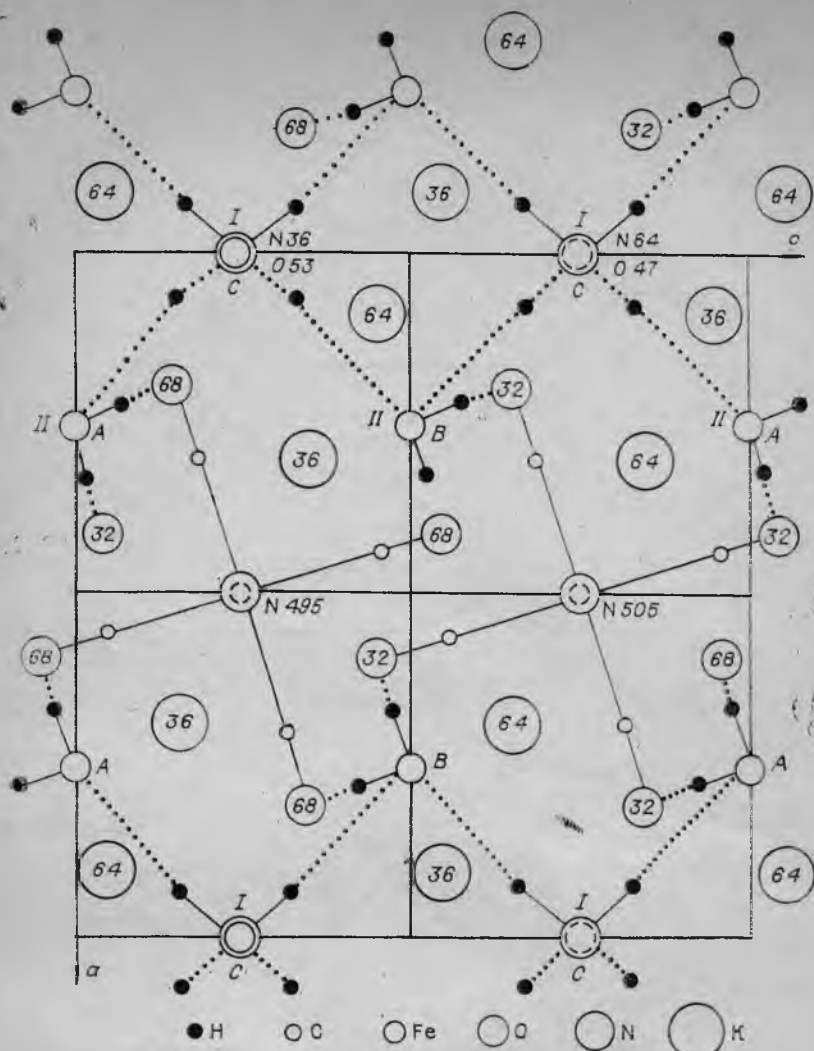


Рис. 7.14. Проекция структуры ферроцианида калия на плоскость (010). Показаны положения протонов и конфигурация дипольных моментов молекул воды, найденные из данных ЯМР. Цифры — высота атомов над плоскостью (010).

[66], однако отсутствие надежной методики выявления однородных кристаллов не позволило найти правильное расположение молекул воды из анализа двойникованных образцов. Справедливость предложенной на основе ЯМР расшифровки протонной структуры подтверждают результаты прямого усреднения спектров, полученных при -120°C . Они дают угловые зависимости, полностью согласующиеся с опытом при 20°C (рис. 7.15). Другие модели [66] не дают подобного согласия. В них расположение

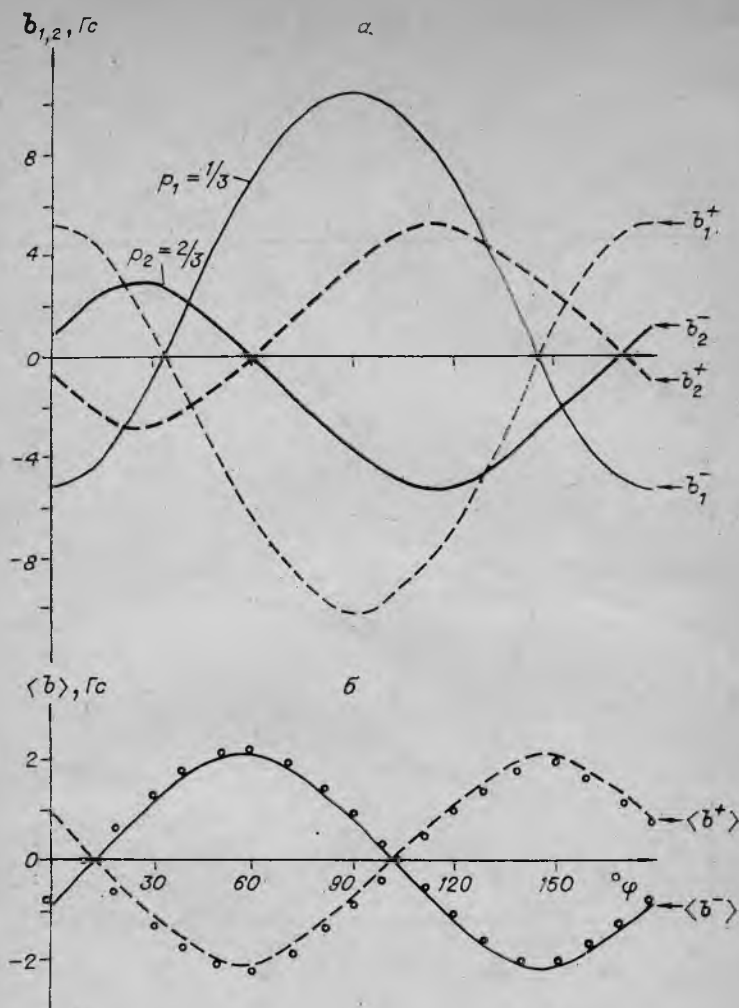


Рис. 7.15. Угловая зависимость положений компонент в спектре ЯМР протонов монокристалла РЦК при вращении вокруг оси 010 при $T = -120^\circ\text{C}$ (а) и 20°C (б).

Сплошная и штриховая линии относятся к двум знакам локального поля в формуле (2.37). Точки — эксперимент.

молекул воды не согласовано с ближайшим окружением или противоречит ему (в отношении водородных связей и связей с катионами).

Описанная модель [271] расположения и динамики молекул воды в РЦК и его аналогах свободна от этих недостатков. Для полного построения модели сегнетоэлектрического поведения РЦК и ФЦК необходимо детальное рассмотрение взаимодействий молекул H_2O I друг с другом и с остальной структурой кристалла.

В частности, очевидно, что это взаимодействие включает электростатические дипольные силы взаимодействия молекул $\text{H}_2\text{O I}$ друг с другом (с учетом поляризуемости остальных элементов структуры), а также водородные связи молекул $\text{H}_2\text{O I}$ с молекулами $\text{H}_2\text{O II}$. Возможны только две ориентации диполей H_2O , т. е. переход в сегнетофазу также должен рассматриваться в качестве перехода порядок — беспорядок.

7.6. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ С ТРИГГЕРНЫМ МЕХАНИЗМОМ ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИИ

В некоторых сегнетоэлектриках переполаризованный дипольный момент перпендикулярен реальному направлению спонтанной поляризации. Принято считать, что реориентирующаяся молекула в этом случае играет роль переключателя (триггера), поляризующего каркас.

Было показано для сегнетоэлектрического колеманита [272], что роль триггера играют молекулы воды.

Сегнетоэлектрические свойства колеманита $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ обнаружены в [273]. Выше точки Кюри (-6°C) кристалл моноклинный с пространственной группой $P2_1/a$, в сегнетоэлектрической фазе пространственная группа $P2_1$. Ось b является полярной. Методом рентгеноструктурного анализа определено положение тяжелых атомов и приближенно определено положение протонов молекул воды и гидроксильных групп. Водородные связи молекул воды раздвоенные, и существует два их возможных положения. С упорядоченным расположением молекул в этих позициях связывается возникновение спонтанной поляризации.

Изучение спектров ЯМР ^{11}B в колеманите [274] показало, что в сегнетоэлектрическом переходе существенно участвует и борокислородный каркас. Определено [275] положение протонов в колеманите методом дифракции нейтронов и заключено, что дипольные моменты молекул воды лежат в плоскости, перпендикулярной сегнетоэлектрическому направлению, и поэтому не дают реального вклада в спонтанную поляризацию. Возникновение сегнетоэлектрических свойств объяснено поляризацией молекулами H_2O борокислородного каркаса. Таким образом, молекулы воды в данном случае могут играть роль триггера.

Для более детального выяснения роли воды были изучены спектры ЯМР ^1H монокристаллов в интервале температур от -110°C до 110°C (рис. 7.16).

Из анализа угловых зависимостей дублетных расщеплений при вращениях монокристаллов вокруг осей [001] и [010] при температурах ниже точки Кюри найдено четыре различных направления $p-p$ -векторов, для которых межпротонное расстояние $r = 1,6 \text{ \AA}$. Ориентация $p-p$ -векторов задается углами $\Theta = (\pm 7 \pm 1)^\circ$, $\varphi = (17 \pm 1)^\circ$, $\Theta = (\pm 17 \pm 1)^\circ$, $\varphi = (72 \pm 1)^\circ$. Здесь Θ — угол между $p-p$ -вектором и плоскостью (010) и φ — угол между проекцией $p-p$ -вектора на плоскость (010) и направлением [100].

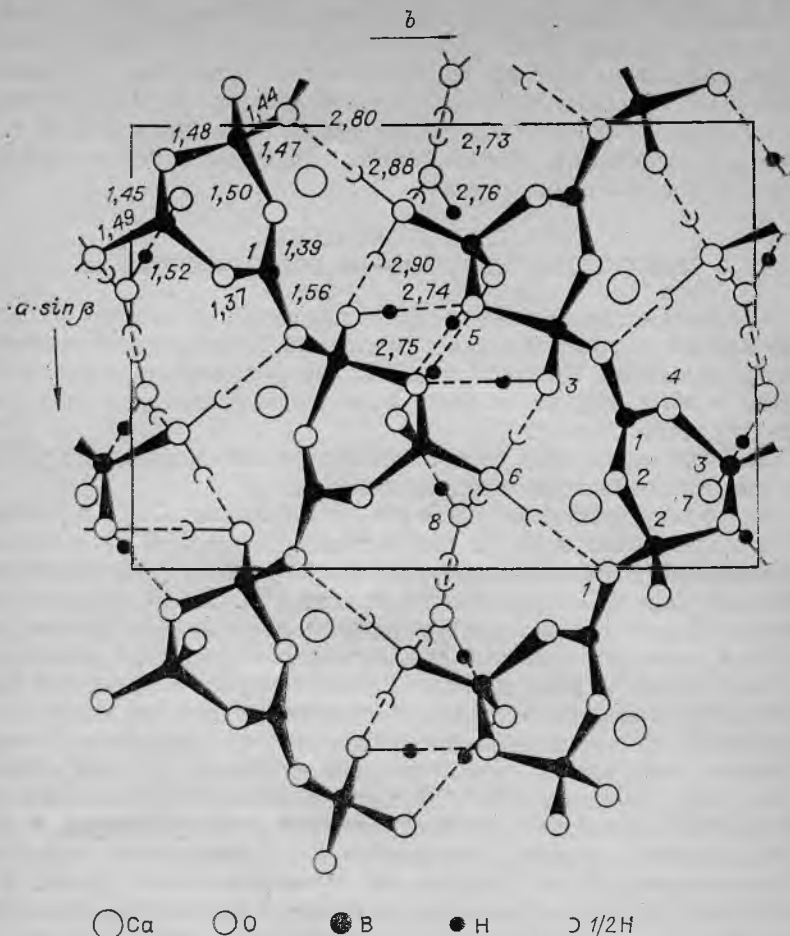


Рис. 7.16. Проекция структуры колеманита на плоскость ab .

Половинные кружки указывают два возможных положения протонов при переполаризационных движениях молекул воды. Цифры — межтомные расстояния.

Для определения положения протонов на основании этих данных необходимы дополнительные сведения (например, об ориентации дипольного момента молекул H_2O). Полученные направления p - p -векторов и межпротонные расстояния слегка расходятся с рассчитанными на основе данных нейтронной дифракции и рентгеноструктурного анализа (рис. 7.17).

Для исследования движений молекул воды была изучена температурная зависимость максимальной величины дублетного расщепления в колеманите (рис. 7.18). При повышении температуры выше $-80^\circ C$ максимальная величина дублетного расщепления начинает уменьшаться для каждого из четырех направлений

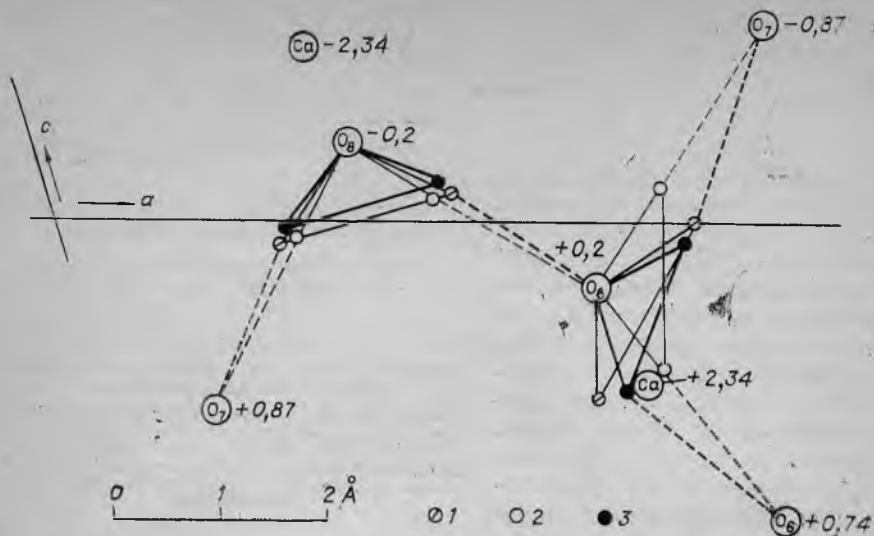


Рис. 7.17. Положения протонов, полученные из данных нейтронной дифракции (1), рентгеноструктурного анализа (2) и ПМР (3).

Цифры — высота атомов над плоскостью чертежа.

p — p -вектора. В районе точки Кюри это уменьшение особенно резкое. Выше точки Кюри спектры практически не меняются при нагревании кристалла до 110°C . Ширина центральной компоненты во всем интервале температуры практически не меняется, что указывает на отсутствие заметного изменения подвижности протонов гидроксильных групп при сегнетоэлектрическом фазовом переходе.

Изучение температурной зависимости дублетных расщеплений спектров ЯМР ^1H колеманита при различных ориентациях кристалла в магнитном поле показало, что наиболее сильные изменения дублетного расщепления наблюдаются, когда направление внешнего поля совпадает с направлением одного из четырех p — p -векторов. В то же время форма и ширина линии и дублетные расщепления для некоторых ориентаций не изменяются во всем интервале изменения температур (рис. 7.19). Этим ориентациям соответствует направление внешнего поля вдоль биссектрисы угла между направлениями p — p -векторов соседних молекул воды. Полученные результаты находятся в соответствии с известными данными о наличии у протонов молекул H_2O и, следовательно, у p — p -векторов молекул воды в колеманите двух равновероятных положений, разделенных небольшим энергетическим барьером. Переходы протонов между этими положениями эквивалентны колебаниям p — p -векторов. Величина дублетного расщепления определяется средним значением локальных полей в двух положениях, при направлении B_0 вдоль биссектрисы угла между двумя возможными направлениями p — p -векторов среднее

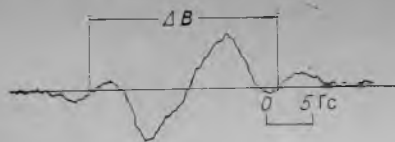


Рис. 7.18. Спектр ПМР монокристалла колеманита при -120°C .

значение $\langle b \rangle$ не меняется с появлением колебаний, поскольку не изменяется угол наклона $p-p$ -вектора к V_0 .

Из того факта, что изменение спектров резко прекращается в точке Кюри, можно заключить, что при T_K исчезает барьер, разделяющий два положения молекул воды и колебания молекул в параэлектрической области становятся практически свободными. Это означает, что разупорядочение диполей молекул воды при переходе через точку Кюри носит динамический характер.

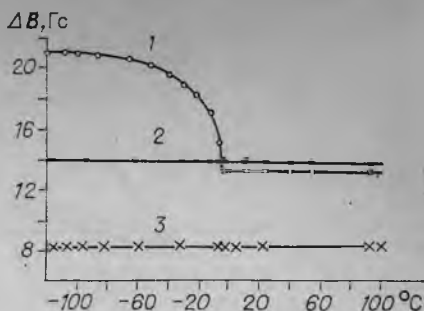


Рис. 7.19. Температурная зависимость максимального дублетного расщепления в спектрах колеманита.

1 — по одному из возможных направлений $p-p$ -векторов молекул воды; 2 — вдоль биссектрисы угла между двумя возможными направлениями; 3 — температурная зависимость полуширины центральной компоненты спектров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Перечислим основные результаты, полученные при изучении внутренней подвижности в твердом теле.

1. Фазовые переходы из низко- в высокотемпературные модификации сопровождаются скачками корреляционной частоты реориентации молекул и молекулярных ионов в пределах от 10^6 — 10^9 Гц ниже $T_{пл}$ до 10^8 — 10^{11} Гц выше $T_{пл}$.

Такие относительно низкие частоты вращения позволяют утверждать, что, как правило, вращение молекул и молекулярных ионов не является причиной фазового перехода, а концентрация вращающихся молекул в кристалле мала для того, чтобы существенно влиять на физические и термические свойства. Исключение может представлять твердый метан, для которого возможна реализация перколяционного механизма фазового перехода по вращению части молекул.

2. В высокотемпературных фазах кристаллов, как правило, имеет место диффузия молекул и ионов, однако частоты диффузионных движений на один-два порядка ниже частот реориентации. Отсюда следует, что диффузионное движение также дает весьма малый вклад в термическое поведение высокотемпературных фаз кристаллов.

3. Характер твердотельных переходов (полиморфных превращений) не зависит от структуры низкотемпературной и высокотемпературной фаз и от строения молекул (октаэдрических, тетраэдрических, гантелевидных, дипольных и др.). Существенную роль играет лишь величина анизотропии статического потенциала, а именно: фазовый переход не имеет места и пластическая фаза не реализуется (например, UF_6 , NH_3 , H_2O , NF), если анизотропия потенциала велика.

Последнее может означать, что, вероятно, существует некоторый критерий полиморфного фазового перехода, тесно связанный с молекулярным механизмом разупорядочения. Примером может быть критерий стохастичности [276, 277]: если $\delta\omega$ — ширина и Δ — расстояние между резонансами либрационных колебаний, то либрационное движение перестает быть регулярным при условии $\Delta\omega/\Delta > 1$. Этот критерий позволяет оценить, при каких условиях регулярное либрационное движение молекул в кристалле может под влиянием внешних толчков, описываемых флуктуирующей

частью потенциала типа (1.12), превратиться в полностью неупорядоченное хаотическое (стохастическое) движение.

При такой постановке становится более ясным происхождение твердотельных фазовых переходов в одних случаях (например, H_2S и HCl) и их отсутствие в других (лед, HF , NH_3 и др.). В более общем плане проблема фазовых переходов в молекулярных кристаллах и кристаллах с молекулярными ионами становится частью фундаментальной задачи о взаимодействии трансляционных и либрационных колебаний. При этом остается неясным, какую роль могут играть существенное различие колебательных спектров ионных и молекулярных кристаллов и преимущественно близкой действующий характер межмолекулярного потенциала при возникновении сверхпластичности.

Подтверждением концепции о возможности стохастизации либрационного движения при фазовых переходах в молекулярных кристаллах могут быть данные изучения низкоразмерных систем из молекул воды в цеолитах (гл. 3) и в некоторых сегнетоэлектриках (гл. 7). Из-за влияния жесткого каркаса (подложки) условия критерия стохастичности могут быть заведомо выполнены. Для десмина, гейландида, желтой кровяной соли и им подобных кристаллов, содержащих водные цепочки и слои с относительно более слабым, чем у льда, межмолекулярным взаимодействием уже при температурах в интервале $-70 \div 24^\circ C$ имеют место фазовые переходы, сопровождаемые только разупорядочением атомов водорода, но не затрагивающие координат остальных атомов в структуре. Здесь в анизотропных матрицах стохастическое движение атомов водорода молекул воды проявляется в так называемых «избыточных колебаниях» (см. 3.7) — либрациях аномально большой амплитуды, слабо зависящей от температуры. Изучение подобных практически важных систем не может быть целиком выполнено одним методом, поэтому в настоящее время прикладываются усилия для постановки комплексных исследований, включающих нейтрондифракционные и спектральные методы, неупругое рассеяние нейтронов.

Приложение 1

УСРЕДНЕНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ДИПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ПОМОЩЬЮ ТЕОРЕМЫ СЛОЖЕНИЯ ПОЛИНОМОВ ЛЕЖАНДРА

Выражение (3.25) представляет в общем виде взаимосвязь усредненного значения ЛМП со структурными параметрами p_i , r_i и Θ_i . Направление магнитного поля \mathbf{B}_0 зададим сферическими координатами Θ и φ , направление p — p -вектора в i -м положении — углами γ_i и φ_i . Угол между направлениями p — p -вектора \mathbf{B} определяется формулой (3.26).

Для выполнения усреднения (3.25) воспользуемся теоремой сложения полиномов Лежандра [74]:

$$\begin{aligned} (3 \cos^2 \Theta_i - 1) &= 2P_2(\cos \Theta_i) = 2P_2(\cos \gamma) P_2(\cos \gamma_i) + \\ &+ \frac{4}{3!} P_2^1(\cos \gamma) P_2^1(\cos \gamma_i) \cos(\varphi - \varphi_i) + \\ &+ \frac{1}{3!} P_2^2(\cos \gamma) P_2^2(\cos \gamma_i) \cos(\varphi - \varphi_i). \end{aligned} \quad (\text{П.1})$$

Подставляя в уравнение (3.26), получим

$$\begin{aligned} \langle b \rangle &= \pm (3/2) \cdot \mu r^{-3} \sum_{i=1}^m p_i (3 \cos^2 \Theta_i - 1) = 3A_1 \cos^2 \gamma + \\ &+ A_2 \sin^2 \gamma \cos^2 \varphi - A_2 \sin^2 \gamma \sin^2 \varphi + 2B_1 \sin^2 \gamma \cos \varphi \sin \varphi + \\ &+ 2B_2 \sin \gamma \cos \gamma \sin \varphi + 2B_3 \sin \gamma \cos \varphi + A_1, \end{aligned} \quad (\text{П.2})$$

где

$$\begin{aligned} A_1 &= \pm (3/2) \cdot \mu r^{-3} \sum_{i=1}^m p_i P_2(\cos \gamma_i); \\ A_2 &= \pm (3/2) \cdot \mu r^{-3} \sum_{i=1}^m p_i P_2^2(\cos \gamma_i) \cos 2\varphi_i; \\ B_1 &= \pm (3/2) \cdot \mu r^{-3} \sum_{i=1}^m p_i P_2^2(\cos \gamma_i) \sin 2\varphi_i; \\ B_2 &= \pm (3/2) \cdot \mu r^{-3} \sum_{i=1}^m p_i P_2^1(\cos \gamma_i) \sin \varphi_i; \\ B_3 &= \pm (3/2) \cdot \mu r^{-3} \sum_{i=1}^m p_i P_2^1(\cos \gamma_i) \cos \varphi_i. \end{aligned} \quad (\text{П.3})$$

Таким образом, как видно из выражения (П.2), для определения $\langle b \rangle$ достаточно рассчитать пять констант (П.3) путем прямого суммирования с использованием известных p_i , γ_i и φ_i . Однако выражение (П.3) может быть еще упрощено. Зависимость $\langle b \rangle$ от углов Θ и φ имеет такой же вид, как угловая зависимость радиуса-вектора поверхности второго порядка. Вращением системы координат можно привести выражение для $\langle b \rangle$ к нормальному виду. Новые коэффициенты в этом случае будут удовлетворять секулярному уравнению

$$\begin{vmatrix} A_2 - \lambda & B_1 & B_2 \\ B_1 & A_2 - \lambda & B_3 \\ B_2 & B_3 & A_1 - \lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{П.4})$$

Пусть корни этого уравнения равны A'_1 и A'_2 . Тогда усредненное ЛМП в новой системе координат будет представлено в виде

$$\langle b \rangle = A'_1 (3 \cos^2 \Theta - 1) + A'_2 \sin^2 \Theta \cos 2\varphi. \quad (\text{П.5})$$

Эта формула представляет угловую зависимость $\langle b(\Theta, \varphi) \rangle$ в самом общем виде. Она была получена нами на основании представления ЛМП с помощью тензора диполь-дипольного взаимодействия (2.34) [69], но приведенный здесь вывод вполне эквивалентен выводу [68]. Подчеркнем еще раз, что полученный результат не зависит от природы ЛМП, для перехода к другим типам ЛМП необходимо в формулах (П.3) лишь заменить коэффициент $\pm 3/2\mu r^{-3}$.

Как видно, если направления главных осей эллипсоида известны из других данных (например, симметрии), для определения $\langle b \rangle$ достаточно рассчитать лишь две константы A'_1 и A'_2 по соответствующим формулам (П.5), имея в виду, что теперь углы γ_i и φ_i относятся к нормальной системе координат, т. е.

$$\begin{aligned} A'_1 &= \pm (3/2) \cdot \mu r^{-3} \sum_{i=1}^m p_i P_2(\cos \gamma'_i), \\ A'_2 &= \pm (3/2) \cdot \mu r^{-3} \sum_{i=1}^m p_i P_2^2(\cos \gamma'_i) \cos 2\varphi'_i. \end{aligned} \quad (\text{П.6})$$

Из общих соображений ориентация осей симметрии эллипсоида ЛМП должна совпадать с ориентацией осей симметрии направлений p — p -векторов. Эти направления не связаны с симметрией кристалла, однако, если кристалл обладает осями симметрии второго порядка или плоскостями симметрии, как правило, оси и плоскости симметрии эллипсоида (П.5) должны совпадать с ними.

Рассмотрим частный случай реориентации молекул вокруг оси второго порядка [59]. В этом случае $m = 2$, $p_1 = p_2 = 1/2$, угол $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$ и отсчитывается от направления оси второго порядка молекул, а углы φ_1 и φ_2 равны 0 и 180° соответственно. Под-

ставляя в (П.5), имеем

$$\pm \langle b \rangle = (3/4) \cdot \mu r^{-3} (3 \cos^2 \gamma' - 1) (3 \cos^2 \gamma - 1) + (9/4) \mu r^{-3} \sin^2 \gamma' \sin^2 \gamma \cos 2\varphi. \quad (\text{П.7})$$

Составляющие $\langle b \rangle$ вдоль главных осей равны:

$$\begin{aligned} \langle b_x (\gamma = \pi/2; \varphi = \pi/2) \rangle &= \pm (3/2) \cdot \mu r^{-3}, \\ \langle b_y (\gamma = \pi/2; \varphi = 0) \rangle &= \pm (3/4) \cdot \mu r^{-3} (1 - 3 \cos 2\gamma'), \\ \langle b_z (\gamma = 0) \rangle &= \pm (3/4) \cdot \mu r^{-3} (1 + 3 \cos 2\gamma'). \end{aligned} \quad (\text{П.8})$$

Если направления $p-p$ -векторов в кристалле связаны осью симметрии третьего и более высокого порядка, эллипсоид $\langle b(\Theta, \varphi) \rangle$ также должен быть аксиальным, а его ось должна совпадать с осью симметрии совокупности $p-p$ -векторов. Это означает, что при наличии аксиальной симметрии $A'_2 = 0$, и $\langle b \rangle$ характеризуется лишь одним параметром A'_1 . В том, что $A'_2 = 0$ при наличии оси симметрии, легко убедиться прямыми вычислениями. Каждому γ_i при наличии оси симметрии n -го порядка соответствует n значений φ_i , равных $0, 2\pi/n, \dots, 2\pi(n-1)/n$. Сумма косинусов удвоенных значений этих углов равна нулю независимо от значения целой величины $n \geq 3$. Если при наличии оси симметрии n -го порядка γ_i принимает лишь одно значение, то получаем частный случай, совпадающий по результату с формулой [50]:

$$\langle b \rangle = \pm 3/4 \cdot \mu r^{-3} (3 \cos^2 \gamma' - 1) (3 \cos^2 \gamma - 1). \quad (\text{П.9})$$

Заметим, что вывод формулы (П.9) также опирался на теорему сложения полиномов Лежандра.

Наконец, если расположения $p-p$ -векторов связаны элементами симметрии куба, то имеется несколько осей симметрии и эллипсоид $\langle b(\Theta, \varphi) \rangle$ обязан вырождаться в сферу. Это возможно лишь в том случае, когда $A'_1 = A'_2 = 0$, $\langle b(\Theta, \varphi) \rangle = 0$.

Приложение 2

РАСЧЕТ ФОРМЫ СПЕКТРОВ ЯМР ПОРОШКА

Для кристаллов с аксиальной симметрией $\langle b \rangle$ расчет формы спектров ЯМР поликристалла может быть проведен по формуле (2.42). При этом необходимо заменить постоянный множитель $\pm (3/2) \cdot \mu r^{-3}$ на $A'_1 = \pm (3/2) \cdot \mu r^{-3} \sum p_i P_2(\cos \gamma_i)$. Поскольку A'_1 всегда меньше, чем $3/2 \mu r^{-3}$, спектр ЯМР при наличии внутренней подвижности будет сужен, хотя форма его остается такой же, как у кристаллогидратов с жестко связанной водой.

В общем случае вычисление формы спектра может быть проведено подобно вычислению для формы спектров ЯМР металлов [74].

Введем компоненты локального поля

$$b_x = -A'_1 + A'_2; \quad b_y = -A'_1 - A'_2; \quad b_z = 2A'_1, \quad (\text{П.10})$$

которые представляют собой значения ЛМП при направлении H_0 вдоль главных осей эллипсоида $\langle \mathbf{b} \rangle$. Без потери общности предположим, что

$$b_x > b_y > b_z \quad (\text{П.11})$$

(если неравенство нарушается, изменим название осей). Возможные случаи равенства приводят к аксиально-симметричному случаю.

Для нахождения амплитуды ЯМР-поглощения при некотором значении поля B необходимо рассчитать число возможных комбинаций Θ и φ , при которых ЯМР должен наблюдаться в поле B . Форма линии $g(B)$ может быть выражена следующим образом в интегральной форме:

$$g(B) = \int_0^\pi \sin \Theta d\Theta \int_0^{2\pi} d\varphi \delta(b - B), \quad (\text{П.12})$$

где $\delta(b - B)$ — δ -функция аргумента $(b - B)$.

Проинтегрируем сначала по φ :

$$I = \int_0^{2\pi} d\varphi \delta(b - B) = \int_0^{2\pi} d\varphi \delta \{ \Delta_{yz} \sin^2 \Theta \cos^2 \varphi - (\Delta_{cz} + \Delta_{zx} \sin^2 \Theta) \}, \quad (\text{П.13})$$

где $\Delta_{ij} = B_i - B_j$, $i, j = x, y, z$, индекс c относится к полю B .

После подстановки $u = \Delta_{yz} \sin^2 \Theta \cos^2 \varphi$

$$I = -(1/2) \int_0^{2\pi} du [u (\Delta_{yx} \sin^2 \Theta - u)^{-1/2} \delta [u - (\Delta_{cz} + \Delta_{zx} \sin^2 \Theta)']]. \quad (\text{П.14})$$

Подынтегральное выражение отлично от нуля, когда u принимает значение

$$u = \Delta_{cz} + \Delta_{zx} \sin^2 \Theta. \quad (\text{П.15})$$

Максимальные и минимальные значения u равны соответственно

$$u_{\text{макс}} = 0, \quad u_{\text{мин}} = -\Delta_{xy} \sin^2 \Theta. \quad (\text{П.16})$$

Следовательно, $I = 0$, когда

$$\Delta_{cz} + \Delta_{zx} \sin^2 \Theta > 0 \quad (\text{П.17})$$

и когда

$$\Delta_{cz} + \Delta_{zx} \sin^2 \Theta < -\Delta_{xy} \sin^2 \Theta. \quad (\text{П.17a})$$

В области, в которой $I \neq 0$, величина u четырехжды принимает значение

$$u = \Delta_{cz} + \Delta_{zx} \sin^2 \Theta, \quad (\text{П.18})$$

однако, поскольку подинтегральное выражение является четной функцией u , вклады не уничтожаются и

$$I = 2(\Delta_{cz} + \Delta_{zx} \sin^2 \Theta)^{-1/2} (\Delta_{yz} \sin^2 \Theta - \Delta_{cz})^{-1/2}. \quad (\text{П.19})$$

Из уравнения (П.17) пределы Θ определяются соотношением

$$\Delta_{cz}/\Delta_{yz} \geq \sin^2 \Theta \geq \Delta_{cz}/\Delta_{xz}. \quad (\text{П.20})$$

Необходимо различать далее четыре области:

- 1) $B > B_0 + b_x$, 3) $B_0 + b_x \geq B \geq B_0 + b_y$,
 2) $B < B_0 + b_z$, 4) $B_0 + b_y \geq B \geq B_0 + b_z$.

Из уравнения (П.17) следует, что $g(B) = 0$ в областях 1) и 2). В остальных случаях $g(B)$ может быть представлено в виде

$$g(B) = -2 \int \sin \Theta d\Theta (\Delta_{cz} + \Delta_{zx} \sin^2 \Theta)^{-1/2} (\Delta_{yz} \sin^2 \Theta - \Delta_{cz})^{-1/2}. \quad (\text{П.21})$$

Из уравнения (П.21) пределы интегрирования находятся из соотношений

- в области 3) $\Delta_{cz}/\Delta_{xz} \leq \sin^2 \Theta \leq 1$;
 в области 4) $\Delta_{cz}/\Delta_{xz} \leq \sin^2 \Theta \leq \Delta_{cz}/\Delta_{yz}$.

Отсюда

$$g(B) = (\Delta_{xz}\Delta_{yz})^{-1/2} \int d(\cos \Theta) \left\{ \left(\frac{\Delta_{xc}}{\Delta_{xz}} - \cos^2 \Theta \right) \left(\frac{\Delta_{cy}}{\Delta_{yz}} + \cos^2 \Theta \right) \right\}^{-1/2}. \quad (\text{П.22})$$

Это интегралы эллиптического типа. Их решения могут быть представлены в виде

$$g(B) = (\Delta_{cz}\Delta_{xy})^{-1/2} K \left[\left(\frac{\Delta_{xc}\Delta_{yz}}{\Delta_{cx}\Delta_{xy}} \right)^{1/2} \right]_{\text{в } 3), \quad (\text{П.23})$$

$$g(B) = (\Delta_{cz}\Delta_{xy})^{-1/2} K \left[\left(\frac{\Delta_{xy}\Delta_{cz}}{\Delta_{xc}\Delta_{yz}} \right)^{1/2} \right]_{\text{в } 4). \quad (\text{П.24})$$

Таблицы значений K представлены в [75].

ЛИТЕРАТУРА

1. Simon F., Von Simson C. Z. Physik, 1924, Bd 24, S. 168—176.
2. Clusius K. Z. Phys. Chem., Teil B, 1929, Bd 3, S. 41—49.
3. Курчагов И. В. Сегнетоэлектрики. Т. 1.— М.: Наука, 1983.
4. Уо Дж. Новые методы ЯМР в твердых телах.— М.: Мир, 1978.
5. Лундин А. Г., Габуда С. П. ЖФТТ, 1968, т. 10, с. 2516—2518.
6. Габуда С. П., Лундин А. Г. ЖЭТФ, 1968, т. 57, с. 1066—1071.
7. Лундин А. Г., Габуда С. П., Лившиц А. И. ЖФТТ, 1967, т. 9, с. 357—361.
8. Aľanasjev M. L., Habuda S. P., Lundin A. G. Acta Cryst., 1972, v. B28, p. 2903—2905.
9. Press W. Single — Particle Rotations in Molecular Crystals.— Berlin: Springer, 1981.
10. Parsonage N. G., Staveley L. A. Disorder in Crystals.— L.: Clarendon, 1978.
11. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика.— М.: Физматгиз, 1958.
12. Pitzer K. S., Gwinn W. D. J. Chem. Phys., 1942, v. 10, p. 428—460.
13. Eucken A., Veith H. Z. Phys. Chem., 1936, Bd 34, S. 275—282.
14. Broadbent S. R., Hammersley J. M. Proc. Camb. Phil. Soc., 1957, v. 53, p. 629—651.
15. Шкловский Б. П., Эфрос А. Л. Электронные свойства полупроводников.— М.: Наука, 1979.— 416 с.
16. Хомский Д. И. Успехи физ. наук, 1979, т. 129, вып. 3, с. 443—460.
17. Патанинский А. З., Покровский Д. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов.— М.: Наука, 1982.— 382 с.
18. Слэтер Дж. Диэлектрики, полупроводники, металлы.— М.: Мир, 1969.— 648 с.
19. Grown R. J. C., Gutowsky H. S., Shimonaga K. J. Chem. Phys., 1963, v. 38, p. 76—86.
20. Blinc R., Lahajnar G. Phys. Rev. Lett., 1967, v. 19, p. 685—689.
21. Габуда С. П., Мацуцин А. А. ЖСХ, 1976, т. 17, с. 897.
22. Белов Н. В., Бутузов В. П., Головастиков Н. И. Докл. АН СССР, 1952, т. 87, с. 953—958.
23. Белослудов В. Р., Ефремова Р. И., Матизен Э. В. ФТТ, 1974, т. 16, с. 1311—1318.
24. Зейтц Ф. Физика твердого тела.— М.: Изд-во иностр. лит., 1950.— 330 с.
25. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса.— М.: Мир, 1981.— 448 с.
26. Лундин А. Г., Федин Э. И. Ядерный магнитный резонанс. Основы и применения.— Новосибирск: Наука, 1980.
27. Bloch F. Phys. Rev., 1946, v. 70, p. 460—474.
28. Hahn E. L. Phys. Rev., 1950, v. 80, p. 580—594.
29. Гольдман И. Спиновая температура и ЯМР в твердых телах.— М.: Мир, 1972.
30. Хеберлен У., Меринг М. ЯМР высокого разрешения в твердых телах.— М.: Мир, 1980.— 504 с.
31. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика.— М.: Физматгиз, 1963.— 702 с.

32. Абрагам А. Ядерный магнетизм.— М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
33. Попп Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г. Спектры ЯМР высокого разрешения.— М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
34. Керрингтон Н., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии.— М.: Мир, 1968.
35. Эндрю Э. Ядерный магнитный резонанс.— М.: Изд-во иностр. лит., 1956.
36. Леше А. Ядерная индукция.— М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
37. Фалалеев О. В., Фалалеева Л. Г., Лундин А. Г. Кристаллография, 1969, т. 14, с. 59—69.
38. Pake G. E. J. Chem. Phys., 1948, v. 16, p. 327—337.
39. Andrew E. R., Bersohn R. J. Chem. Phys., 1950, v. 18, p. 159—163.
40. Powles J. G., Gutowsky H. S. J. Chem. Phys., 1953, v. 21, p. 1965—1970.
41. Лундин А. Г., Зеер Э. П. ЖЭТФ, 1965, т. 43, с. 1540—1542.
42. Bersohn R., Gutowsky H. S. J. Chem. Phys., 1954, v. 22, p. 651—657.
43. Itoh I. e. a. J. Phys. Soc. Japan, 1953, v. 8, p. 293—298.
44. Van Vleck J. H. Phys. Rev., 1948, v. 74, p. 1168—1180.
45. Lowe I. Y., Vollmers K. W., Punkkinen M. Proc. 1-st. Spec. Coll. AMPERE, Krakow, 1973, p. 70—73.
46. Engelsberg M., Lowe I. Y. Phys. Rev., 1974, v. B10, p. 822—830.
47. Лундин А. Г., Сергеев Н. А., Фалалеев О. В. В кн.: Проблемы магнитного резонанса/Гл. ред. А. М. Прохоров. М.: Наука, 1978, с. 226—243.
48. Сергеев Н. А., Фалалеев О. В., Лундин А. Г. В кн.: Магнитный резонанс/Ред. А. Г. Лундин. Красноярск, 1977, с. 226—238.
49. McCall D. V., Hamming R. W. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 81.
50. Gutowsky H. S., Pake C. E. J. Chem. Phys., 1950, v. 18, p. 162—169.
51. Pedersen B. Acta Chem. Scand., 1968, v. 22, p. 444—462.
52. Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. V. Phys. Rev., 1948, v. 73, p. 679—690.
53. Москалев В. В. ФТТ, 1961, т. 3, с. 3046—3051.
54. Andrew E. R., Eades R. Proc. Roy. Soc., 1953, v. 216A, p. 398—404.
55. Дмитриева Л. В., Москалев В. В. ФТТ, 1963, т. 5, с. 2230—2235.
56. Andrew E. R., Newing R. A. Proc. Phys. Soc., 1958, v. 72, p. 959.
57. Andrew E. R., Jenks C. I. Proc. Phys. Soc., 1962, v. 80, p. 663.
58. Уо Дж., Федин Э. И. ФТТ, 1962, т. 4, с. 2223.
59. Лундин А. Г., Габуда С. П. Докл. АН СССР, 1968, т. 178, с. 641.
60. Михайлов Г. М., Лундин А. Г., Габуда С. П. Докл. АН СССР, 1961, т. 141, с. 1406.
61. Сергеев Н. А., Фалалеев О. В. В кн.: Физика твердого тела. Красноярск, 1974, с. 260.
62. Габуда С. П., Ржавин А. Ф. ЯМР в кристаллогидратах и гидратированных белках.— Новосибирск: Наука, 1978.— 160 с.
63. Yano S. J. Phys. Soc. Japan, 1959, v. 14, p. 942—954.
64. Ducros P. Compt. Rend., 1960, v. 250, p. 322—326.
65. Pare X. Compt. Rend., 1962, v. 254, p. 1617—1621.
66. Tsang T., O'Reilly D. E. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 4334—4350.
67. Габуда С. П., Михайлов Г. М. В кн.: Радиоспектроскопия твердого тела. М.: Атомиздат, 1967, с. 146—149.
68. Lundin A. G., Habuda S. P. In: Magnetic Resonance and Related Phenomena/Ed. I. Ursu. Bucharest: Acad. Sci. Romania. 1971.
69. Сергеев Н. А., Фалалеев О. В., Габуда С. П. ЖФТТ, 1969, т. 11, с. 2248—2251.
70. Ивлева Л. В., Габуда С. П., Лундин А. Г. ЖСХ, 1969, т. 10, с. 803.
71. Габуда С. П., Ивлева Л. В., Лундин А. Г. ЖСХ, 1970, т. 11, с. 646—649.
72. Мороз Н. К., Панич А. М., Габуда С. П. ЖСХ, 1978, т. 19, с. 293—301.
73. Гринченко И. В., Габуда С. П. ЖСХ, 1971, т. 12, с. 34—39.
74. Bloembergen N., Rowland T. J. Acta met., 1953, v. 1, p. 731—745.
75. Янке Я., Эмде Ф., Леш Ф. Специальные функции.— М.: Наука, 1968.
76. Lowe I. J. Proc. IV AMPERE. I. Sum. School.— Pula, Jugoslavia, 1977, p. 343—349.
77. Hwang T. Y., Lowe I. J. Phys. Rev., 1978, v. 18, p. 2845—2852.

78. Ching Jao, Hallsworth R., Lowe I. J. In: Nuclear and Electron Resonance Spectroscopies applied to Materials Science. Elsevier, 1981, p. 501.
79. Рытов С. М. Введение в статистическую радиофизику. Ч. 1.— М.: Наука, 1976.
80. Сергеев Н. А. В кн.: Ядерный магнитный резонанс и внутренние движения в кристаллах. Красноярск, 1981.
81. Сергеев Н. А., Рябушкин Д. С. Изв. вузов. Физика, 1982, № 7, с. 48.
82. Рябушкин Д. С. Исследование импульсных откликов ЯМР в твердых телах с молекулярной подвижностью. Автореф. канд. дис.— Красноярск, 1984.
83. Johnson C. S. J. Chem. Phys., 1964, v. 41, p. 3277—3285.
84. Корст Н. Н. В кн.: Парамагнитный резонанс. М.: Наука, 1971, с. 223—232.
85. Корст Н. Н., Анциферова Л. И. Успехи физ. наук, 1978, т. 126, вып. 1, с. 67—87.
86. Александров И. В. Теория магнитной релаксации.— М.: Наука, 1975.
87. Vega A., Vaughan J. J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 1958—1970.
88. Александров И. В., Хазанович Т. Н. В кн.: Теоретические проблемы химической физики. М.: Наука, 1982, с. 290—315.
89. Vollmers K. W., Lowe I. J., Punkkinen M. J. Magn. Res., 1978, v. 30, p. 33—42.
90. Powles J. G., Strange J. H. Proc. Phys. Soc., 1963, v. 82, p. 6—15.
91. Powles J. G., Mansfield P. Phys. Lett., 1962, v. 2, N 2, p. 58—65.
92. Jeener J., Broecker P. Phys. Rev., 1967, v. 157, p. 232—240.
93. Ching Yao, Hallsworth R., Lowe I. J. Abstr. of the Joint ISMAR—AMPERE I Conf. on Magn. Resonance, Delft, Netherlands, 1980, p. 96—98.
94. Лундин А. Г., Федин Э. И. ЯМР-спектроскопия.— Москва: Наука, 1986.
95. Mehring M., Griffin R. G., Waugh J. S. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 746—758.
96. Griffin R. G., Ellet J. D. e. a. J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 2147—2158.
97. Freed J. H., Bruko G. V., Poluszek C. J. Phys. Chem., 1971, v. 75, p. 3386—3394.
98. Sillescu H., Kivelson D. J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 3493—3498.
99. Sillescu H. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 2111—2117.
100. Baram A., Luz Z., Alexander S. J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 35—85.
101. Alexander S., Baram A., Luz Z. Mol. Phys., 1974, v. 27, p. 441—450.
102. Spiess H. W. J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 217—225.
103. Spiess H. W., Grosecu R., Haerberlen U. J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 226.
104. Pines A., Vega S., Ruben D. J. e. a. Proc. IV AMPERE I. Sum. School, Pula, Jugoslavia, 1976, p. 127—130.
105. Pines A., Wemmer D. E., Ruben D. J. J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 56—64.
106. Рябушкин Д. С., Сергеев Н. А. Изв. вузов. Физика, 1984, № 12, с. 28—35.
107. Sergeev N. A., Ryabushkin D. S., Moskvich Y. N. Phys. Lett., 1984, v. 104A, p. 97—105.
108. Gründer W., Wiss Z. Karl-Marx-Univ., Leipzig, 1974, v. 23, p. 466—472.
109. Boden N., Cohen J., Squires R. P. S. Mol. Phys., 1976, v. 31, p. 1813—1820.
110. Hentschel R., Spiess H. W. J. Magn. Reson., 1979, v. 35, p. 157—165.
111. Spiess H. W., Sillescu H. J. Magn. Reson., 1980, v. 42, p. 381—392.
112. Spiess H. W. J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 6775—6782.
113. Lausch M., Spiess H. W. J. Magn. Reson., 1983, v. 54, p. 466—473.
114. Spiess H. W. Coll. Pol. Sci., 1983, v. 261, p. 193—199.
115. Spiess H. W. Advances in Polymer Sci. Springer in press.
116. Spiess H. W. Proc. XXIII Cong. AMPERE, 1984, p. 18.
117. Jurga S., Spiess H. W. Proc. XXIII Cong. AMPERE, 1984, p. 373.
118. Srinivasan R. In: MTP International Review of Science.— Phys. Chem., Ser. Two. V. 4/Ed. McDowell, L.: Butterworths, 1975, p. 209—225.
119. Apaydin F., Clough S. J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1968, v. 1, p. 932—940.
120. McIntyre H. M., Johnson C. S. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 345—355.
121. Johnson C. S., Jr., Mottley C. Chem. Phys. Lett., 1973, v. 22, p. 430—442.
122. Jones E. P., Bloom M. Phys. Rev. Lett., 1972, v. 28, p. 1239—1248.

123. Clough S. Proc. XXIII Congr. AMPERE, 1984, p. 40—12.
124. Thomas J. T., Alpert N. L., Torrey H. J. Chem. Phys., 1950, v. 18, p. 1511—1520.
125. Tomita K. J. Phys. Rev., 1953, v. 18, p. 429—435.
126. Dunn M. B., Ikeda R., McDowell C. Chem. Phys. Lett., 1972, v. 16, p. 226—230.
127. Ikeda R., McDowell C. Mol. Phys., 1973, v. 25, p. 1217—1232.
128. McDowell C., Raghunatan P., Srinivasan R. Proc. Conf. Magn. Reson.—Bombay, 1974, v. 1.
129. Richi J. W., Wang R., Bernard H. W. J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 508.
130. Knispel R. R., Petch H. E., Pintar M. M. State Commun., 1972, v. 11, p. 679—685.
131. Newson A. C. J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1982, v. 15, p. 3841—3855.
132. Clough S., Heideman A. e. a. J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1981, v. 14, p. 2525—2535.
133. Kubo R., Tomita K. Proc. Phys. Soc. Japan, 1954, v. 9, p. 888—902.
134. Hubbard P. S. Rev. Mod. Phys., 1961, v. 33, p. 249—268.
135. Argyres P. N., Kelley P. L. Phys. Rev., 1964, v. 134, p. 198—209.
136. Redfield A. G. Advances in Magnetic Resonance. V. 5/Ed. J. S. Waugh.—N. Y.: Acad. press, 1965.
137. Noack F. NMR Basic Princ. and Progr.: Springer, 1971, v. 3, p. 83—92.
138. Redfield A. G. NMR Basic Princ. and Progr.: Springer, 1975, v. 13, p. 1—88.
139. Allen P. S. In: MTP International Review of Science.—Phys. Chem., Ser. One. V. 4/Ed. McDowell, L.: Butterworths, 1972, p. 43—55.
140. Фаррар Т., Беккер Э. Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР.—М.: Мир, 1973.
141. Гортер К. Парамагнитная релаксация.—М.: Изд-во иностр. лит., 1949.
142. Look D. C., Lowe I. J. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 2995—2935, 3437—3447.
143. Jones G. P. Phys. Rev., 1966, v. 148, p. 332—343.
144. Pfeifer H. NMR Basic Princ. and Progr., Springer, 1972, v. 7, p. 53—113.
145. Scheider H. Ann Phys. Leipzig, 1964, v. 13, p. 313—320.
146. Ailion D. C. Adv. Magn. Res./Ed. J. S. Waugh, 1967, v. 5, p. 177—195.
147. Look D. C., Lowe I. J., Northby J. A. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 3441—3450.
148. Slichter C. P., Ailion D. C. Phys. Rev., 1964, v. A135, p. 1099—1110.
149. Wolf D., Jung P. Phys. Rev., 1975, v. B112, p. 1312—1322.
150. Zumer S. Phys. Rev., 1975, v. B11, p. 1830—1842.
151. Silvidi A. A., McGrath D. W., Holcomb D. F. J. Chem. Phys., 1964, v. 41, p. 105—109.
152. Wolf D., Figueroa D. R., Strange J. H. Phys. Rev., 1977, B15, p. 2545—2552.
153. Sjöblom R., Punkkinen M. J. Magn. Res., 1975, v. 20, p. 491—502.
154. Sjöblom R. J. Magn. Res., 1976, v. 22, p. 425—432.
155. Сергеев Н. А., Москвич Ю. Н. Препринт ИФСО-67Ф. Красноярск, 1977.
156. Сергеев Н. А., Москвич Ю. Н. ФТТ, 1978, т. 20, с. 1254—1259.
157. Москвич Ю. Н., Сергеев Н. А. ФТТ, 1978, т. 20, с. 258—263.
158. Soda G., Chihara H. J. Phys. Soc. Japan, 1974, v. 36, p. 954—964.
159. Gutowsky H. S., Lawrenson I. J., Shimonura K. Phys. Rev. Lett., 1961, v. 6, p. 349—355.
160. Gutowsky H. S., Albert S. J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 5446—5452.
161. Hubbard P. S. Phys. Rev., 1963, v. 131, p. 1155—1162.
162. Blinc R., Lahajnar G. Phys. Rev. Lett., 1967, v. 19, p. 685—692.
163. Sharp A. R., Pintar M. M. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 2428—2435.
164. Sawyer D. W., Powles J. G. Mol. Phys., 1974, v. 21, p. 83—88.
165. Rigny P., Wirlet J. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 3807—3812.
166. Norris M. O., Strange J. H., Powles J. G. e. a. J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1968, v. 1, p. 422—432.
167. Haeberlen U., Waugh J. S. Phys. Rev., 1969, v. 185, p. 420.
168. Mansfield P. In: Progr. in NMR Spectroscopy, v. 8/Eds. J. M. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe. Pergamon press, 1971, p. 41—50.
169. Waugh J. S., Huber L., Haeberlen U. Phys. Rev. Lett., 1968, v. 20, p. 180—190.

170. Muller R., Willsch R. J. *Magn. Reson.*, 1976, v. 21, p. 135—175.
171. Rhim W., Burum D. P., Elleman D. D. *J. Chem. Phys.*, 1978, v. 68, p. 692—702.
172. Пономаренко А. В. Релаксационные процессы в многоимпульсной спектроскопии твердого тела при наличии внутренних движений. Автореф. канд. дис.— Красноярск, 1984.
173. Jasinski A., Stachurova M. *Acta Physica Polonica*, 1979, v. A55, p. 433—440.
174. Andrew E. R., Jasinski A. *J. Phys. C: Sol. St. Phys.*, 1971, v. 4, p. 391—502.
175. Rothwell W. P., Waugh J. S. *J. Chem. Phys.*, 1981, v. 74, p. 2721—2731.
176. Suwelack D., Rothwell W. P., Waugh J. S. *J. Chem. Phys.*, 1980, v. 73, p. 2559—2569.
177. Vega A. J., Fiat D. *J. Magn. Reson.*, 1975, v. 19, p. 21—32.
178. Vega A. J., English A. D., Mahler W. *J. Magn. Reson.*, 1980, v. 37, p. 107—117.
179. Хитрин А. К. В кн.: Радиоспектроскопия твердого тела. Вып. 3. Красноярск, 1979, с. 87—95.
180. Хитрин А. К. В кн.: Радиоспектроскопия. Пермь, 1980, с. 107—110.
181. Иванов Ю. Н., Провоторов Б. Н., Фельдман Э. Б. *ЖЭТФ*, 1978, т. 75, с. 1837—1847.
182. Ерофеев Л. И., Лайко В. В., Тарасов В. П., Провоторов Б. Н. *Хим. физика*, 1982, № 3, с. 387—397.
183. Москвич Ю. И., Сергеев И. А., Доценко Г. И. *ЖСХ*, 1978, т. 19, с. 57—65.
184. Cheung T., Gerstein V. e. a. *J. Chem. Phys.*, 1980, v. 73, p. 6059—6063.
185. Волкова Н. И., Тарасов В. П., Ерофеев Л. И., Смирнова Л. П. Высокомолекулярное соединение. Сер. Б, 1982, т. 24, с. 525—530.
186. Зобов В. Е., Пономаренко А. В. В кн.: Ядерный магнитный резонанс в кристаллах. Красноярск, 1978, с. 3—13.
187. Zbov V. E., Moskvich Yu. N., Ponomarenko A. V. e. a. *Proc. XX Congr. AMPERE*. Tallin, 1978.— Berlin: Springer-Verlag, 1979, p. 103.
188. Зобов В. Е., Пономаренко А. В. В кн.: Радиоспектроскопия твердого тела. Вып. 3. Красноярск, 1979, с. 70—78.
189. Ацаркин В. А., Хазанович Т. Н. *ЖЭТФ*, 1984, т. 87, с. 279—285.
190. Мефёд Н. Е., Ацаркин В. Н. *ЖЭТФ*, 1978, т. 74, с. 720—728.
191. Мефёд А. Е. *ЖЭТФ*, 1984, т. 86, с. 302—310.
192. Иванов Ю. Н., Провоторов Б. И., Фельдман Э. Б. Письма в *ЖЭТФ*, 1978, т. 27, с. 164—168.
193. Зобов В. Е., Москвич Ю. И., Суховский А. Б., Доценко Г. И. В кн.: Радиоспектроскопия твердого тела. Красноярск, 1976, с. 16—23.
194. Moskvich Yu. N., Ponomarenko A. V., Zbov V. E. *Phys. Lett.*, 1984, v. 105A, p. 380—382.
195. Kunitomo M. *Phys. Lett.*, 1980, v. 79A, p. 358—362.
196. Астон Дж. В кн.: Физика и химия твердого состояния органических соединений/Под ред. Ю. А. Пентина. М.: Мир, 1967, с. 471.
197. Babel D. In: *Structure and Bonding*/Ed. C. K. Jørgensen. Springer, 1967, p. 1—87.
198. Blinc R., Marinković V., Pirkmajer E. e. a. *J. Chem. Phys.*, 1965, v. 45, p. 1488—1495.
199. Афанасьев М. Л., Габуда С. П., Лундин А. Г. *Изв. СО АН СССР*, 1968, № 2. Сер. хим. наук, вып. 1, с. 18.
200. Rodewald H. *J. Helv. Chim. Acta*, 1960, v. 43, p. 878—885.
201. Corbridge D. E. C., Lowe E. *J. Nature*, 1952, v. 170, p. 629—631.
202. Sugawara T. *Sci. rep. Tokyo Univ.*, 1949, v. A1, p. 29—31.
203. Aston J. G., Stottlemeyer G. R., Murray G. R. *JACS*, 1960, v. 82, p. 1281—1292.
204. Resing H. A. *J. Chem. Phys.*, 1962, v. 37, p. 2575—2583.
205. Boden N., Folland R. *Mol. Phys.*, 1971, v. 21, p. 1123—1139.
206. Guthrie G. B., McCullough J. D. *J. Phys. Chem. Sol.*, 1961, v. 18, p. 53—63.
207. Calvani P., Deluca F. *J. Chem. Phys.*, 1980, v. 73, N 1, p. 167.
208. O'Reilly D. E., Peterson E. M. *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 54, p. 4194—4199.
209. Haigh P., Scott T. A. *J. Chem. Phys.*, 1963, v. 38, p. 117—121.

210. Scheie C. E., Peterson R. M., O'Reilly D. E. *J. Chem. Phys.*, 1973, v. 59, p. 2758—2759.
211. Albert S., Ripseester J. A. *J. Chem. Phys.*, 1972, v. 57, p. 3953.
212. Perlman I., Gibboa H., Ron A. *J. Magn. Reson.*, 1972, v. 7, p. 379.
213. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы.— М.: Наука, 1971.
214. Andrew E. R., Hyndman D. *Disc. Farad. Soc.*, 1955, v. 19, p. 195—210.
215. Kromhaut R., Moulton W. J. *Chem. Phys.*, 1955, v. 23, p. 1673—1683.
216. Emsley J. W., Smith J. A. *Trans. Farad. Soc.*, 1961, v. 57, p. 1233—1244.
217. Михайлов Г. М., Лундин А. Г., Габуда С. П. Докл. АН СССР, 1961, т. 141, с. 406—411.
218. Рубайло А. И., Габуда С. П., Волков В. Е. *ЖСХ*, 1969, т. 10, с. 745—751.
219. Займан Дж. Принципы теории твердого тела.— М.: Мир, 1966.
220. Boden N., Davis P. P., Stam C. H., Weselink G. A. *Mol. Phys.*, 1973, v. 25, p. 81—92.
221. Габуда С. П. Исследование слабых взаимодействий в кристаллах методом ЯМР. Автореф. докт. дис.— Новосибирск, 1969.
222. Clifford J. *Chem. Commun.*, 1967, v. 17, p. 880—884.
223. Peterson S. W., Levy H. A. *Acta Cryst.*, 1957, v. 10, p. 70—78.
224. Lurie J., Feldman J. L., Horton G. A. *Phys. Rev.*, 1966, v. 150, p. 180—185.
225. Gutowsky H. S., Jameson T. *Chem. Phys.*, 1964, v. 40, p. 2285—2295.
226. Габуда С. П., Земсков С. В. ЯМР в комплексных соединениях.— Новосибирск: Наука, 1976.
227. Москвич Ю. Н., Афанасьев М. Л. В кн.: ЯМР в кристаллах. Красноярск, 1978, с. 101—112.
228. Москвич Ю. Н., Черкасов Б. И. В кн.: ЯМР в кристаллах. Красноярск, 1978, с. 96—108.
229. McCall D. W., Douglas D. C. *J. Chem. Phys.*, 1970, v. 33, p. 773—780.
230. Габуда С. П., Зильберман Б. А., Гончарук В. К. *ЖСХ*, 1978, т. 19, с. 431—440.
231. Серышев С. А., Вахрамеев А. М., Афанасьев М. Л. и др. В кн.: ЯМР и внутренние движения в кристаллах. Красноярск, 1981, с. 105—111.
232. Байдина И. А., Бакакин В. А., Борисов С. В., Подберезская Н. Л. *ЖСХ*, 1976, т. 17, с. 505—512.
233. Hamilton W. C., Ibers J. A. *Hydrogen Bonding in Solids*.— New York — Amsterdam, 1968.
234. Зеер Э. П., Лундин А. Г. *ЖЭТФ*, 1964, т. 15, с. 2238—2242.
235. Варнек В. А., Габуда С. П., Обмон Б. И. *ЖСХ*, 1977, т. 18, с. 265—268.
236. Кригер Ю. Г., Федотова Т. Д., Мороз Н. К., Габуда С. П. *ФТТ*, 1978, т. 20, с. 3734—3740.
237. Кригер Ю. Г., Мороз Н. К., Габуда С. П. *ФТТ*, 1976, т. 18, с. 891—898.
238. Кригер Ю. Г., Габуда С. П., Мороз Н. К. *ФТТ*, 1975, т. 17, с. 3420—3426.
239. Feit M. D. *Phys. Rev.*, 1971, v. 3B, p. 1223—1229.
240. Зильберман В. Д., Мороз Н. К., Хантова М. и др. *ЖСХ*, 1976, т. 17, с. 165—168.
241. Холопов Е. В., Панич А. М., Мороз Н. К., Кригер Ю. Г. *ЖЭТФ*, 1983, т. 84, с. 1091—1098.
242. Atoji M., Lipscomb W. H. *Acta Cryst.*, 1954, v. 7, p. 173—176.
243. Nabuda S. P., Gagarinskij J. V. *Acta Cryst.*, 1971, v. B27, p. 1677—1678.
244. Пиментел Г., Мак Клеллан А. Водородная связь.— М.: Наука, 1963.
245. Smyth C., Hitchcock C. *JACS*, 1933, v. 55, p. 1830—1835.
246. Sandor E., Farrow R. F. *Nature*, 1967, v. 213, p. 171—173; v. 215, p. 1265—1266.
247. Marram J. L., Raggle J. J. *Chem. Phys.*, 1969, v. 41, p. 3546—3551.
248. Genin D. J., O'Reilly D. E., Peterson E. M., Tsand T. J. *Chem. Phys.*, 1968, v. 48, p. 4525—4532.
249. Hoshino S., Shimaoka K., Numura N. *Phys. Rev. Lett.*, 1967, v. 19, p. 1286—1288.
250. Kirkwood J. J. *Chem. Phys.*, 1938, v. 6, p. 70—76.
251. Alpert N. L. *Phys. Rev.*, 1949, v. 75, p. 398—404.
252. O'Reilly D. E. *J. Chem. Phys.*, 1970, v. 52, p. 2397—2403.
253. Kadaba P. K., O'Reilly D. E. *J. Chem. Phys.*, 1970, v. 52, p. 2403—2409.

254. Sandor E., Johnson M. W. *Nature*, 1968, v. 217, p. 541—542.
255. Reding F. P., Hornig D. F. *J. Chem. Phys.*, 1957, v. 27, p. 1024—1029.
256. Harada J., Kitamura N. *J. Phys. Soc. Japan*, 1964, v. 19, p. 328—332.
257. Kadara P. K., O'Reilly D. E. *J. Chem. Phys.*, 1970, v. 52, p. 2403—2408.
258. Sandor E., Ogunade S. O. *Nature*, v. 224, p. 905—907.
259. Физика льда.— М.: Наука, 1970.
260. O'Reilly D. E. *J. Chem. Phys.*, 1970, v. 52, p. 1700—1705.
261. Loehlin J. H., Mennitt P. G., Waugh J. S. *J. Chem. Phys.*, 1966, v. 44, p. 3912—3918.
262. Pauling L. *Z. Phys.*, 1930, Bd 5, S. 130—135.
263. Букин А. И. *Геохимия*, 1965, № 4, с. 230—234.
264. Галицкий В. Ю., Щербаков В. Н., Габуда С. П. *Кристаллография*, 1972, т. 17, с. 788—792.
265. Lipson H., Beevers G. A. *Proc. Roy. Soc.*, 1935, v. A148, p. 664—670.
266. Виноградова И. С. *ФТТ*, 1968, т. 10, с. 2204—2210.
267. Виноградова И. С. *Кристаллография*, 1972, т. 17, с. 410—414.
268. Cromer D. T., Kay M. I. *Acta Cryst.*, 1967, v. 22, p. 800—803.
269. Габуда С. П., Гагаринский Ю. В., Полищук С. А. *ЯМР в неорганических фторидах*.— М.: Атомиздат, 1978.
270. Лундин А. А., Михайлов Г. М., Габуда С. П. *Докл. АН СССР*, 1961, т. 136, с. 864—868.
271. Habuda S. P., Lundin A. G., Zeer E. P. *Ferroelectrics*, 1970, v. 1, p. 71—77.
272. Заварзин Н. М., Габуда С. П. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1969, № 2.
273. Goldsmith G. *Bull. Am. Phys. Soc. Ser.*, 1956, v. 2A, p. 322—326.
274. Holuj F., Petch E. *Can. J. Phys.*, 1960, v. 38, p. 515—520.
275. Clare C. R., Evans T. *Acta Cryst.*, 1958, v. 11, p. 761—766.
276. Chirikov V. V. *Phys. Rep.*, 1979, v. 52, p. 263—285.
277. Заславский Т. М., Чириков Б. В. *Успехи физ. наук*, 1971, т. 105, с. 3—35.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. <i>Твердое тело при высоких температурах</i>	6
1.1. Подвижность атомов и молекул в твердом теле	—
1.2. Реориентация молекул и молекулярных ионов	7
1.3. Влияние ориентационной подвижности на теплоемкость кристаллов	8
1.4. Межмолекулярное взаимодействие	10
1.5. Кооперативное поведение реориентаций	11
1.6. Критерий ротационного фазового перехода	13
1.7. Самодиффузия и кольцевая диффузия	15
1.8. Самодиффузия с использованием междоузлий в кристаллах	16
1.9. Самодиффузия с использованием вакансий	17
1.10. Динамическая классификация внутренних движений в твердом теле	18
Глава 2. <i>Основы теории ЯМР в твердых телах</i>	19
2.1. Элементарное условие резонанса	—
2.2. Магнитные свойства ядер	20
2.3. Поведение системы спинов в постоянном и переменном магнитном поле	21
2.4. Уравнения Блоха	23
2.5. Спектры ЯМР и их наблюдение в жидких и твердых образцах. Связь времен релаксаций с шириной линии	24
2.6. Импульсные методы	25
2.7. Связь импульсных и непрерывных методов наблюдения ЯМР. Фурье-спектроскопия	26
2.8. Квантово-механическое описание основных явлений ЯМР	27
2.9. Ядерное диполь-дипольное взаимодействие	29
2.10. Спектры порошков	32
2.11. Трех- и четырехспиновые системы	33
2.12. Метод моментов	34
Глава 3. <i>Спектры ЯМР и внутренняя подвижность в твердом теле</i>	37
3.1. Колебания молекул и спектры ЯМР	—
3.2. Реориентация вокруг осей третьего, четвертого и шестого порядков	39
3.3. Реориентация вокруг оси второго порядка	41
3.4. Общее выражение для второго момента при наличии подвижности	43
3.5. Влияние молекулярной диффузии на спектры ЯМР. Первые модели	44
3.6. Основные опытные закономерности и их сравнение с первыми моделями	45
3.7. Модель диффузии молекул воды [5, 6]	47
3.8. Ширина компонент дублета	50
3.9. Зависимость усредненных ЛМП от симметрии кристалла и от характера внутреннего движения	52
3.10. Влияние внутреннего движения на форму спектров ЯМР поликристаллов	54
3.11. ЯМР в переходной области (умеренно быстрых движений)	55
3.12. Анизотропия химического сдвига при быстрой молекулярной реориентации	60
3.13. Спектры, обусловленные химическим сдвигом	62
3.14. Солид-эхо и молекулярная подвижность	64
3.15. Импульсный дейтронный резонанс и молекулярная подвижность	66
3.16. Туннельная реориентация и ее исследование с помощью ЯМР	68

Глава 4. <i>Релаксационная спектроскопия ЯМР и молекулярная подвижность в твердом теле</i>	71
4.1. Поглощение энергии и спин-решеточная релаксация	—
4.2. Спин-решеточная релаксация во вращающейся системе координат	77
4.3. Ориентационная зависимость времен спин-решеточной релаксации	80
4.4. Спин-решеточная релаксация за счет спин-вращательного взаимодействия	81
4.5. Релаксация в многоимпульсных экспериментах	82
Глава 5. <i>Молекулярные кристаллы</i>	88
5.1. Кристаллы, состоящие из октаэдрических молекул гексафторидов. Анализ спектров ЯМР (вторые моменты)	—
5.2. Белый фосфор и другие кристаллы, состоящие из тетраэдрических молекул. Анализ спин-решеточной релаксации	92
5.3. Подвижность гантелевидных молекул в твердом теле. Использование данных о константах квадрупольной связи	98
5.4. Подвижность плоских молекул мочевины и ее производных в кристаллах	101
5.5. Полиморфные превращения в некоторых галогидропроизводных бензола и анилина	103
5.6. Самодиффузия молекул в твердом гексафторбензоле. Усреднение тензора химического сдвига	106
5.7. Самодиффузия в молекулярных кристаллах и состояние предплавления	109
5.8. Молекулярная диффузия в пластических кристаллах и плавление	113
Глава 6. <i>Ионные кристаллы</i>	116
6.1. Кристаллы соединений A_2MeF_6	—
6.2. Кристаллы соединений $AMeF_6$. Каскады фазовых переходов	118
6.3. Реориентация молекулярных ионов в метастабильных ионных кристаллах	122
6.4. Кристаллы гексафторокомплексов с молекулярными катионами	125
6.5. Кристаллы с асимметричными молекулярными катионами	127
6.6. Реориентация гантелевидных ионов	130
6.7. Фазовые переходы второго рода и реориентация гантелевидных ионов	132
Глава 7. <i>Параэлектрики и сегнетоэлектрики с реориентируемыми молекулярными диполями</i>	136
7.1. Кристаллы галогеноводородов	137
7.2. Лед и твердый сероводород	141
7.3. Реориентируемые диполи OH^- в кубической решетке гидросодалита	146
7.4. Реориентационное движение диполей в квасцах	148
7.5. Сегнетоэлектрическое упорядочение реориентируемых диполей молекул H_2O в двумерной решетке	152
7.6. Сегнетоэлектрики с триггерным механизмом переполаризации	157
<i>Заключение</i>	161
Приложение 1. <i>Усреднение внутримолекулярного дипольного взаимодействия с помощью теоремы сложения полиномов Лежандра</i>	163
Приложение 2. <i>Расчет формы спектров ЯМР порошка</i>	165
<i>Литература</i>	168



p. 90 z