

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

УДК 548.0; 537.226

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ И ДИНАМИКИ ПРОТОНОВ В КРИСТАЛЛЕ $Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ МЕТОДОМ ЯМР

Ю.Е. Яблонская, Ю.Н. Иванов*

Методом ядерного магнитного резонанса в широком температурном интервале исследован кристалл $Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, который принадлежит к новому семейству протонных проводников, со сложной системой водородных связей. Выяснен микромеханизм перехода этого кристалла в фазу протонного стекла при температуре 240 К. Установлены положения протонов молекулы воды и выяснены причины сильной анизотропии протонной проводимости в этом кристалле.

В последние годы кристаллы с высокой протонной проводимостью стали одним из наиболее интересных объектов исследования. Это вызвано, с одной стороны, возможностью изучения фундаментальных проблем ионной проводимости, с другой – важным прикладным значением этих соединений. В частности, такие вещества широко используются в современной технике в качестве твердых электролитов. Кристалл $Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (PCHS) принадлежит к семейству протонных кристаллов с общей формулой $M_5X_3(AO_4)_4 \cdot X_2O$, где $M = K, Rb, Cs, NH_4$; $X = H, D$; $A = S, Se$, большинство из которых обладает высокой протонной проводимостью. Характерным отличием кристалла PCHS от других представителей этого класса протонных проводников является наличие перехода этого кристалла при температуре ниже 240 К в стеклоподобную фазу, а также существование анизотропии ионной проводимости во всем интервале температур.

Благодаря своим столь необычным свойствам кристалл PCHS активно исследовался с использованием различных методов: рентгеноструктурного анализа [1], неупругого рассеяния нейтронов [2], ЭПР, оптической [3] и диэлектрической спектроскопии [4]. Однако до сих пор не выяснено положение протонов молекулы воды в данном кристалле и недостаточно изучена динамика протонов водородных связей. В работах [5, 6], посвященных исследованию кристалла PCHS с помощью метода протонного магнитного резонанса (ПМР), была сделана попытка ответить на некоторые из этих вопросов. Однако следует отметить, что из-за сильного диполь-дипольного взаимодействия между всеми протонами кристалла даже дублетное расщепление, характерное для пары протонов молекулы воды, слабо разрешено, а изменение с температурой второго момента центральной компоненты описывает лишь некое усредненное поведение протонов всех водородных связей. Поэтому сделанный в работе [5] вывод о том, что переход кристалла в состояние протонного стекла связан с вымораживанием протонов, соединяющих тетраэдры SO_4 в плоскости (001), недостаточно обоснован. Более того, из представленных в работе спектров невозможно определить и ориентацию молекул воды с приемлемой точностью.

Принципиально новые возможности в исследовании как структурных аспектов, так и динамики протонов водородных связей открывает ЯМР-дейтерия. С этой целью кристалл PCHS был частично продейтерирован – 60 % протонов кристалла было замещено на дейтерий. В отличие от протонов, ядра дейтерия обладают электрическим квадрупольным моментом. Это позволило использовать метод ЯМР квадрупольных ядер и наблюдать за каждой структурной позицией протонов отдельно.

Методика эксперимента

Частично дейтерированные (60 %) кристаллы PCHS были выращены в Институте кристаллографии из водного раствора, содержащего соответствующее количество тяжелой воды. Кристалл представлял собой плоский шестигранник, размер которого был примерно $0,5 \text{ см}^3$. Запись ЯМР-спектров дейтерия проводилась на импульсном ЯМР-спектрометре AVANCE 300 на ларморовской частоте 46,073 МГц. Для исключения влияния «мертвого времени» приемника ЯМР-спектрометра использовалась спин-эхо последовательность с расстоянием между импульсами 25 μs и длительностью 90-градусного импульса около 4 μs . Для подавления уширения ^2H ЯМР линий из-за диполь-дипольного взаимодействия с остающимися протонами применялась

* © Ю. Е. Яблонская, Красноярский государственный университет; Ю.Н. Иванов, Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, г. Красноярск, 2006.

протонная развязка – одновременно с записью спада свободной прецессии дейтерия на протоны воздействовал мощный радиочастотный импульс с частотой ларморовской прецессии последних (300,14 МГц).

Экспериментальные результаты и обсуждение

В исследуемом интервале температур (200-340 К) кристалл PCHS имеет гексагональную структуру $R\bar{3}m$ $a = 6.2455 \text{ \AA}$, $c = 29.6900 \text{ \AA}$, $Z = 2$ [1]. Структурный мотив кристалла образован двойными слоями тетраэдров SO_4 , соединенных сложной сеткой линейных водородных связей $S-O \dots H \dots O$. В структуре имеется три связи этого типа, одна из которых связывает слои тетраэдров вдоль оси c , две другие расположены в перпендикулярной к этой оси плоскости (рис.1). Назовем протоны, находящиеся на этих связях, H_1 и H_2 , H_3 соответственно. Для водородных связей H_2 , H_3 характерно, что вместо единственной возможной связи этого типа между тетраэдрами возникают её варианты. Варианты данной связи энергетически и структурно эквивалентны, поэтому свободный протон может равновероятно занять любое из положений. Линейные H -связи - это очень слабые связи с неглубоким потенциальным минимумом для протона. В определенном интервале температур энергия возбуждения протона, полученная от тепловых флуктуаций, достаточна для преодоления невысокого потенциального барьера, в результате чего протон становится свободным и может занять вакантное место на другой связи того же типа. Прыжковый процесс обмена протонами в сетке водородных связей приводит к динамическому разупорядочению структуры. Под действием приложенного электрического поля свободные протоны способны двигаться по системе H -связей, обеспечивая ионную проводимость в кристалле. Известно, что в PCHS протонная проводимость анизотропна и имеет наибольшую величину в плоскости (001). В ортогональном к (001) направлении также существуют линейные H -связи, однако вдоль этого направления протонная проводимость почти на два порядка ниже.

Молекулы воды в данном кристалле располагаются между слоями тетраэдров SO_4 . Вода в кристалле случайным образом заселяет только 1/6 часть возможных позиций. Методом рентгеноструктурного анализа выяснить положения протонов молекулы воды не удалось.

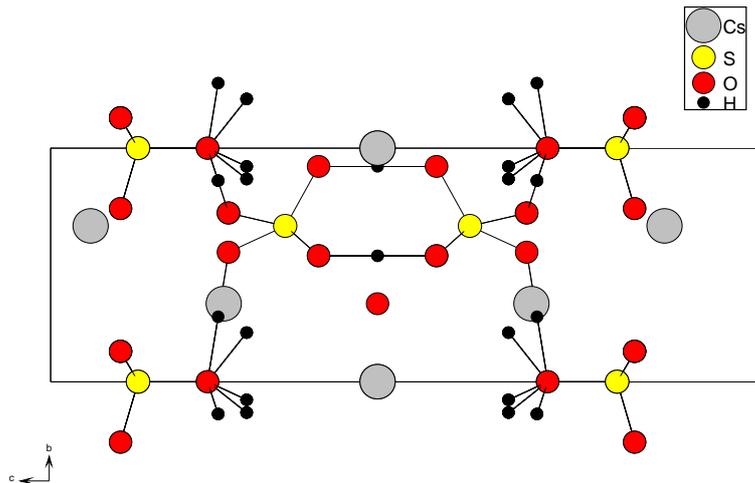


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры гексагональной фазы кристалла PCHS на плоскости (100)

Основа нашего исследования кристалла PCHS состоит в интерпретации спектров ЯМР дейтерия. В случае сильного внешнего магнитного поля H_0 , когда энергия зеемановского взаимодействия значительно превышает энергию взаимодействия квадрупольного момента ядра с внутрикристаллическим полем, последнее приводит к возмущению эквидистантных зеемановских уровней и расщеплению линии ЯМР на $2I$ (I – спин ядра) компонент, расположенных симметрично относительно частоты ν_0 ларморовской прецессии в поле H_0 . Следовательно, спектр ЯМР дейтронов ($I_D = 1$) состоит из дублетов, число которых для монокристаллического образца определяется в общем случае числом магнитно-неэквивалентных ядер дейтерия. Величина квадрупольного расщепления $\nu_2 - \nu_1$ определяется выражением

$$\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1 = \frac{6eQ}{4h} V_{zz}^{LAB} = \Phi_{zz}, \quad (1)$$

где Q - квадрупольный момент ядра, e - заряд электрона, h – постоянная Планка, V_{zz} - z -компонента (поле H_0 направлено вдоль оси z) градиента электрического поля (ГЭП) на ядре. Для простоты вместо V_{ij} далее будем использовать значения Φ_{ij} в частотных единицах. Тензор ГЭП является симметричным тензором второго ранга с нулевым шпуром, который отражает точечную симметрию положения исследуемого ядра. Из ориентационных зависимостей квадрупольных расщеплений по методу Волкова [7] могут быть найдены все

компоненты Φ_{ij} тензоров ГЭП для каждой из структурно-неэквивалентных позиций дейтерия в кристалле в лабораторной системе координат.

Известно [8], что для водородных связей направление главной оси тензора ГЭП Φ_{zz} приблизительно совпадает с направлением связи $O \dots O$, причем если протон занимает частную позицию на оси симметрии третьего (или более высокого) порядка, то тензор ГЭП аксиально-симметричный. Это позволяет отнести каждый тензор ГЭП к определенной водородной связи в кристалле и изучать динамические характеристики протонов, принадлежащих разным структурным позициям отдельно.

Для молекулярных групп D_2O тензор ГЭП существенно зависит от геометрии молекулы и ее подвижности. Для неподвижных и реориентирующихся групп картина спектров 2D , величины констант квадрупольной связи дейтерия и направления главных осей тензора ГЭП существенно различны.

В случае неподвижной молекулы наблюдается резонанс от двух ядер дейтерия – две пары дублетов с расщеплениями ~ 400 кГц. Тензоры ГЭП на каждом дейтроне молекулы D_2O почти аксиально симметричны: $\eta \sim 0$; константа квадрупольной связи имеет значение в пределах $200 \div 250$ кГц. Главные оси тензора направлены следующим образом: ось z параллельна $O - D$ связи, ось y перпендикулярна плоскости DOD.

Если молекула флиппирует вокруг биссектрисы валентного угла DOD с частотой корреляции $\nu_k \gg 10^5$ Гц, превышающей частоту квадрупольного взаимодействия, то градиенты электрических полей на ядрах дейтерия усредняются и характеризуются одним тензором ГЭП. Спектр такой молекулы представляет собой дублет с максимальным расщеплением ~ 200 кГц. Константа квадрупольной связи в этом случае равна $\sim 100 \div 130$ кГц. Параметр асимметрии при этом $\eta \sim 1$. Главные оси тензора для флиппирующей молекулы D_2O направлены так, что z – ось перпендикулярна плоскости молекулы DOD, y параллельна направлению D-D, а x направлена вдоль биссектрисы угла DOD. Таким образом, определяя экспериментально главные значения и направления главных осей тензора ГЭП для D_2O относительно осей кристалла, можно найти ориентацию и тип подвижности молекул воды в структуре.

Спектры ЯМР дейтерия кристалла PCHS исследовались в температурном интервале 340 – 180 К. Наиболее хорошо разрешенные спектры наблюдаются при температуре 220 К. Как уже отмечалось, в указанном температурном интервале кристалл PCHS имеет гексагональную симметрию и для полного определения параметров всех тензоров ГЭП достаточно изучить ориентационные зависимости квадрупольных расщеплений вокруг двух осей – s и a . Указанные ориентационные зависимости приведены на рис.2.

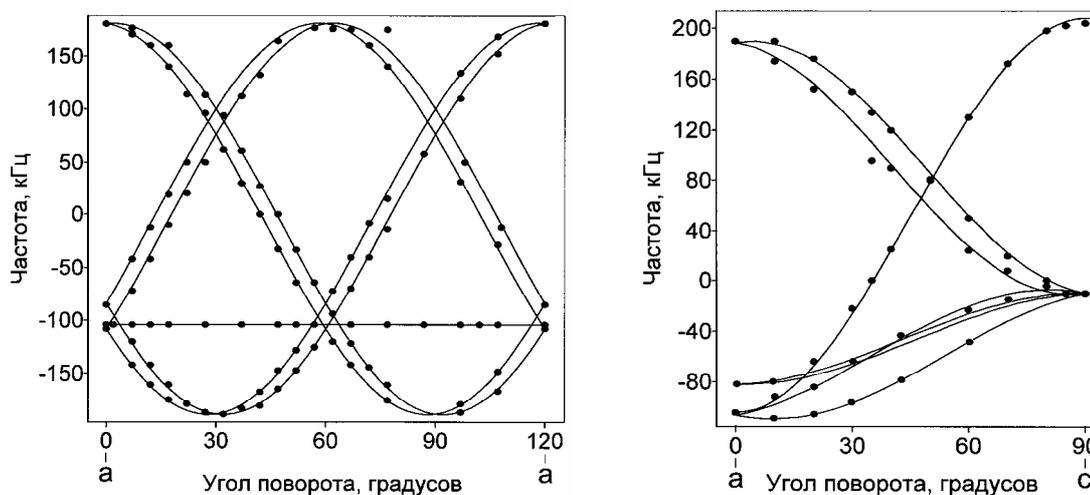


Рис.2. Ориентационные зависимости квадрупольных расщеплений от угла поворота кристалла PCHS вокруг оси s и a

По этим ориентационным зависимостям, которые описываются выражением [8]

$$\Delta \nu = A + D \cos 2(\varphi - \varphi_0), \tag{2}$$

с константами A , D , φ_0 , однозначно связанными с компонентами соответствующих тензоров, были найдены два типа тензоров ГЭП (табл. 1). Один из них - аксиально-симметричный тензор с константой квадрупольной связи, характерной для водородных связей. Направление его главной оси Φ_{zz} параллельно направлению оси s . Следовательно, обращаясь к структуре кристалла (рис.1.), можно сделать вывод, что этот тензор принадлежит протонам связи H_1 , занимающим частное положение на оси третьего порядка. Шесть тензоров другого типа имеют одинаковые главные значения: Φ_{xx} практически равно нулю, а $\Phi_{zz} \approx -\Phi_{yy}$, т.е. параметр асимметрии этих тензоров примерно равен единице, а константа квадрупольной связи характерна для флип-

пирующей молекулы воды. Из рентгеноструктурных данных известно положение кислорода молекул воды, следовательно, наши данные позволяют полностью определить структурную позицию воды.

Таблица 1

Параметры тензоров ГЭП при T=220 К для протонов водородных связей (H₁) и молекул D₂O кристалла PCHS

Главные значения тензоров ГЭП Φ_{ii} (kHz)	H(1)			Главные значения тензоров ГЭП Φ_{ii} (kHz)	D ₂ O		
	Направляющие косин. (абс. знач.) относит. кристаллограф. осей				Направляющие косин. (абс. знач.) относит. кристаллограф. осей		
	a	a*	c		a	a*	c
$\Phi_{xx} = -103$	1	0	0	$\Phi_{zz} = 190.8$	0.996	0.040	0.078
$\Phi_{yy} = -103$	0	1	0	$\Phi_{yy} = -180.6$	0.04 0.08	0.999	0.004
$\Phi_{zz} = 206$	0	0	1	$\Phi_{xx} = -10.2$		0.007	0.996

Температурные зависимости дейтронных ЯМР-спектров в кристалле PCHS исследовались в температурном интервале 180 – 340 К. На рис.3а приведены спектры, записанные в ориентации кристалла, когда магнитное поле H₀ направлено вдоль оси a, на рис. 3б – при H₀ вдоль оси c.

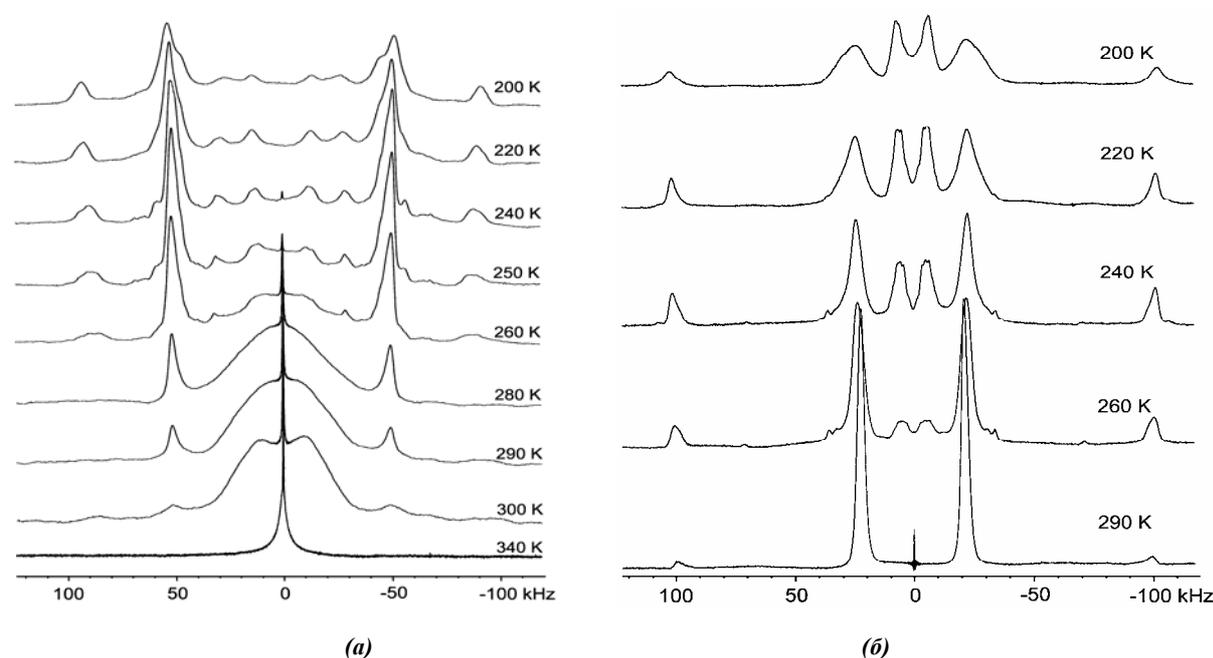


Рис. 3. Температурные зависимости спектров Cs₅H₃(SO₄)₄·1/2H₂O при ориентации кристалла, когда внешнее магнитное поле H₀ направлено (а) - вдоль оси a; (б) - вдоль оси c

Как видно из рис.3, при температуре выше 360 К существует только одиночная линия. Следовательно, квадрупольное взаимодействие при этой температуре усредняется до нуля, и все протоны вовлечены в интенсивное диффузионное движение. При понижении температуры до 287 К появляется дублет (рис.3), с расщеплением около 100 кГц. Интенсивность этого дублета, принадлежащего протонам на водородных связях, с дальнейшим понижением температуры возрастает. Следует отметить, что величина квадрупольного расщепления этого дублета при изменении температуры не меняется. Таким образом, ниже 300 К протоны H₁ не участвуют в диффузионном движении. Это согласуется с данными о анизотропном характере протонной проводимости, которая в плоскости (001) имеет наибольшую величину, а вдоль оси c кристалла почти на два порядка ниже. Помимо дублета при этой температуре на спектре присутствует широкая колоколообразная линия, соответствующая дейтронным спектрам ЯМР в переходной области, – когда корреляционная частота движения ядер порядка частоты квадрупольных расщеплений [9]. При дальнейшем понижении температуры до 240 – 220 К происходит локализация молекул воды. Они «застывают» в одном из шести равновероятных положений высокотемпературной фазы, при этом структура сохраняет свою симметрию лишь в «среднем». Следовательно, причиной образования стеклоподобной структуры в кристалле Cs₅H₃(SO₄)₄·H₂O является «вымораживание» подвижности молекул воды. С понижением температуры ниже 200 К (рис.3) происходит уширение компонент спектра ЯМР, принадлежащих молекулам D₂O. Это связано с замедлением скорости «флиппа» молекул воды. Как видно из температурных зависимостей спектров ЯМР в ориентации H₀ || a (рис.3а), линия, принадлежащая протонам H₂ и H₃, с понижением температуры сущест-

венно уширяется, а интенсивность ее падает вплоть до уровня шумов при $T \approx 180$ К. Это свидетельствует о замедлении подвижности протонов H_2 и H_3 , принадлежащих двумерной сетке водородных связей плоскости (001). Рассчитать спектр в переходной области не представляется возможным, однако двумерный характер подвижности в этой протонной подсистеме хорошо виден из температурной зависимости спектров при $H_0 \parallel c$ (рис.36). В этой ориентации дублет с расщеплением около 50 кГц, принадлежащий дейтронам H_2 и H_3 , имеет достаточно малую ширину компонент и свидетельствует о быстром обмене этих дейтронов. С понижением температуры ширина компонент плавно растет, т.е. скорость этого обмена уменьшается, однако вплоть до 180 К локализации протонов, принадлежащих двумерной сетке водородных связей плоскости (001) не происходит.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Merinov B. V. Structural study of $Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot xH_2O$ -alkali metal sulfate proton conductor / B. V. Merinov, A. I. Baranov, L. A. Shuvalov // Solid State Ionics. – 1994. - №74. – P. 53 –59.
2. Belushkin A. V./ A. V.Belushkin, C. J.Carlile, L. A.Shuvalov // Ferroelectrics. - 1995. - V. 164. - P. 21 - 29.
3. Шувалов Л. А. О новом фазовом переходе и изотопическом эффекте в кристаллах $Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ / Л. А.Шувалов, С. Г. Лушников // Кристаллография. – 1999. – Т.44. - С. 662–666.
4. Баранов А. И. Критическое поведение долговременной диэлектрической релаксации в новом классе протонных стекол / А. И. Баранов, О. А. Кабанов, Л. А. Шувалов // Письма в ЖЭТФ. – 1993. – Т.58. - В.7. - С. 584 – 590.
5. Fajdiga-Bulat A. M. NMR study of the fast protonic conductor $Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot H_2O$ / A. M. Fajdiga-Bulat, G. Lahajnar // Solid State Ionics. – 1995. - №77. - P. 101 – 104.
6. Lushnikov S. G. Evidence for a Quasi-Two-Dimensional Proton Glass State in $Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot xH_2O$ Crystals / S. G. Lushnikov, S. N. Gvasaliya, A. I. Fedoseev // Physical Review Letters. - 2001. - V. 86. - №13. - P. 2838 - 2841.
7. Бородин П. М. Ядерный магнитный резонанс / П. М. Бородин, М. И. Володичева – Ленинград: Изд-во Ленинградского университета, 1982. – 344 с.
8. Soda J. Deuteron Magnetic Resonance Study of Cupric Formate Tetrahydrate $Cu(DCOO)_2 \cdot 4D_2O$ / J. Soda, T. Chiba // Journal of the Physical Society of Japan. – 1969. - V.26. - №2. - P. 249 - 261.
9. Anderson P. W. A Mathematical Model for the Narrowing of Spectral Lines by Exchange or Motion / P. W. Anderson // Journal of the Physical Society of Japan. - 1954. - V. 9. - №3. – P. 316 - 339.

STRUCTURAL FEATURES AND MECHANISM OF PROTON TRANSPORT IN THE $Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ CRYSTAL STUDIED BY NMR

Yu. E. Yablonskaya, Yu. N. Ivanov

The mechanism of proton transport in partially deuterated crystal $Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ were studied by mean of one-dimensional Fourier transform 2H nuclear magnetic resonance (NMR). The results show that a freeze-out of crystal water reorientations was observed at temperature below 240 K. On the basis of our findings, we discuss the model for transition in a state of a proton glass about 260 K and microscopic mechanism of hydrogen transport in this crystal.