

В. Н. ЩЕРБАКОВ, И. А. БЕЛИЦКИЙ, С. П. ГАБУДА

ДЕЙТЕРОННЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ЭДИНГТОНИТЕ

(Представлено академиком В. С. Соболевым 5 XI 1971)

Эдингтонит $\text{BaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — редкий минерал из семейства волокнистых цеолитов. Как и другие цеолиты, эдингтонит способен к обратимой дегидратации и ионному обмену (¹). Для цеолитов характерна также легкость изотопного замещения содержащихся в них молекул воды на тяжелую воду ($\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{D}_2\text{O}$), являющаяся следствием доступности полостей в (Al, Si) — O-каркасах и высокой подвижности размещенных в них молекул H_2O и катионов.

Прозрачный, призматический {110}, {1 $\bar{1}$ 0}, {001} монокристалл эдингтонита из Böhlet, Westergotland (Швеция) был получен из Минералогического музея АН СССР. Кристалл размером до 1,5 см³ для замещения $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{D}_2\text{O}$ помещался в автоклав, заполненный тяжелой водой (чистота 99,5%). Для ускорения процесса обмена автоклав нагревался до температуры 98°. Давление в автоклаве при 98° определялось стопроцентным заполнением его объема тяжелой водой при 20°. В этих условиях за 60—80 час. достигалось 95% замещение протонов в образцах на дейтероны, что даст при статистически равновероятном замещении около 90% молекул воды в образцах в виде D_2O , 9,5% — в виде HDO и 0,25% — в виде H_2O . Указанные пропорции контролировались по спектрам я.м.р. протонов. После извлечения образцов из тяжелой воды они покрывались лаком во избежание потери дейтерия, происходившей на воздухе за 2—3 суток.

Съемка спектров я.м.р. дейтеронов проводилась на модифицированном спектрометре РЯ-2301 на частоте 6,5 МГц в интервале температур от —5 до +250°. При комнатной температуре изучались угловые зависимости дублетных расщеплений $\Delta\nu$ спектров и ширины компонент дублета при вращении кристалла вокруг оси [001] (рис. 1). Из наблюдаемой угловой зависимости $\Delta\nu$ можно определить константу квадрупольной связи (к.к.с.) дейтеронов e^2Qq/h (где e — заряд электрона, Q — квадрупольный момент дейтерона, q — наибольшая составляющая тензора градиента электрического поля (г.э.п.) в месте локализации дейтерона, h — постоянная Планка), параметр асимметрии тензора г.э.п. (η) и ориентацию главных осей тензора г.э.п. в структуре, исходя из формулы (²):

$$\Delta\nu = \frac{1}{4}(e^2Qq/h) [(3\cos^2\theta - 1) + \eta \sin^2\theta \cdot \cos 2\varphi], \quad (1)$$

где θ — угол между направлением внешнего магнитного поля $\mathbf{H}_0$ и главной осью z тензора г.э.п., φ — угол между проекцией направления $\mathbf{H}_0$ на плоскость xy тензора г.э.п. и его наименьшей по абсолютной величине осью x . Наблюдаемой угловой зависимости $\Delta\nu$ соответствуют два пространственно неэквивалентных тензора г.э.п., главные оси которых ориентированы параллельно [001], а оси x — параллельно [110] и [$1\bar{1}$ 0]. Таким образом, симметрия угловой зависимости $\Delta\nu$ полученных спектров я.м.р. дейтеронов в эдингтоните полностью соответствует псевдотетрагональной симметрии этих кристаллов (являющихся строго тетрагональными без учета упорядоченного расположения Si и Al). Величина к.к.с. и параметра асимметрии при +20° равна:

$$e^2Qq/h = 48 \pm 1 \text{ кгц}, \quad \eta = 0,15 \pm 0,02.$$

Для анализа происхождения наблюдаемой величины к.к.с. следует учесть прежде всего, что для ядер дейтерия в молекулах D_2O главная ось тензора г.э.п. ориентирована вдоль связи $O-D$, а величина к.к.с. варьирует в пределах от 200 до 300 кгц (при $\eta \approx 0,2$). Учитывая, что в структуре эдингтонита ⁽³⁾ направления $O-D$ наклонены на угол $40-70^\circ$ к направлению $[001]$, можно заключить, что ни величина к.к.с., ни ориентация осей тензора г.э.п. не согласуются с представлением о наличии в структуре эдингтонита при температуре 20° жестко связанных молекул воды.

Можно предполагать, в соответствии с данными п.м.р. ⁽⁴⁾, что измененные величины к.к.с. и ориентации осей тензора г.э.п. на ядрах дейтерия в

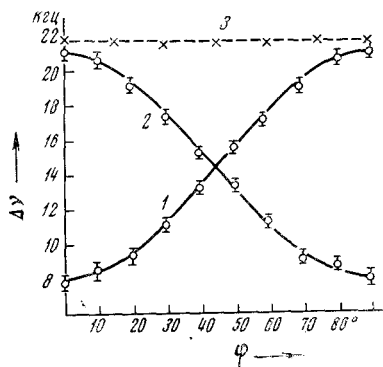


Рис. 1

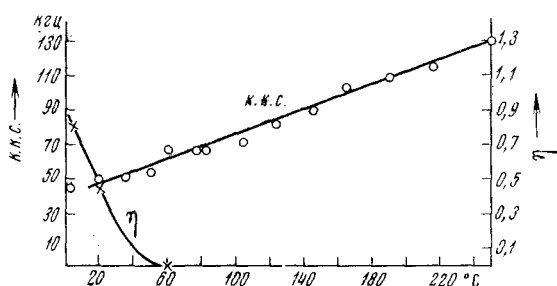


Рис. 2

Рис. 1. Угловая зависимость расстояний между максимумами крутизны резонансных кривых D^2 в эдингтоните при вращении кристалла вокруг оси $[001]$. Кривые 1, 2 вычислены по формуле (4). Кривая 3 соответствует величине расщепления между резонансными линиями D^2 при 70°

Рис. 2. Температурная зависимость константы квадрупольной связи (к.к.с.) и параметра асимметрии (η) для ядер D^2 в эдингтоните

эдингтоните происходит в результате кольцевой диффузии молекул воды в полостях его структуры. Каждая из таких полостей содержит 4 молекулы воды, связанных с Ba^{2+} и атомами кислорода алюмосиликатного каркаса. Если частота обмена местами молекул воды выше, чем величина к.к.с. дейтериев в D_2O , то на каждой из них будет действовать усредненный по всем занимаемым положениям г.э.п., так что расщепление дублета равно (если отсутствуют другие, кроме внутримолекулярного, вклады в г.э.п.):

$$\Delta\nu = \sum_i P_i \Delta\nu(\theta_i, \varphi_i), \quad \sum_i P_i = 1,$$

где φ_i и θ_i — полярные координаты i -го вектора $O-D$, дающего в отсутствие диффузии расщепление $\Delta(\theta_i, \varphi_i)$, а P_i — вероятность занятия i -й ориентации.

Используя структурные данные о величинах P_i , θ_i , φ_i , нашли

$$\langle e^2 Q q / h \rangle = (32 \pm 6) \text{ кгц}; \quad \langle \eta \rangle = 0,2.$$

Качественное согласие с опытными значениями к.к.с. и η при 20° подтверждает правильность предположения о наличии кольцевой диффузии молекул воды в структуре эдингтонита. Некоторое различие опытных и рассчитанных величин связано, по-видимому, с межмолекулярным вкладом в г.э.п.

Интересно отметить, что отличие от нуля параметра асимметрии тесно связано с симметрией положений, занимаемых молекулами воды при диффузии. Положения молекул воды, занимаемые при кольцевой диффузии, связаны осью симметрии второго порядка. Это допускает наличие трехос-

ного тензора г.э.п. и $\eta \neq 0$. Вместе с тем, поскольку симметрия кристалла в целом тетрагональна, а расположение содержащих воду полостей связано осью четвертого порядка, можно ожидать, что при наличии перескоков молекул воды из полости в полость, т. е. при диффузии воды в каналах структуры должно иметь место изменение симметрии тензора г.э.п. и уменьшение η до нуля.

Для выяснения этого обстоятельства были проведены температурные исследования спектров я.м.р. дейтерия в эдингтоните. На рис. 2 приведена полученная температурная зависимость к.к.с. и η , из которой можно видеть, что диффузия воды в каналах структуры эдингтонита наблюдается уже при температурах выше 60° , о чем свидетельствует равный нулю параметр асимметрии тензора г.э.п. Из температуры наблюдения диффузии и отмеченного выше условия влияния движения на спектры я.м.р. были найдены потенциальный барьер для диффузии тяжелой воды в эдингтоните и константа диффузии:

$$U_0 = 12 \text{ ккал/моль}, \quad D_0 = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек.}$$

Весьма неожиданным и интересным является практически линейный рост к.к.с. при температурах от -4 до $+250^\circ$ (высшей температуры наблюдения). Очевидно, что этот рост не может быть связан с внутримолекулярным взаимодействием в D_2O , ибо при усреднении в процессе движения внутримолекулярная составляющая г.э.п. может лишь уменьшаться.

Наблюдающееся явление практически линейного роста к.к.с. при увеличении температуры от 50 до 250° (высшей температуры наблюдения) обусловлено, по-видимому, постепенным изменением (с повышением температуры) координат узлов решетки, занимаемых молекулами воды в процессе диффузии. В указанном интервале температур происходит непрерывная дегидратация эдингтонита (по данным термогравиметрии, до $6-7$ вес. %), сопровождающаяся деформацией его (Al, Si) — O-каркаса.

Заметим в заключение, что экспериментальное наблюдение диффузии молекул воды в эдингтоните из одной полости в другую является подтверждением предположения Мейера ⁽⁶⁾ о возможности использования «поперечных окон» для диффузии молекул и ионов в волокнистых цеолитах. Эти «окна», имеющие диаметр $\sim 2,6$ Å, соединяют соседние в плоскости [001] полости в сеть каналов, перпендикулярных к оси [001]. Система каналов, параллельных [001], несмотря на их малое сечение ($\sim 2,1$ Å), по-видимому, также используется, как это известно, для других волокнистых цеолитов ⁽⁷⁾.

Институт геологии и геофизики
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
29 IX 1971

Институт физики им. Л. В. Киренского
Сибирского отделения Академии наук СССР
Красноярск

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Н. Ней, F. A. Bannister, Mineral. Mag., 23, 483 (1934). ² А. Абрагам, Ядерный магнетизм, М., 1963. ³ W. H. Taylor, R. Jackson, Zs. Kristallogr., 86, 53 (1933). ⁴ И. А. Белицкий, С. П. Габуда, А. Г. Лундин, ДАН, 172, № 6, 1318 (1967). ⁵ W. H. Taylor, Mineral. Mag., 24, 208 (1935). ⁶ W. M. Meier, Zs. Kristallogr., 113, 430 (1960). ⁷ С. П. Габуда, ДАН, 146, 840 (1962).