

СПЕКТРЫ ЯМР ПРОТОНОВ ВОДЫ В ПОРОШКАХ ЦЕОЛИТОВ

Сапига А. В., ассистент,

Полулях С.Н., кандидат физико-математических наук, доцент

В твердых телах с внутренней подвижностью особый интерес представляет *переходная область температур*, в которой частота молекулярной подвижности сравнима с шириной спектра магнитного резонанса. Именно в этой области экспериментально наблюдаются существенные отличия спектров ЯМР твердых тел от вязких жидкостей, для которых экспериментально наблюдаемое влияние температуры на форму спектра магнитного резонанса хорошо описывается в рамках существующих теорий [1].

При исследовании сигналов ЯМР от протонов молекул воды в монокристаллическом натролите в переходной области температур нами наблюдались сложные спектры [2], представляющие собой суперпозицию пейковских дублетов жесткой решетки и узкой линии в центре спектра, традиционно приписываемой молекулам воды с более высокой подвижностью. Интерпретировать эти спектры в рамках известных подходов не представлялось возможным в [2], так как узкая центральная линия наблюдалась при одних, и отсутствовала при других ориентациях кристалла в магнитном поле при одной и той же температуре.

Для анализа температурной модификации спектров ЯМР в работе [2] предложен подход, состоящий в том, что при любой температуре молекулярная подвижность представляет собой диффузию молекул воды по регулярным положениям решетки так, что время жизни молекулы в состоянии с фиксированным пространственным положением есть случайная величина с гауссовым распределением. Среднее значение этого распределения – время корреляции τ_c . В результате компьютерного моделирования получено [2], что при большой дисперсии распределения, сравнимой со средним значением, воспроизводятся известные ранее результаты [1]. При меньших значениях дисперсии распределения, то есть при более однородном характере поведения молекул воды, воспроизводятся суперпозиционные спектры, экспериментально наблюдаемые в натролите.

Целью настоящей работы является развитие подхода, предложенного в работе [2], для анализа спектров ЯМР протонов воды в порошках цеолитов. Экспериментально наблюдаемые спектры ЯМР протонов воды в порошке натролита приведены на рис.1а, а в порошке шабазита – на рис.1б. Оба минерала относятся к группе цеолитов. Структурные особенности цеолитов таковы, что молекулы воды занимают в каналах цеолита положения с фиксированной ориентацией при низкой температуре и могут легко перемещаться между этими позициями при высокой температуре. Наиболее простая модель подвижности может быть использована для натролита, так как в этом случае при произвольной ориентации магнитного поля имеется только четыре неэквивалентных положения молекул воды, различающихся величиной пейковского расщепления.

Следуя подходу работы [2], непосредственно рассчитывался одноимпульсный сигнал свободной индукции. Спектр ЯМР получался как результат Фурье-преобразования сигнала индукции. Ориентация каждой из частиц порошка относи-

тельно магнитного поля задавалась углами φ и θ . При моделировании методом Монте Карло полагалось, что полярный угол φ есть случайная величина с равномерным распределением из диапазона $[0, 2\pi]$. Условие равновероятной вероятной ориентации для азимутального угла состояло в том, что $\cos\theta$ есть случайная величина с равномерным распределением из диапазона $[-1, 1]$. Угол, который составляет межпротонный вектор молекулы воды с полем до и после скачка, определяется кристаллической решеткой.

Время корреляции τ_c определяется глубиной потенциальной ямы для молекулы воды в решетке цеолита и, при фиксированной температуре T , может быть определено из закона Аррениуса $\tau_c = \tau_0 \exp\{E / k T\}$. Для натролита энергия активации $E = 14$ ккал/моль, $\tau_0 = 10^{-12}$ сек [3].

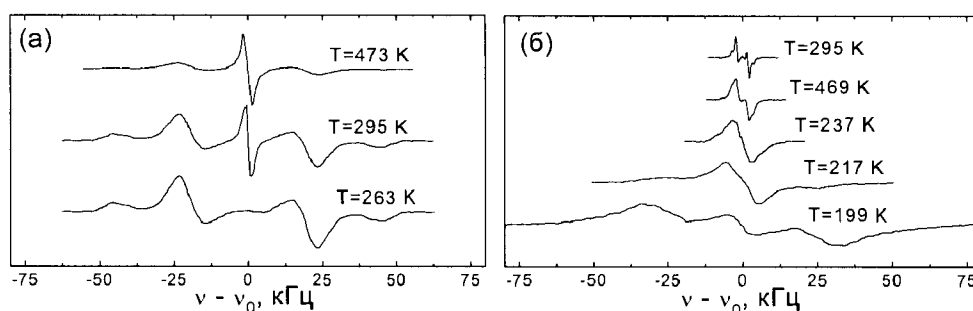


Рис. 1. Спектры ЯМР протонов молекул воды в порошке натролита (а) и шабазита (б).

ν_0 – центральная частота.

Расчетные спектры ЯМР протонов молекул воды в натролите при различных температурах приведены на рис.2. Приведенные спектры получены при дисперсии времени жизни $\sigma_c = 0.35\tau_c$. Основная особенность экспериментально наблюдаемых спектров ЯМР в цеолитах состоит в том, что переход от спектра жесткой решетки к спектру, суженному молекулярной подвижностью, происходит так, что в переходной области температур наблюдается суперпозиционный спектр (рис.1). В рамках предлагаемого подхода представляется возможным путем компьютерного моделирования воспроизвести экспериментально наблюдаемые особенности (рис.2). Уширение спектральных линий в расчетных спектрах меньше, чем в экспериментальных вследствие того, что при расчетах не учитывались межмолекулярные взаимодействия. Кроме того, температурный диапазон существования суперпозиционного спектра в расчетных спектрах $\Delta T \approx 40 \text{ K}$, что примерно вдвое больше экспериментального значения для натролита и примерно соответствует температурному диапазону переходной области в шабазите.

В рамках предлагаемого подхода спектры в переходной области температур объясняются *одним временем корреляции* в отличие от предлагавшегося ранее широкого асимметричного распределения времен корреляции [4]. Предположение об

однородном характере подвижности молекул воды в цеолитах хорошо согласуется с другими экспериментами, например, с исследованиями дегидратации цеолитов [4].

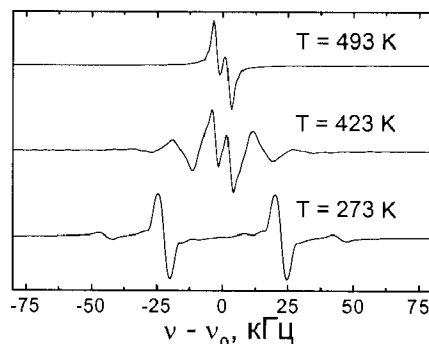


Рис. 2. Расчетный спектр ЯМР протонов молекул воды в порошке натролита.

Суперпозиционные спектры в переходной области температур наблюдаются не только в цеолитах, но и в ряде кристаллогидратов, твердых электролитов и некоторых ионных кристаллов, в которых имеет место диффузия молекул по регулярным позициям кристаллической решетки. Однако, вопрос о том, является ли предлагаемая модель универсальной для всех твердых тел, или она применима только в частном случае цеолитов, остается открытым и требует дальнейших исследований.

Литература

1. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М.: МИР, 1981.
2. Polulyakh S. N., Sapiga N.A. Simulation of Influence of Water Molecules Motion on Proton NMR spectra in Natrolite. // Proceedings of the Joint 29th AMPERE - 13th ISMAR International Conference. Berlin, 1998, v.2, p. 650 - 651.
3. Thompson R.T., Knispel R.R., Petch H.E. NMR study of the molecular motion of the water in natrolite. Can. J. Phys. **52**, 2164 - 2173, 1974.
4. Resing H.A. Apparent phase-transition effect in NMR spin-spin relaxation time caused by a distribution of correlation time. J.chem.phis., **43**, №2, 669-678, 1965
5. Peng C.J. Termal analysis study of the natroline group. Am. Minerolog. **40**, 834-839, 1955