

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

С. П. Габуда, Г. М. Михайлов, К. С. Александров,
Поведение цеолитной воды и симметрия гармото-
ма, *Докл. АН СССР*, 1963, том 153, номер 6, 1360–
1362

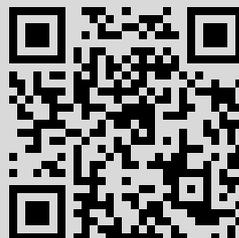
Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 84.237.90.20

21 ноября 2022 г., 10:26:39



С. П. ГАБУДА, Г. М. МИХАЙЛОВ, К. С. АЛЕКСАНДРОВ
ПОВЕДЕНИЕ ЦЕОЛИТНОЙ ВОДЫ И СИММЕТРИЯ
ГАРМОТОМА

(Представлено академиком М. М. Дубининым 26 VII 1963)

Структура гармотома — $Ba_2Al_4Si_{12}O_{32} \cdot 12H_2O$ была недавно расшифрована группой японских авторов (1). Было показано, что гармотом принадлежит к пространственной группе $P2_1$ и имеет параметры ячейки:

$$a = 9,87\text{Å}, b = 14,14\text{Å}, c = 8,78\text{Å}, \beta = 124^\circ 50'.$$

Гармотом является представителем семейства цеолитов с трехмерным алюмосиликатным каркасом, в полостях которого располагаются ионы Ва и молекулы кристаллизационной воды. Элементарная ячейка кристалла содержит две полости, связанные осью симметрии 2_1 , и в каждой полости находится один атом Ва и 6 молекул воды. Авторы работы (1) не обнаружили заметных отклонений от центра симметрии в положении всех атомов, кроме кислородов двух молекул воды, в то время как наличие пьезоэлектрических свойств у этого кристалла (2) свидетельствует об отсутствии центра симметрии. Поскольку положение атомов водорода в работе (1) не определялось, можно было предполагать, что отклонения от centrosимметричной структуры в значительной степени связаны с положением протонов цеолитной воды. Исследования проводились методом ядерного магнитного резонанса (я.м.р.), чувствительным к положению и характеру подвижности протонов в структуре (3,4).

Монокристалл гармотома (Шотландия) размерами $4 \times 4 \times 6$ мм³ был получен из Минералогического музея АН СССР (№ 51815). Гониометрические измерения и обнаружение двух различных по совершенству плоскостей спайности $\{010\}$ и $\{001\}$ (5) позволили однозначно определить ориентировку кристалла. Отметим, что гармотом можно рассматривать как псевдоромбический, если произвести переход к новым осям ячейки: $a' = a_0$; $b' = b_0$ и $c' = 2c_0 + a_0$. Тогда ось c' отклоняется от плоскости $\{001\}$ лишь на $28'$. На установке, описанной в (3), при комнатной температуре была исследована ориентационная зависимость спектров я.м.р. при вращении образца вокруг трех неэквивалентных направлений в кристалле. Спектры представляют собой квадруплеты, которые при некоторых ориентациях вырождаются в триплеты, дублеты и синглеты. На рис. 1 приведена зависимость дублетных расщеплений спектров я.м.р. при вращении кристалла вокруг оси b . Малая величина $\Delta H_{\text{макс}}$ по сравнению с $\Delta H_{\text{макс}} = 20$ эрст. в обычных кристаллогидратах с фиксированными положениями протонов указывает на подвижность протонов в структуре гармотома (6).

Результаты экспериментов удалось объяснить лишь в предположении, что молекулы воды обладают двумя вращательными степенями свободы (прецессия). В этом случае, как показал Яно (7), зависимость дублетных расщеплений от ориентации имеет вид

$$\Delta H = \frac{3}{4} \mu r^{-3} (3\cos^2 \alpha - 1) (3\cos^2 \beta - 1) (3\cos^2 \gamma - 1), \quad (1)$$

где μ — магнитный момент протона, r — расстояние Н — Н в молекуле воды, равное $1,60$ Å, α — угол реориентации, β — угол прецессии и γ — угол

между осью прецессии и направлением внешнего магнитного поля. Экспериментальной зависимости, приведенной на рис. 1, соответствует наличие двух осей прецессии, ориентированных под углами $\pm 10^\circ$ к оси c' в плоскости $a'c'$. При этом $\alpha = 90^\circ$ и $\beta = 40^\circ$.

Таким образом, в структуре гармотома имеются две группы молекул воды, прецессирующие вокруг двух различных осей, направленных под углом 20° друг к другу.

Поскольку интенсивности всех линий квадруплета одинаковы, необходимо сделать вывод, что обе группы содержат равное количество молекул воды.

Для более подробного выяснения характера подвижности цеолитной воды были записаны спектры я.м.р. гармотома в интервале температур $-196^\circ \div +165^\circ$. Кристалл был ориентирован так, что направление магнитного поля совпадало с диагональю между осями a' и c' . Некоторые из спектров, полученных при этой ориентации приведены на рис. 2. При -196° спектр — широкий, характерный для гидратов с фиксированным расположением протонов. Тонкая структура не проявляется, что оказывается следствием наличия в структуре большого числа различным образом ориентированных протон-протонных направлений. При повышении температуры, начиная примерно с -100° , спектр начинает сужаться, превращаясь при -60° в дублет с довольно широкими компонентами. Это означает, что в структуре появилась подвижность молекул воды, подобная подвижности при комнатной температуре (прецессия).

Однако ширина компонент дублета свидетельствует о том, что либо оси прецессии каждой из молекул воды несовпадают друг с другом, но близки к направлению c' , либо углы прецессии разных молекул могут отклоняться от значения $\beta = 40^\circ$ на небольшую величину. При -20° обе компоненты дублета начинают в свою очередь расщепляться на две узкие линии, так что при -4° спектр имеет вид квадруплета, характерного для этой ориентации кристалла при комнатной температуре.

Таким образом, уже при -4° в структуре выделилось два направления осей прецессии и угол прецессии β одинаков для всех молекул воды. Можно ожидать, что с повышением температуры угол прецессии будет увеличиваться

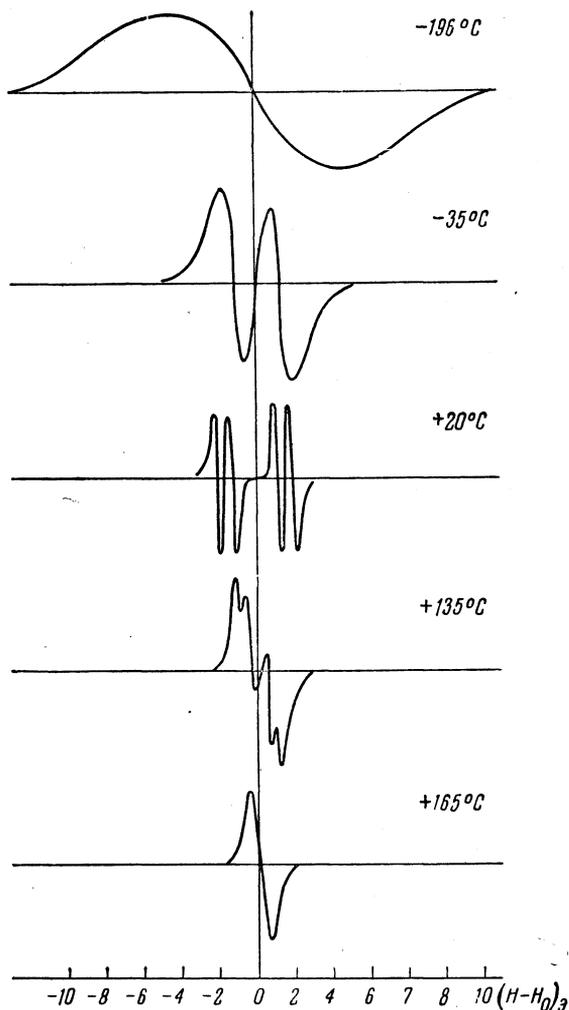


Рис. 1. Зависимость дублетных расщеплений спектров магнитного резонанса протонов в гармотома при вращении кристалла вокруг оси b . Углы отсчитываются от направления c'

и, согласно ⁽¹⁾, расщепление квадруплета уменьшается. Такой эффект действительно наблюдался и при $+165^\circ$ квадруплет вырождался в синглет шириной 1,2 эрст, чему соответствует увеличение β до $54^\circ 40'$.

Как следует из структуры ⁽¹⁾, каждая из молекул воды в гармотоме имеет разное окружение. Необычным в поведении цеолитной воды оказывается тот факт, что, несмотря на разное окружение, все молекулы воды ведут себя одинаково. Приходится предположить, что это обусловлено коллективным

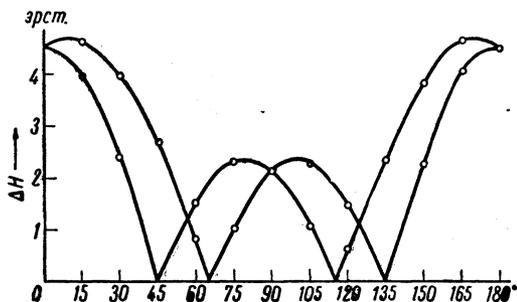


Рис. 2. Спектры магнитного резонанса протонов воды в гармотоме при различных температурах

взаимодействием молекул воды. В этом случае изменение состояния подвижности от низких температур, когда каждая молекула воды ориентирована в соответствии со своим окружением, к более высоким температурам, при которых начинает проявляться коллективное движение воды, должно сопровождаться фазовым переходом.

Остается неясным вопрос, вокруг каких осей прецессируют молекулы воды, занимающие данную полость в структуре. Наиболее естественным было

бы предположить, что все шесть молекул воды в полости прецессируют вокруг одной и той же оси, наклоненной к оси c' под углом $+10^\circ$ или -10° . В этом случае из условия отсутствия в кристалле остаточного электрического момента необходимо иметь в элементарной ячейке не менее 4-х полостей, т. е. необходимо удвоить период по c' или a' . Можно также предположить, что в каждой полости имеется две группы молекул воды, которые прецессируют вокруг разных осей. Как в том, так и в другом случае расположение осей прецессии молекул воды удовлетворяет наличию винтовой оси второго порядка и по отношению к расположению протонов структура, по-видимому, центросимметрична.

Таким образом, можно утверждать, что вероятности распределения протонов в структуре гармотома приблизительно центросимметричны. Тогда ацентричность структуры следует полностью связывать с отклонениями двух молекул воды, отмеченными в ⁽¹⁾, а также с присутствием в структуре небольшого количества щелочных элементов, не учтенных при расшифровке структуры.

Авторы поблагодарили Ю. Л. Орлову за содействие в получении кристалла гармотома.

Институт физики
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
25 II 1963

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Sadauaga, E. Magumo, Y. Takeuchi, Acta Crystallogr., 14, 1153 (1961). ² Y. Iitaka, Acta Crystallogr., 6, 663 (1953). ³ А. Г. Лундин, Г. М. Михайлов, Приборы и техн. эксп., № 2, 90 (1960). ⁴ К. С. Александров, А. Г. Лундин, Г. М. Михайлов, Кристаллография, 5, 84 (1960). ⁵ А. Н. Винчелл, Г. Винчелл, Оптическая минералогия, ИЛ, 1953. ⁶ А. Эндрю, Ядерный магнитный резонанс, ИЛ, 1957. ⁷ R. Yano, J. Phys., Soc. Japan, 14, 942 (1959).