

УДК 549.67:538.13:538.27+541.12

МИНЕРАЛОГИЯ

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

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ГРАДИЕНТЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА ЯДРАХ Al^{27} В ЭДИНГТОНИТЕ — $Ba[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 4H_2O$

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

Наличие в структурах цеолитов значительных по объему открытых полостей, заполненных катионами и молекулами H_2O , позволяет использовать их в качестве модельных для выяснения характера изменений химической связи в неорганических полимерных каркасах пористых кристаллов под воздействием высокого давления.

В данной работе приведены результаты изучения я.м.р. Al^{27} в эдингтоните при давлении до 10 кбар. Эдингтонит $Ba[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 4H_2O$ — представитель группы волокнистых цеолитов (1), содержащий в пустотах

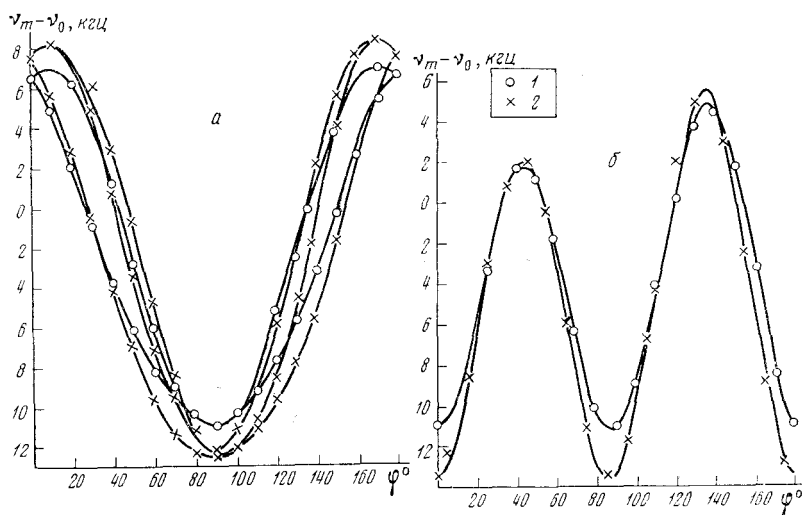


Рис. 4. Угловая зависимость частотного сдвига центральной компоненты спектра я.м.р. Al^{27} в эдингтоните ($\nu_m - \nu_0$) при вращении вокруг осей Y (а) и Z (б), где ν_0 — частота резонанса алюминия в растворе $Al_2(SO_4)_3$. 1 — 1 бар, 2 — 9,5 бар. 20°

алюмокремнекислородного каркаса поны бария и молекулы H_2O (2). Прозрачные призматические {110}, {110}, {001} монокристаллы эдингтонита из Böhlet, Westergotland (Швеция) были получены нами в Минералогическом музее АН СССР.

Для исследования была изготовлена немагнитная бомба высокого давления (3) из термообработанной (HRC 39—41) бериллиевой бронзы Бр-Б2. Внешний диаметр бомбы 27 мм позволил использовать ее для наблюдения я.м.р. в модифицированном спектрометре я.м.р. РЯ-2301 со стандартным электромагнитом, имеющим зазор 35 мм. В рабочем объеме бомбы размещались датчик я.м.р. (высокочастотная цилиндрическая ка-

тушка, вмещающая образец диаметром 7 и высотой 12 мм), а также манганиновый манометр и термopapa. В качестве среды, передающей давление, служила смесь обезвоженных трансформаторного масла и керосина (1:1) или сероуглерод. Конструкция бомбы позволяла фиксировать в ней давление, созданное при помощи гидравлического пресса, и использовать ее автономно от пресса для изучения ориентационных и температурных зависимостей на монокристаллах.

Съемка спектров я.м.р. Al^{27} велась на частотах 6 и 10 Мгц на спектрометре я.м.р. для широких линий с магнитной модуляцией и частотным прохождением спектра. Контроль частоты осуществлялся электронносчетным частотомером ЧЗ-30 с точностью не хуже 10^{-5} . При атмосферном давлении удавалось наблюдать интенсивные сигналы я.м.р. Al^{27} , находящиеся вблизи определяемой гиромагнитным отношением ядер алюминия частоты и относящиеся к переходам $+1/2 \rightleftharpoons -1/2$. Кроме того, наблюдались более слабые боковые сателлиты, отнесенные к переходам $\pm 3/2 \rightleftharpoons \pm 1/2$ и при некоторых ориентациях очень слабые сигналы, отнесенные к переходам $\pm 5/2 \rightleftharpoons \pm 3/2$.

При атмосферном давлении была изучена угловая зависимость расщепления боковых сателлитов $\nu' - \nu''$, являющегося разностью частот переходов $+3/2 \rightleftharpoons +1/2$ и $-3/2 \rightleftharpoons -1/2$. Изучалась также угловая зависимость сдвигов центральной компоненты спектра относительно сигнала я.м.р. свободных ядер Al^{27} (в нашем случае — водного раствора $Al_2(SO_4)_3$). На рис. 1 приведены полученные угловые зависимости сдвигов центральной компоненты спектра я.м.р. Al^{27} в эддингтоните.

С повышением давления до нескольких сотен бар интенсивность боковых сателлитов падала настолько, что они становились ненаблюдаемыми. Поэтому при высоком давлении изучались только сдвиги (их угловые зависимости) центральной компоненты спектра. Характер изменения спектра я.м.р. Al^{27} с повышением давления показан на рис. 2. Изменение этих сдвигов при возрастании давления до 9,5 кбар было линейным в пределах точности эксперимента ($\sim 3\%$). Угловые зависимости сдвигов центральной компоненты при высоком давлении приведены на рис. 1.

Появление боковых сателлитов в спектре я.м.р. Al^{27} связано с взаимодействием квадрупольного момента ядер алюминия с неоднородными электрическими полями в кристалле (^{4, 5}). Рассматривая квадрупольное взаимодействие в качестве возмущения (по отношению к зеемановскому взаимодействию магнитного ядра с внешним магнитным полем), мы считали (^{4, 5}) (в первом порядке теории возмущений) величиной расщепления сателлитов как функцию ориентации кристалла в магнитном поле, ориентации в кристалле главных осей тензора градиента электрического поля (г.э.п.) в месте локализации данного ядра, а также величины константы квадрупольной связи (к.к.с) и параметра асимметрии (η) тензора г.э.п. Во втором порядке теории возмущений те же величины опре-

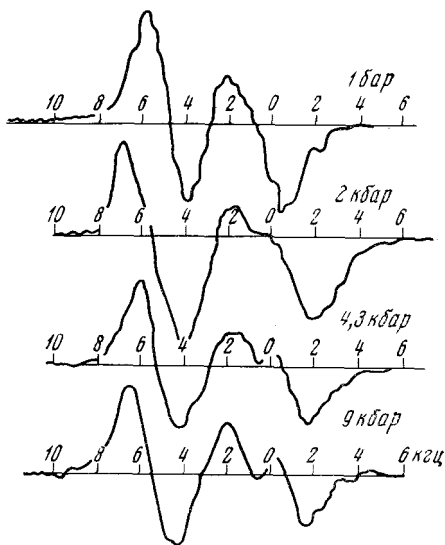


Рис. 2. Характер изменения спектров я.м.р. Al^{27} (переход между уровнями с $m = \pm 1/2$) в кингтоните при повышении давления до 9 кбар. Ориентация кристалла $[110] \perp \vec{H}_0$, $[001]$ составляет угол 45° с $\vec{H}_0$. Нулевое деление соответствует резонансной частоте Al^{27} в жидкой метке — растворе $Al_2(SO_4)_3$.

деляют сдвиг центральной компоненты, называемый обычно сдвигом второго порядка.

Используя методику анализа расщеплений сателлитов и сдвигов второго порядка, разработанную Волковым ⁽⁵⁾, мы провели анализ полученных экспериментальных данных. Результаты анализа собраны в табл. 1, где приведены направляющие косинусы главных осей тензора г.э.п. относительно направлений [100], [010] и [001] в кристалле, величина η и к.к.с. (e^2Qq/h , где e — заряд электрона, Q — квадрупольный

Таблица 1

Значения к.к.с. и η для Al^{27} в эддингтоните при разных давлениях

	$P_2 = 1$ бар		$P = 9$ кбар
	Al_1, Al_2	Al_3, Al_4	$Al_1 + Al_4$
e^2Qq/h , кгц	$2337,5 \pm 10$	$2334,5 \pm 10$	2870 ± 100
η	$0,226 \pm 0,01$	$0,238 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,03$

Таблица 2

Направляющие косинусы * главных осей (x, y, z) тензора г.э.п. по отношению к кристаллографическим осям X, Y, Z для Al^{27} в эддингтоните при $P = 1$ бар

		Главные оси тензора		
		x	y	z
Al_1	X	$-0,031 \pm 5$	$0,688 \pm 7$	$0,725 \pm 7$
	Y	$0,118 \pm 6$	$0,72 \pm 10$	$-0,681 \pm 8$
	Z	$-0,992 \pm 9$	$0,069 \pm 9$	$-0,102 \pm 8$
Al_2	X	$-0,05 \pm 2$	$0,685 \pm 7$	$0,726 \pm 9$
	Y	$-0,190 \pm 5$	$0,706 \pm 8$	$-0,681 \pm 7$
	Z	$-0,980 \pm 8$	$-0,175 \pm 9$	$0,093 \pm 6$
Al_3	X	$-0,244 \pm 9$	$0,694 \pm 9$	$0,677 \pm 5$
	Y	$-0,062 \pm 3$	$0,685 \pm 8$	$-0,724 \pm 6$
	Z	$0,968 \pm 2$	$0,219 \pm 7$	$0,124 \pm 8$
Al_4	X	$-0,092 \pm 4$	$0,721 \pm 7$	$0,685 \pm 10$
	Y	$-0,125 \pm 5$	$0,674 \pm 5$	$-0,727 \pm 9$
	Z	$-0,092 \pm 6$	$0,154 \pm 3$	$-0,028 \pm 8$

* Ошибка в определении величины направляющих косинусов указана для последнего знака.

момент ядра, q — наибольшая компонента г.э.п. и h — постоянная Планка) для атмосферного давления и давления 9,5 кбар. Меньшая точность данных, полученных при 9,5 кбар, обусловлена тем, что для анализа были использованы лишь сдвиги центральной компоненты, в то время как данные для атмосферного давления основываются в первую очередь на результатах анализа расщеплений сателлитов (заметим, что результаты анализа угловой зависимости сдвигов центральной компоненты спектра при атмосферном давлении совпадают с результатами анализа угловой зависимости величин $\nu' - \nu''$).

При рассмотрении полученных данных следует учитывать, что величина г.э.п. обратно пропорциональна кубу расстояний между зарядами, т. е. приблизительно обратно пропорциональна объему элементарной ячейки ⁽⁶⁾. Поэтому увеличение к.к.с. в 1,23 раза при давлении 9,5 кбар должно отвечать такому же уменьшению объема элементарной ячейки, что, по-видимому, на порядок превышает реально возможную величину. Причина столь сильного изменения величины к.к.с. может быть связана, в первую очередь, со значительным вкладом в г.э.п. несферического рас-

пределения электронной плотности ионов Al^{3+} из-за частично ковалентного характера межатомных связей в изучаемом алюмосиликате. Можно предполагать, что весьма малые изменения геометрии межатомных связей будут приводить к изменению распределения электронной плотности, что из-за близости к ядрам Al^{27} будет фиксироваться как сильное изменение величины к.к.с. Al^{27} .

Если бы сокращение решетки под действием гидростатического давления было во всех направлениях одинаково, ориентация главных осей тензора г.э.п. должна была бы остаться неизменной. В нашем же случае увеличение давления сопровождается поворотом тензоров г.э.п. вокруг оси [001]. Учитывая, что главная ось тензора г.э.п. лежит в плоскости (001), можно сделать вывод, что сжатие кристалла (и вытекающее из него изменение тензора г.э.п.) происходит главным образом в плоскости (001). Причину подобного явления нетрудно понять при рассмотрении структуры эдингтонита⁽²⁾. Вытянутые вдоль оси [001] «волокна» (Al, Si) — O-каркаса, элементарное звено которых имеет состав $[Al_2Si_3O_{10}]$, могут быть сжаты или вытянуты только лишь за счет изменения расстояний Si — O и Al — O. В то же время, сжатие структуры в плоскости (001) требует лишь поворота волокон вокруг их осей и изменения валентных углов Si — O — Si и Si — O — Al при атомах кислорода, соединяющих отдельные волокна.

Подтверждением наличия поворота волокон является отмечавшееся выше изменение угла между проекциями главных осей тензоров г.э.п. (табл. 1) на относящихся к различным волокнам Al_1 , Al_2 и Al_3 , Al_4 с 4° при атмосферном давлении до 10° при 9,5 кбар. Отсюда еще нельзя получить величину реального поворота волокон, поскольку вклад в г.э.п. на Al^{27} дает вся решетка и связь между изменением ориентации тензоров г.э.п. и поворотом цепочек имеет весьма сложный характер.

Сильные изменения (Al, Si) — O-каркаса эдингтонита при высоком давлении не могут не сказываться на подвижности содержащихся в каналах молекул H_2O . Измеренное нами протонное время релаксации T_2 в эдингтоните при 9,5 кбар в два раза меньше, чем при атмосферном давлении, что указывает на существенное уменьшение подвижности H_2O . Причиной плавного уменьшения подвижности H_2O в структуре может быть только увеличение потенциальных барьеров для диффузии, происходящее за счет сокращения длины H-связей вследствие уменьшения межатомных расстояний, в соответствии с данными я.м.р. Al^{27} .

Институт геологии и геофизики
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
28 IX 1971

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

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. M. Meier, Zeolite Structures, Molecular Sieves, London, 1968, p. 28.
² W. H. Taylor, R. Jackson, Zs. Kristallogr., 86, 53 (1933). ³ Б. И. Обмоин, А. К. Мороз, И. А. Белицкий, В сборн. Экспериментальные исследования по минералогии, Новосибирск, 1971. ⁴ R. V. Pound, Phys. Rev., 79, 605 (1950).
⁵ G. M. Volkoff, Canad. J. Phys., 31, 820 (1953). ⁶ Д. Бенедек, в сборн. Твердые тела под высоким давлением, М., 1966.