



**HAL**  
open science

# Combined $^2\text{H}$ NMR and neutron spectroscopy study of dynamics of adsorbed species in porous materials

Daniil Kolokolov

► **To cite this version:**

Daniil Kolokolov. Combined  $^2\text{H}$  NMR and neutron spectroscopy study of dynamics of adsorbed species in porous materials. Other [cond-mat.other]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2010. Russian. NNT : 2010LYO10102 . tel-00833374

**HAL Id: tel-00833374**

**<https://theses.hal.science/tel-00833374v1>**

Submitted on 12 Jun 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА им. Г.К. Борескова

*На правах рукописи*

КОЛОКОЛОВ ДАНИИЛ ИГОРЕВИЧ

**Исследование молекулярной подвижности в нано- и мезопористых  
материалах методами  $^2\text{H}$  ЯМР спектроскопии и нейтронного  
рассеяния**

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Специальность 01.04.17 – “Химическая физика,  
в том числе горения и взрыва”

Научный руководитель:

д.х.н., в.н.с., Степанов Александр Григорьевич, SB RAS

д.ф.н., в.н.с., Херве Жобик, CNRS

Новосибирск 2010

# Оглавление

<b>1</b>	<b>Введение</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Литературный обзор</b>	<b>7</b>
2.1	Селективные сорбенты воды на основе соли $\text{CaCl}_2$ и мезопористого силикагеля	7
2.1.1	Структура стабильных гидратов соли $\text{CaCl}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ ( $n=2,4,6$ ) в массивном и нанодисперсном состояниях	8
2.1.2	Задачи	9
2.2	Молекулярная подвижность углеводородов удерживаемых в цеолитах	10
2.2.1	Динамика линейных алканов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ в порах цеолита 5A	11
2.2.2	Динамика <i>n</i> -бутана $\text{C}_4\text{H}_{10}$ в порах цеолита ZSM-5	12
2.3	Структурная подвижность каркаса гибридных пористых материалов MIL-47(V) и MIL-53(Cr)	13
<b>3</b>	<b>Экспериментальная часть</b>	<b>17</b>
3.1	Материалы	17
3.1.1	Массивные и нанодисперсные гидраты соли $\text{CaCl}_2$	17
3.1.2	Цеолиты	18
3.1.3	Металлоорганические пористые структуры	19
3.1.4	Адсорбаты	20
3.2	Приготовление образцов	20
3.2.1	$^2\text{H}$ ЯМР твёрдого тела	20
3.2.2	Квазиупругое рассеяние нейтронов	21
3.3	Методика проведения эксперимента $^2\text{H}$ ЯМР твёрдого тела	21
3.3.1	Регистрация $^2\text{H}$ ЯМР спектров твёрдого тела	21
3.3.2	Регистрация спин решеточной $T_1$ $^2\text{H}$ релаксации	22
3.3.3	Регистрация спин-спиновой $T_2$ $^2\text{H}$ релаксации	22
3.3.4	Обработка экспериментальных данных	23
3.4	Численное моделирование $^2\text{H}$ ЯМР спектров и $T_1, T_2$ времен спиновой релаксации в присутствии движения	23
3.5	Методика проведение эксперимента по квазиупругому и неупругому рассеянию нейтронов	34

3.5.1	Регистрация рассеяния нейтронов . . . . .	35
3.5.2	Обработка экспериментальных данных . . . . .	35
3.6	Численное моделирование спектров квазиупругого и неупругого рассеяния нейтронов . . . . .	36
3.7	Дополнительное программное обеспечение . . . . .	38
<b>4</b>	<b>Подвижность воды в массивных и нанодисперсных гидратах <math>\text{CaCl}_2 \times n\text{H}_2\text{O}</math> (<math>n=2,4,6</math>)</b>	<b>39</b>
4.1	$^2\text{H}$ ЯМР спектроскопия твердого тела . . . . .	39
4.1.1	Анализ формы линии $^2\text{H}$ ЯМР спектров . . . . .	39
4.1.2	Анализа температурной зависимости времён $T_1, T_2$ релаксации . . . . .	44
4.1.3	Обсуждение . . . . .	49
4.2	Квазиупругое и не упругое рассеяние нейтронов . . . . .	53
4.2.1	Квазиупругое рассеяние нейтронов . . . . .	53
4.2.2	Неупругое рассеяние нейтронов . . . . .	54
4.2.3	Обсуждение . . . . .	56
4.3	Заключение . . . . .	61
<b>5</b>	<b>Подвижность углеводородов удерживаемых в порах цеолитов</b>	<b>62</b>
5.1	Вращательная динамика линейных алканов в порах цеолита 5А . . . . .	62
5.1.1	Общие замечания о динамике линейных алканов . . . . .	62
5.1.2	Экспериментальные результаты . . . . .	67
5.1.3	Подвижность $n$ -гексана . . . . .	70
5.1.4	Подвижность $n\text{-C}_8\text{-}n\text{-C}_{22}$ алканов . . . . .	71
5.1.5	Обсуждение . . . . .	73
5.1.6	Заключение . . . . .	77
5.2	Динамика $n$ -бутана в порах цеолита ZSM-5 . . . . .	78
5.2.1	Анализ формы линии $^2\text{H}$ ЯМР спектров . . . . .	78
5.2.2	Анализ спин решеточной $^2\text{H}$ ЯМР релаксации . . . . .	85
5.2.3	Заключение . . . . .	88
<b>6</b>	<b>Структурная подвижность каркаса гибридных пористых материалов MII-47 и MII-53</b>	<b>90</b>
6.1	$^2\text{H}$ ЯМР спектроскопия твердого тела . . . . .	90
6.2	Квазиупругое рассеяние нейтронов . . . . .	94
6.3	Заключение . . . . .	99

Выводы	101
Литература	112

## Список использованных сокращений

**D,<sup>2</sup>H** - ядро дейтерия;

**ТГЕП** - Тензор Градиента Электрического Поля;

**ЯМР** - Ядерный Магнитный Резонанс;

**ЭПР** - Электронный Парамагнитный Резонанс;

**ССВ** - Селективный Сорбент Воды;

**РФА** - Рентгено-фазовый Анализ.

**МОК** - Металлоорганический Каркас.

**КУРН** - Квазиупругое рассеяние нейтронов.

**НУРН** - Неупругое рассеяние нейтронов.

# Глава 1

## Введение

В современной промышленности, как и в современной науке все больше и больше внимания уделяется гетерогенным, составным системам. Подобные системы являются определяющими в таких областях как катализ, материаловедение, молекулярная биология. Способ организации, а также набор различных физическо-химических явлений в этих областях различны, однако есть две общие черты которые их объединяют: как правило, определяющую роль в таких гетерогенных системах играет молекулярная подвижность отдельных составных элементов. Вторым фактором является то, что эти подвижные элементы системы находятся в условиях сильно ограниченного объема и их динамика существенно отличается от ситуации в газовой или жидкой (гомогенной) фазе.

В этой связи, нано- и мезопористые материалы представляют особый интерес. С одной стороны, широкие возможности модификации размера пор и химического состава различных пористых сред позволяют варьировать размер доступного объема для удерживаемой, подвижной компоненты. С другой стороны, существуют определенные классы пористых сред, в которых сам каркас пор является подвижным, реализуя таким образом случай, когда важна динамика всех компонент системы. Область применения пористых систем крайне широка: различные пористые среды часто выступают в роли носителя для нанесенных катализаторов либо сами являются таковыми. Разнообразные сорбенты выступающие в роли очистителей воды, воздуха и смежных областях также являются нано-мезопористыми средами. Направленная доставка инкапсулированных биологически активных веществ в медицинских целях, также невозможна без правильно подобранного пористого носителя. Кроме малотоннажной медицины, есть и более масштабные задачи нефтепереработки и водородной энергетики по сорбции, разделению, удержанию отдельных веществ газовых и жидких смесях

Однако, для повышения эффективности существующих систем и направленного синтеза новых материалов, необходимо знать, как именно удерживаемый, подвижный компонент взаимодействует с пористой средой. Иными словами, нужно знать как именно данная пористая среда изменяет динамику подвижного компонента.

С точки зрения конечных приложений необходимо уметь достоверно предсказывать свойства гетерогенной системы основанной на выбранном пористом материале, иными словами, необходима достаточно простая и надежная модель, на основе которой можно было

бы рассчитать конечный инженерный аппарат или процесс. Однако, построение таких моделей (для каждого типа среды своя модель) невозможно без понимания молекулярного устройства выбранной системы, т.е. без экспериментальных наблюдений. Таким образом, первичной задачей, является экспериментальная характеристика подвижности молекул и молекулярных фрагментов удерживаемых в нано- мезопористых средах. Существует лишь несколько прямых экспериментальных методов позволяющих регистрировать молекулярную динамику в пористых средах. Сложность задачи заключается в том, что выбранный метод должен быть в достаточной степени селективным, чтобы можно было выделить экспериментальный сигнал подвижной компоненты на фоне сигнала пористой матрицы. Для измерения трансляционной диффузии основными методами являются метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) с использованием импульсного градиента магнитного поля, либо методы нейтронного рассеяния. Эти два метода позволяют измерять трансляционную динамику на существенно разных временах и характерных пространственных масштабах: ЯМР с использованием импульсного градиента магнитного поля регистрирует движения на масштабе микрометра и временах порядка миллисекунды. Масштабы для нейтронного рассеяния зависят от метода: нейтронное спиновое эхо имеет временной масштаб несколько сотен наносекунд и пространственный масштаб порядка нанометра, квазиупругое рассеяние регистрирует движения на временах меньших наносекунды и масштабе порядка нескольких ангстрем. Таким образом, для исследования локальной динамики подходит в большей степени нейтронное рассеяние. Измерение вращательной динамики также сводится к измерению спектров квазиупругого рассеяния нейтронов и спектроскопии ядерного магнитного резонанса на различных ядрах,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ . При этом ядерный магнитный резонанс на ядрах дейтерия является наиболее мощным и удобным методом исследования вращательной динамики, поскольку с одной стороны спектроскопия и спиновая релаксация позволяют регистрировать динамику в очень широком диапазоне характерных времен от десятых долей миллисекунды до наносекунды, с другой стороны метод высокоселективен и слабо зависит от межмолекулярных взаимодействий.

Цель данной работы заключается в демонстрации комплиментарности методов спектроскопии магнитного резонанса на ядрах дейтерия и нейтронного рассеяния в исследовании молекулярной подвижности в реальных гетерогенных системах. В качестве объектов исследования было выбрано три типа принципиально различных систем:

В **Главе 4** рассматриваются системы, в которых удерживаемые в пористом материале вещества имеют достаточно места чтобы образовать конденсированную фазу.

В **Главе 5** рассматриваются системы, в которых размеры пор и адсорбированных молекул соизмеримы. Таким образом исследуется динамика отдельно взятой молекулы, поскольку конденсированной фазы в порах не образуется вообще.

В **Главе 6** рассматривается случай, когда подвижными являются структурные элементы самого пористого материала. Таким образом исследуется связь подвижности отдельных молекулярных фрагментов пористого каркаса со свойствами структуры в целом.



# Глава 2

## Литературный обзор

### 2.1 Селективные сорбенты воды на основе соли $\text{CaCl}_2$ и мезопористого силикагеля

Водные и водосодержащие системы чрезвычайно широко распространены в природе. Сложное поведение воды является определяющим в целом ряде биологических, минеральных и пористых средах. Гидраты неорганических солей представляют собой удобные объекты для исследования связанных состояний воды, поскольку они содержат строго определенное количество воды, чьи молекулы находятся в хорошо упорядоченном состоянии. Интерес к состоянию связанной воды в таких системах определяется их практической важностью: такие неорганические соли как хлорид кальция являются хорошо известными и давно используемыми сорбентами воды в самых разнообразных случаях [1]. Технологически однако более удобно использовать композитные сорбенты, когда гигроскопичная соль помещена во внутрь пористой среды, например силикагеля. Именно таким образом были полученные новые, высоко эффективные композитные сорбенты воды (так называемые селективные сорбенты воды) использующиеся в качестве рабочего тела в тепловых насосах, регуляторах влажности и т.п. [2]. Таким образом, задача исследования динамики воды усложняется, поскольку на формирование водных комплексов и на их свойства начинает оказывать существенное влияние ограниченный объем пор. Макроскопические исследования сорбционных свойств данных сорбентов показали, что формирование гидратов соли в дисперсном состоянии происходит при более низком относительном давлении паров воды  $\eta$ , по сравнению со случаем массивной соли [3–5]. Так, формирование  $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$  в пористой матрице силикагеля, со средним размером пор  $\sim 15$  нм происходит при  $\eta = 0.02–0.03$ , тогда как для массивной соли  $\eta = 0.07–0.09$  [5].

Снижения минимального относительного давления паров воды связано с тем, что в порах силикагеля, молекулы воды легче переходят из свободного (газообразного) состояния в связанное (в нанокристаллах гидратов) в силу повышенной подвижности молекул воды в нанодисперсных гидратах [6].

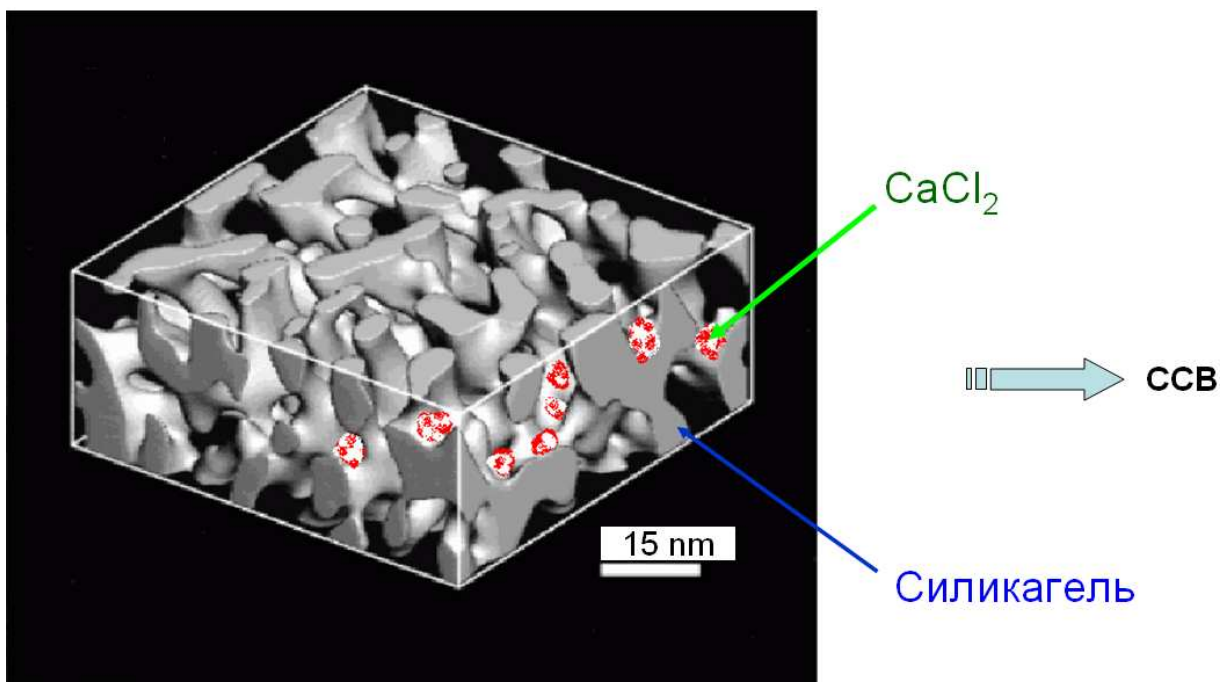


Рис. 2.1: Модель структуры композитного селективного сорбента воды SWS-1L

### 2.1.1 Структура стабильных гидратов соли $\text{CaCl}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ ( $n=2,4,6$ ) в массивном и нанодисперсном состояниях

Структура гидратов на основе  $\text{CaCl}_2$  и воды при нормальных условиях изучалась ранее как при помощи рассеяния нейтронов, так и при помощи рентгеноструктурного анализа. Ниже, на рисунках (2.2-2.4), представлены структуры стабильных в нормальных условиях кристаллогидратов [7–10].

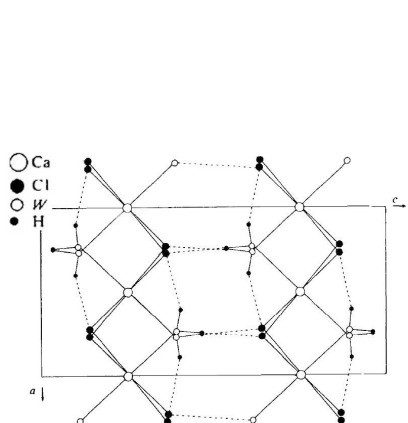


Рис. 2.2: Структура кристаллического  $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$

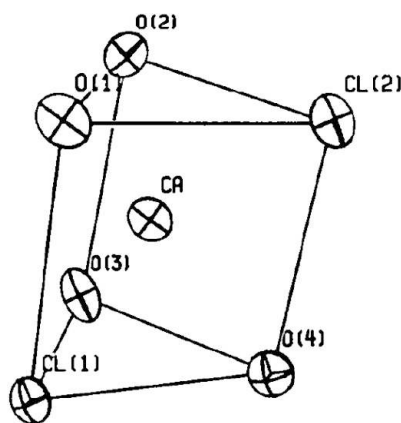


Рис. 2.3: Структура кристаллического  $\text{CaCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$

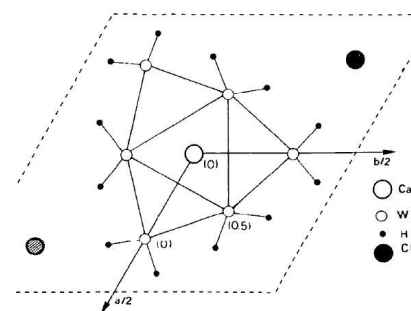


Рис. 2.4: Структура кристаллического  $\text{CaCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$

Несмотря на то, что кристаллическая структура гидратов давно известна, исследование их расплавов все еще продолжается [11]. Структура солевых расплавов, содержа-

щих сравнительно небольшое количество воды, все еще является открытым вопросом. Однако ясно, что во многом свойства гидратов обусловлены наличием водородной связи  $O-H\cdots X$ . В нашем случае  $X$  это атом хлора (Cl), но в разбавленных растворах его место может занять атом кислорода (O). Молекулярная структура играет фундаментальную роль и в конечном счете определяет динамику воды и свойства сорбентов. Молекулярная динамика воды в твердом состоянии самых различных соединений достаточно широко исследовалась [12, 13]. Как правило в твердом теле объектом исследования становятся колебательные моды воды, поскольку они несут в себе основную информацию о структуре образовавшихся соединений. Для большинства случаев, в силу высокой степени неупорядоченности, колебательные моды воды плохо разрешаются и как правило не могут быть однозначно соотнесены [14]. Однако в случае, когда вода образует стабильные комплексы, результирующие кристаллические фазы гораздо более упорядочены и вибрационные спектры хорошо разрешаются [15, 16]. Для комплексов массивных гидратов  $CaCl_2 \times nH_2O$  ( $n=1/3, 2, 4$ ) вибрационные спектры были измерены и рассчитаны в работе [17].

О структуре гидратов в диспергированном по порам силикагеля состоянии известно не так много: в работе [4] методом РФА, а также косвенными сорбционными методами, было показано образование  $CaCl_2 \times 2H_2O$  гидрата в порах силикагеля. Исследованию структуры дисперсных гидратов соли  $CaCl_2$  с более высоким содержанием воды посвящена работа [6], где был использован метод магнитного резонанса на протонах. В работе было показано, что амплитуда либраций молекул воды в дисперсных гидратах заметно больше чем в массивных и повышается с ростом концентрации воды в гидрате. Кроме этого было указано на наличие в  $1H$  ЯМР спектре сигнала с изотропной формой линии, что было интерпретировано как наличие изотропной переориентации молекул воды. Эти два факта позволили говорить авторам о большей подвижности воды в дисперсных гидратах по сравнению с массивными аналогами. Однако, применимость ЯМР спектроскопии твердого тела на протонах ограничена тем, что форма линии спектра обусловлена как внутримолекулярным диполь-дипольным взаимодействием так и межмолекулярным. Последнее приводит к дополнительному уширению линий в  $1H$  ЯМР спектре. Поскольку разделить вклады внутримолекулярного и межмолекулярного достаточно затруднительно, то результаты работы [6] позволяют сделать только качественный вывод о структурной подвижности воды в гидратах  $CaCl_2 \times nH_2O$ .

### 2.1.2 Задачи

Анализ литературных данных показывает, что молекулярная подвижность воды в гидратах соли  $CaCl_2$ , диспергированных по порам силикагеля, является важным, но малоизученным вопросом. Отсутствуют также данные о структуре дисперсных гидратов и о степени их упорядоченности.

Метод  $^2H$  ЯМР спектроскопии был ранее успешно применен для исследования локальной структуры и динамики молекул воды в самых разных конденсированных средах, от различных гидратов, до гексагонального льда [18–23]. Метод нейтронного рассеяния явля-

ется одним из наиболее информативных методов исследования структуры и молекулярной диффузии. Совокупность данных полученных этими двумя комплементарными методиками, позволит дать полную характеристику молекулярной подвижности воды в данной системе.

## 2.2 Молекулярная подвижность углеводородов удерживаемых в цеолитах

Среди всех разнообразных видов пористых сред, цеолиты - кристаллические алюмосиликаты регулярную пористую структуру, являются выделенным классом пористых веществ с молекулярным размером пор. Цеолиты широко используются в промышленности, особенно в таких процессах, как каталитический крекинг нефти, разделение углеводородов, ионный обмен. Во многих случаях, эффективность этих процессов напрямую зависит от характера диффузии адсорбированных в поры цеолитов молекул [24–26]. Поэтому информация о диффузии и молекулярной подвижности адсорбированных углеводородов (и других веществ) в порах цеолитов, является критически важной при проектировании различных инженерных систем.

Помимо прикладного интереса, динамика углеводородов в цеолитах представляет фундаментальный интерес, поскольку в данной системе реализуется почти идеальный случай, когда размер пор и удерживаемых в них молекул соизмеримы, но при этом между пористой матрицей и адсорбатом отсутствует постоянная сильная химическая связь. Динамика удерживаемых молекул зависит от потенциала взаимодействия между внутренней поверхностью пор цеолита и удерживаемой молекулой. Большое разнообразие структур цеолитов и различных углеводородов обуславливает одновременно и сложность и интерес к данным системам: с одной стороны для каждой пары всегда будут свои специфические эффекты, которые могут быть важнее общих тенденций, с другой всегда можно подобрать структуру с наиболее оптимальными составом и геометрией пор.

Тем не менее, среди массы различных цеолитов, наиболее используемыми являются лишь несколько видов, что безусловно сужает круг систем представляющих интерес.

Исследование молекулярной подвижности молекул в порах цеолита, продвигается с двух сторон: для экспериментального измерения трансляционной диффузии обычно применяются методы ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля [24] либо методы нейтронного рассеяния [27, 28]. С другой стороны идет постоянное совершенствование методов численного моделирования для более корректного описания внутреннего потенциала поверхности пор цеолита [29, 30]. Сорбционные свойства цеолитов уже описываются достаточно хорошо, однако до сих пор существуют заметные трудности при описании трансляционной диффузии [31]. Здесь сложность заключается в том, что поскольку размеры молекул и пор соизмеримы, то трансляционная диффузия и вращательная динамика существенно связаны между собой. Иными словами, для того чтобы правильно описывать трансляционную диффузию, модельный потенциал должен описывать не только сорбци-

онные свойства пористой матрицы, но и локальную вращательную динамику удерживаемой молекулы. Экспериментально, вращательная динамика может быть измерена опять таки методами нейтронного рассеяния, либо 1D и 2D методами  $^{13}\text{C}$   $^2\text{H}$  ЯМР спектроскопии твердого тела [32–34]. Наиболее информативным и удобным здесь является метод  $^2\text{H}$  ЯМР [35–39].

### 2.2.1 Динамика линейных алканов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ в порах цеолита 5A

Цеолит LTA в его кальциевой форме (5A) широко используется как молекулярное сито в нефтяной промышленности, поскольку хорошо адсорбирует линейные парафины, не пропуская разветвленные. Это свойство используется, например в процессе обогащения разветвленными  $\text{C}_5$ - $\text{C}_6$  парафинами бензина (для повышения октанового числа).

Изучение адсорбционной селективности LTA цеолита восходит к 1973 года, когда Goring [40] показал экспериментально нелинейную зависимость коэффициента диффузии линейных алканов в T цеолите (изоструктурен 5A) от длины молекулы. По его данным, диффузия монотонно падала с ростом цепи алкана вплоть до  $n$ - $\text{C}_8$ , после чего резко возрастала, достигая локального максимума для  $n$ - $\text{C}_{12}$  алкана. Причем коэффициент диффузии для  $n$ - $\text{C}_{12}$  был  $\sim 140$  раз выше чем для  $n$ - $\text{C}_8$  и в  $\sim 6$  раз выше чем для  $n$ - $\text{C}_3$  (при  $T = 300$  K). Таким образом было обнаружено, что для молекул с длиной близкой к определенной критической величине, пористая структура цеолита открывает т.н. *окно высокой передачи*, коротко *эффект окна*. Как оказалось, данный эффект является определяющим в каталитических процессах и разделении углеводородов. Так Chen и соавторы [41] обнаружили, что каталитический крекинг длинных алканов на эрионите показал необычное распределение продуктов по длине цепи: основная масса продуктов была распределена вокруг двух пиков с  $n = 4$  и  $12$ , тогда как на  $n = 8$  пришелся минимум распределения. Уже тогда было сделано предположение о влиянии аномальной диффузии на распределение продуктов реакции. Несмотря на то, что эксперимента Горринга подвергались критики, численный расчет показал, что для структур с малым размером пор (ERI, США цеолиты [42]) для  $n$ - $\text{C}_6$ - $n$ - $\text{C}_{18}$  алканов, эффект окна должен иметь место, тогда как для 5A цеолита, с несколько большим размером пор, эффекта аномальной диффузии быть не должно [31, 43].

Сам эффект окна был объяснен как резкое повышение трансляционной диффузии для молекул чья длина немного больше чем размер поры цеолита, т.е. такие молекулы растягиваются между окнами поры цеолита и не задерживаются надолго в поре, в отличии от молекул с заметно большей/меньшей длиной [43]. Для цеолита 5A критическая длина была предсказана близкой к длине  $n$ - $\text{C}_{23}$  алкана.

Однако, сравнительно недавние прямые измерения коэффициентов диффузии методом нейтронного спинового эха показали [44], что максимум диффузии приходится явно на  $n$ - $\text{C}_{12}$ , а минимум на  $n$ - $\text{C}_8$ . Столь резкая разница между теоретическими предсказаниями и экспериментальными результатами указывает на более сложный характер данного явления, что обуславливает интерес к исследованию вращательной динамики  $n$ -алканов

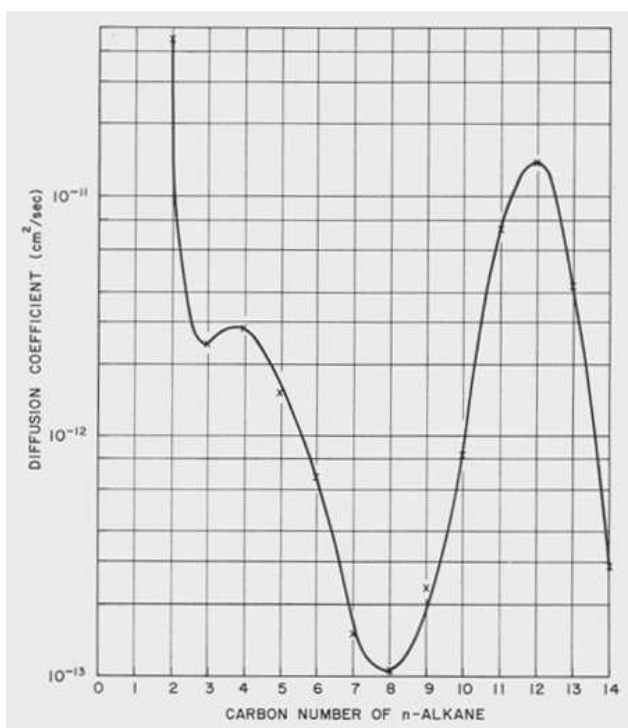


Рис. 2.5: Коэффициент диффузии линейных алканов в T цеолите в зависимости от длины цепи [40].  $T = 300$  К.

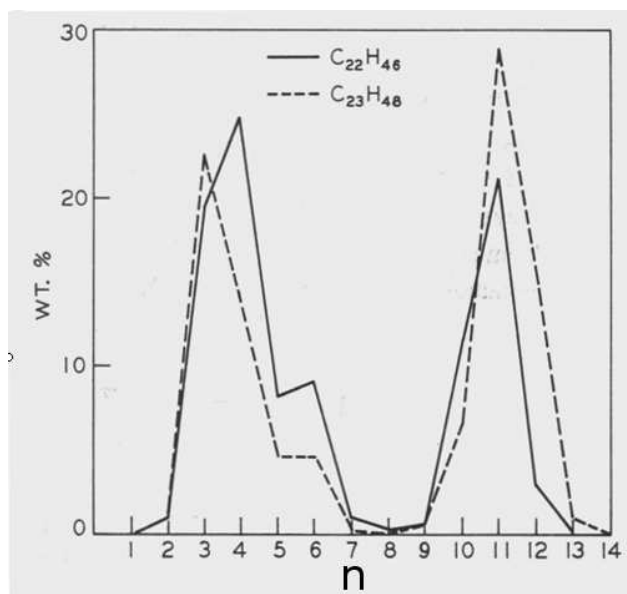


Рис. 2.6: Распределение продуктов крекинга длинных алканов на эрионите, при  $T = 340$  °C [41].

в порах цеолита 5A.

### 2.2.2 Динамика *n*-бутана $C_4H_{10}$ в порах цеолита ZSM-5

Среди различных типов цеолитных структур, используемых нефтеперерабатывающей промышленностью, MFI цеолит, характеризующийся средним размером пор  $5.5 \text{ \AA}$ , представляет особый интерес. Как правило, используются две формы этого цеолита: содержащий алюминий ZSM-5 цеолит и полностью кремневая форма силикалит. Поскольку основное применение этого цеолита лежит в области каталитических превращений линейных углеводородов, то именно динамика *n*-алканов является наиболее исследуемым вопросом, как экспериментально [24, 45–51] так и расчетными методами [29, 52, 53].

Исследование динамики *n*-бутана среди прочих линейных углеводородов представляет особый интерес: с одной стороны эта молекула является одной из основных компонент природного сырья для химической промышленности, с другой не слишком сложная и большая для численных расчетов. Таким образом *n*-бутан является идеальным кандидатом для детального сравнения численного моделирования с экспериментом, результатом которого предполагается более точное описание потенциала взаимодействия внутренней поверхности пор цеолита с адсорбированными молекулами линейных алканов.

Экспериментально исследовалась только трансляционная диффузия *n*-бутана в ZSM-5 цеолите [45, 46, 54]. Численный расчет дает неплохое согласие с экспериментом коэффи-

циентов трансляционной диффузии [52, 53], однако указывает на тесную связь диффузии с внутримолекулярными вращательными модами адсорбированного *n*-бутана, в частности было указано на важность параметров конформационной изомеризации на скорость прыжковой диффузии адсорбированной молекулы [55, 56].

В силу вышесказанного, экспериментальное исследование вращательной динамики *n*-бутана в ZSM-5 цеолите представляет интерес как с практической, так и фундаментальной точки зрения.

## 2.3 Структурная подвижность каркаса гибридных пористых материалов MIL-47(V) и MIL-53(Cr)

Металлоорганические каркасы (МОК) являются новым видом пористых веществ с регулярной структурой. МОК любого типа состоит из двух базовых структурных элементов, а именно: неорганических центров в виде кластеров оксидов металлов и органических мостиков их соединяющих [57–60]. Их отличительной особенностью является исключительное химическое разнообразие состава (существенно больше, чем в цеолитах), а также сравнительно более легкий процесс синтеза. В силу этих, подчас исключительных качеств, МОК обладают огромным потенциалом в таких промышленно важных областях, как адсорбция и разделение веществ в газовой или жидкой фазе, катализ и смежных направлениях химической инженерии [60, 61].

Другой интересной особенностью каркасов этих гибридных материалов является структурная гибкость некоторых МОК. Наиболее ярким представителем подобных МОК является MIL-53 из семейства MIL-ов, т.е. Материалов Института Лавуазье, где эти структуры были впервые синтезированы [62]. MIL-53 ( $M^3(\text{OH})\cdot\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2$ ,  $M=\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}$ ) построен из цепочек металлических октаэдров с общей вершиной с OH группой. Цепочки соединены в двух направлениях  $\text{OOC}_6\text{H}_4\text{OO}$  (терефталевыми) группами таким образом, что получившаяся структура состоит из одномерных (1D) каналов ромбовидной формы. На данный момент три кристаллические фазы, с одинаковой топологией были идентифицированы для MIL-53 [63]. Только что синтезированная форма содержит беспорядочно расположенные молекулы терефталевой кислоты и характеризуется объемом элементарной ячейки в  $1440 \text{ \AA}^3$ . После активации, несвязанная кислота удаляется и размер элементарной ячейки немного увеличивается; полученная структура носит название MIL-53-ht (приставка ht указывает на то, что это изначально высокотемпературная фаза). Оказалось, что при гидратации, объем ячейки резко падает до  $1012 \text{ \AA}^3$ , т.е. поперечный размер 1D каналов сжимается; эта фаза характеризуется как MIL-53-lt (т.е. низкотемпературная фаза). При этом переход между двумя формами полностью обратимый, т.е. при нагреве до температуры активации ( $T \sim 200 \text{ C}^\circ$ ) вода полностью десорбируется и структура переходит обратно в фазу с раскрытыми порами (каналами в данном случае). Более образно, ht и lt формы, также называются фазами с раскрытыми порами (LP, Large Pores) и соответственно сжатыми порами (NP, Narrow Pores).

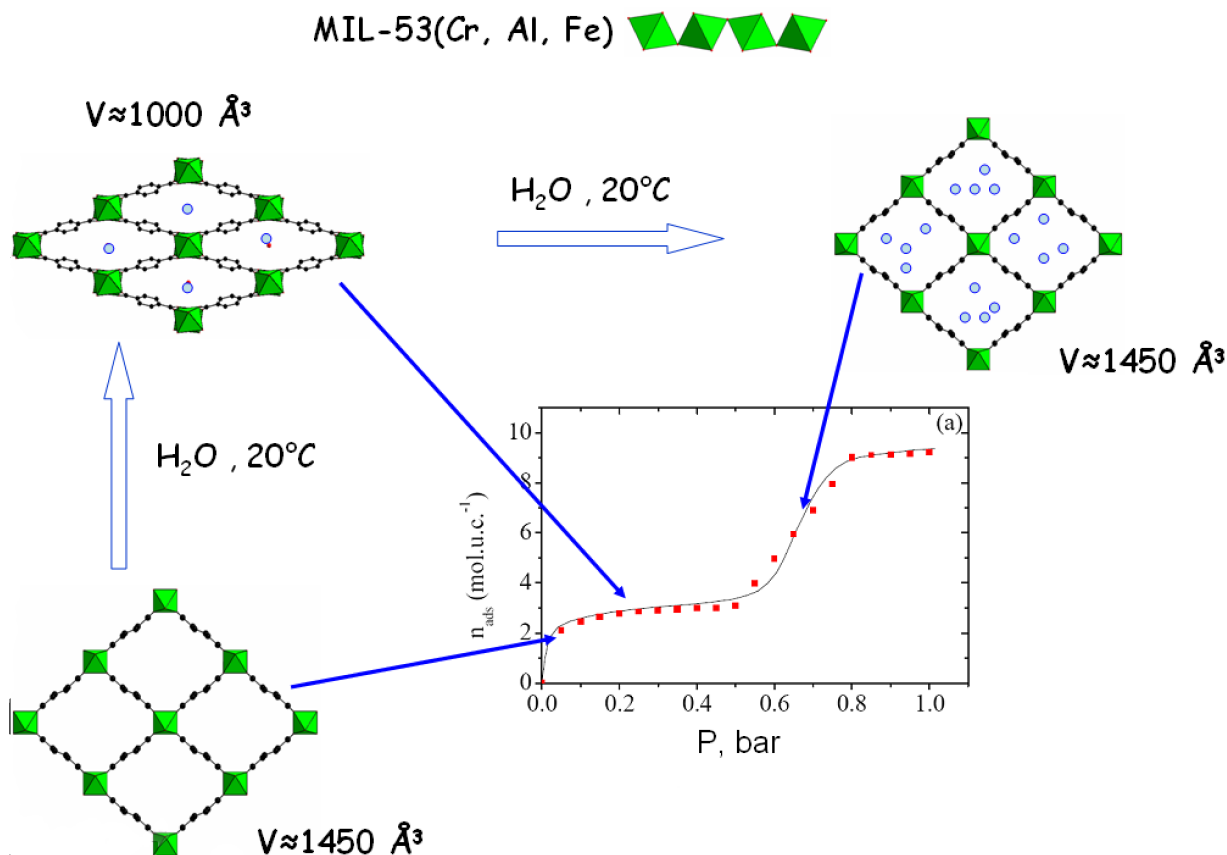


Рис. 2.7: Обратимые структурные изменения в МОК MIL-53 при адсорбции/десорбции воды ( $T = 300 \text{ K}$ ). Ступенька в изотерме адсорбции связана с наличием двух последовательных структурных переходов в материале.

При этом MIL-47, МОК изоструктурный MIL-53-LP, в котором  $\text{Cr}^{3+}$  замещен на  $\text{V}^{4+}$  и нет OH групп, имеет жесткую, не дышащую структуру каркаса [62]. Ожидаемо, MIL-47(V) характеризуется изотермой адсорбции I типа, характерной для нанопористых материалов с жестким каркасом пор.

Изначально считалось, что дыхание структуры каркаса в MIL-53(Cr,Al) связано с процессами адсорбции/десорбции определенных веществ. Так, при адсорбции молекул воды,  $\text{CO}_2$  и некоторых углеводородов, наблюдается два последовательных структурных перехода (при  $T = 300 \text{ K}$ ), что отражается на ступеньке в изотерме адсорбции (см. Рис. 2.7). Первый переход, из LP в NP форму происходит при малых концентрациях адсорбата, второй переход из NP обратно в LP форму происходит уже при достаточно больших концентрациях. Структурные изменения отслеживались при помощи *in-situ* рентгеноструктурного анализа, адсорбция микрокалориметрией, а также моделированием [64]. В недавней работе [65] было обнаружено, что изотерма адсорбции ксенона при температурах существенно ниже комнатной также имеет характерную ступеньку. При этом метан и молекулярный водород представляют исключение: структура MIL-53 остается в LP форме при любых количествах адсорбированного вещества. Таким образом, было высказано предположение, что структурный переход связан с дисперсионными взаимодействиями между адсорбатом



и сорбентом и амплитуда дыхания каркаса зависит от размера адсорбируемых молекул - чем меньше размер молекулы, тем больше амплитуда [64, 65].

Однако наибольшая амплитуда дыхания ( $\sim 40\%$ ) была обнаружена для *пустого материала* [66]. Оказалось, что для структурного перехода LP-NP достаточно медленно охлаждать материал [66]. Данное явление было прослежено при помощи методов упругого и неупругого рассеяния нейтронов, которые также показали, что в MIL-53(Al) структурный переход характеризуется большим температурным гистерезисом. Так, при охлаждении, LP-NP переход происходит между 125 и 150 К, тогда как при нагревании, обратный переход из NP в LP фазу происходит между 325 и 375 К [66]. Было также обнаружено, что интенсивность низкоэнергетичных вибрационных пиков неупругого рассеяния в MIL-53(Al) чувствительная к дыханию пор материала. Численные Ab-initio расчеты показали, что эти пики можно соотнести с либрационными модами органических  $C_6H_4$  мостиков [66] из чего было сделано предположение, что низкоэнергетичные либрационные моды  $C_6H_4$  связаны со структурным фазовым переходом в MIL-53.

Исторически самым первым и наиболее изученным МОК является MOF-5. В данной структуре, в роли органических мостиков, также выступают  $C_6H_4$  фрагменты. Ab-initio расчеты показали, что самые мягкие либрационные моды  $C_6H_4$  фрагментов должны быть близки к значениям измеренным для MIL-53(Al) [67–69]. Несмотря на то, что характерная энергия эти мод крайне низка, порядка  $20 - 80 \text{ см}^{-1}$ , высокоамплитудного вращения фенильных фрагментов в характерном временном масштабе ( $\tau_C \sim 10^{-12} - 10^{-9} \text{ с}$ . [70]) экспериментов по квазиупругому рассеянию нейтронов [69] не было обнаружено. Численный расчет активационного барьера для  $180^\circ$  прыжков  $C_6H_4$  фрагментов относительно оси симметрии  $C_2$  показал сравнительно высокую величину между  $51.8 \text{ кДж моль}^{-1}$  [69] и  $63 \text{ кДж моль}^{-1}$  [68]. Вращательная динамика  $C_6H_4$  фрагментов на более медленных временах ( $\tau_C \sim 10^{-4} - 10^{-7}$ ) была исследована при помощи  $^2H$  ЯМР спектроскопии. Так было обнаружено, что при  $T < 300 \text{ К}$ , бензольные фрагменты в MOF-5 неподвижны, а при  $T > 300 \text{ К}$  действительно вовлечены в  $180^\circ$  прыжки относительно оси симметрии  $C_2$  [71]. В работе [72] данное наблюдение было подтверждено, а также был экспериментально определен активационный барьер для этого движения  $E_{ftips} = 47 \text{ кДж моль}^{-1}$ .

MIL-47 и MIL-53 в отличии от MOF-5, который имеет кубическую трехмерную (3D) систему каналов, являются 1D системами, где динамика бензольных фрагментов может оказать гораздо более сильное влияние на адсорбцию и транспорт молекул. Так, для небольших молекул, на малых временах квазиупругого рассеяния нейтронов, диффузия в MIL-53 является одномерной [73–75]. Кроме этого, во всех существующих на данный момент работах по численному моделированию молекулярной динамики адсорбированных в MIL-47 и MIL-53 веществ, каркас пористых сред принимался полностью неподвижным, т.е. предполагалось, что молекулы не могут переходить из одного канала в другой, что может оказаться неверным для гораздо более медленных макроскопических процессов (например для адсорбции).

Таким образом, в исследовании MIL-47(V) и MIL-53(Cr) интерес представляет коли-

чественная характеристика вращательной динамики бензольных фрагментов. Совместное использование методы  $^2\text{H}$  ЯМР спектроскопии, квазиупругого и неупругого рассеянием нейтронов предлагает широкие возможности для решения этой задачи.

Помимо гибкой структуры с вращательной динамикой органических групп-мостиков, MIL-ы являются материалами с интересными магнитными свойствами [76]. Наличие сильных магнитных эффектов (в частности сравнительно высокой температурой антиферромагнитного перехода) обусловлено тем, что металлические центры являются парамагнитными (MIL-47:  $\text{V}^{4+}$ ,  $S = 1/2$ ; MIL-53:  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $S = 3/2$ ). Поскольку парамагнитные центры взаимодействуют с ядерным спином дейтерия посредством диполь-дипольного взаимодействия, метод  $^2\text{H}$  ЯМР может дать дополнительную информацию о микроскопических магнитных свойствах этих материалах.

# Глава 3

## Экспериментальная часть

### 3.1 Материалы

#### 3.1.1 Массивные и нанодисперсные гидраты соли $\text{CaCl}_2$

Гидрат соли  $\text{CaCl}_2$  является промышленно доступным реагентом. Сухая соль получалась прокаливанием промышленного гидрата при  $T = 200^\circ\text{C}$ .

Силикагель марки KSK ( $\bar{d}=23$  нм,  $S_{\text{ВЕТ}}=176$  м<sup>2</sup>/г,  $V_p = 0.82$  см<sup>3</sup>/г) также является промышленно доступным.

**Композитный сорбент** " $\text{CaCl}_2$  в нанопористой матрице силикагеля KSK"(SWS-1L) был приготовлен методом импрегнирования пор силикагеля насыщенным солевым раствором при  $T=298$  °С, детальная процедура описана в работе [4]. Концентрация раствора подбиралась такой, чтобы сухой соли  $\text{CaCl}_2$  в порах по массе было 0.33 от массы силикагеля. Приготовление ССВ происходило в азотной атмосфере для исключения контакта с кислородом.

**Массивные гидраты**  $\text{CaCl}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=2,4$ ) готовились по следующей схеме: гранулы размером 0.1-0.2 мм. кристаллической соли " $\text{CaCl}_2$ " помещались в водяную баню, в которой поддерживалось постоянное давление насыщенных паров воды. Когда соль сорбировала в себя достаточное количество воды, её помещали в эксикатор с малым объемом, где выдерживали достаточное долгое время, чтобы вода равномерно распределилась по образцу. Образец гидрата  $\text{CaCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  готовился по методу осаждения из насыщенного солевого раствора. Во всех случаях приготовление происходило в азотной атмосфере для исключения контакта с кислородом. Содержание воды в массивных гидратах дополнительно контролировалось рентгеноструктурным анализом [7–9].

**Дисперсные гидраты**  $\text{CaCl}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=2,4,6$ ) были получены насыщением композитного сорбента водой в водяной бане с азотной атмосферой согласно процедуре, описанной в работе [4]. Концентрация, а также однородность распределения воды в композите была проверена при помощи нейтронного рассеяния методом описанным в работе [10]. Количество воды в массивных и дисперсных гидратах дополнительно контролировалось измерением веса образца, так что итоговая погрешность количества молекул воды  $n$  была оценена как  $\pm 0.2$  молекулы.

В зависимости от типа эксперимента, для приготовления гидратов использовалась тяжелая или обычная вода.

### 3.1.2 Цеолиты

**Цеолит 5А** является промышленно доступным реактивом, в котором 83% ионов натрия  $Na^+$  были замещены на ионы кальция  $Ca^{2+}$ , таким образом, химический состав элементарной ячейки кристалла цеолита был  $Na_{1.2}Ca_{5.4}Al_{12}Si_{12}O_{48}$ . Характерной особенностью структуры данного цеолита, является то, что она представляется не системой каналов с примерно равными диаметрами, а напротив, системой сферических пор большого радиуса ( $d_p \sim 12 \text{ \AA}$ ) связанных узкими ( $d_w \sim 5 \text{ \AA}$ ) окнами (см. Рис. 3.1). Такая организация приводит к тому, что тип катионного замещения становится крайне важным: ионы натрия могут встраиваться в позицию внутри окна, сужая его еще больше, тогда как для ионов кальция доступной является только позиция на внутренней позиции поры (см. Рис. 3.2).

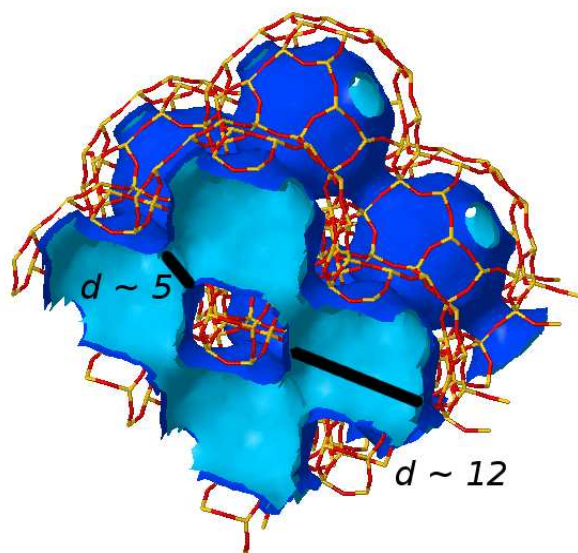


Рис. 3.1: Структура  $\alpha$ -ячейки (поры) цеолита 5А

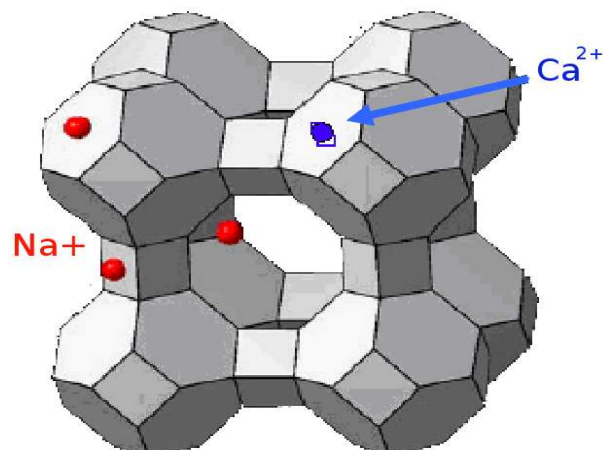


Рис. 3.2: Возможные позиция катионов натрия и кальция на внутренней поверхности цеолита 5А

#### Цеолит ZSM-5

в натриевой форме, с отношением кремния к алюминию  $Si/Al = 58$  был получен синтезирован в Институте Катализа им. ак. Борескова, согласно ранее описанной методике [77]. Структура полученного цеолита контролировалась рентгено-фазовый анализом, а также стандартными методами химического анализа. Структура цеолита ZSM-5 состоит из пересекающихся прямых и зигзагообразных каналов с характерным радиусом  $d_{ch} \sim 5.5 \text{ \AA}$ . В области пересечения возникает несколько уширенная полость радиуса порядка  $d_{int} \sim 9 \text{ \AA}$  (см. Рис. 3.3). Однако, расстояние между соседними пересечениями (т.е. характерная

длина каналов) порядка  $10 \text{ \AA}$ , что принципиально отличается от случая цеолита 5А, где каналов, как таковых, нет. Другое принципиальное отличие состоит в том, что диаметры каналов и области их пересечения соизмеримы. Таким образом внутреннее пространство цеолита разбито на две области с различной геометрией. Катионы могут в принципе находиться в любой позиции внутренней поверхности цеолита.

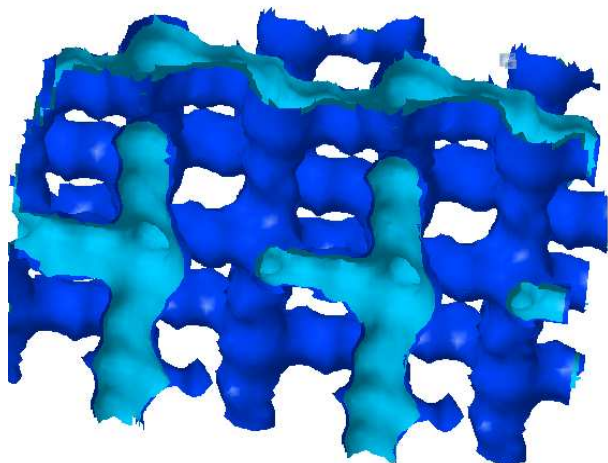


Рис. 3.3: Структура каналов цеолита ZSM-5 [78]

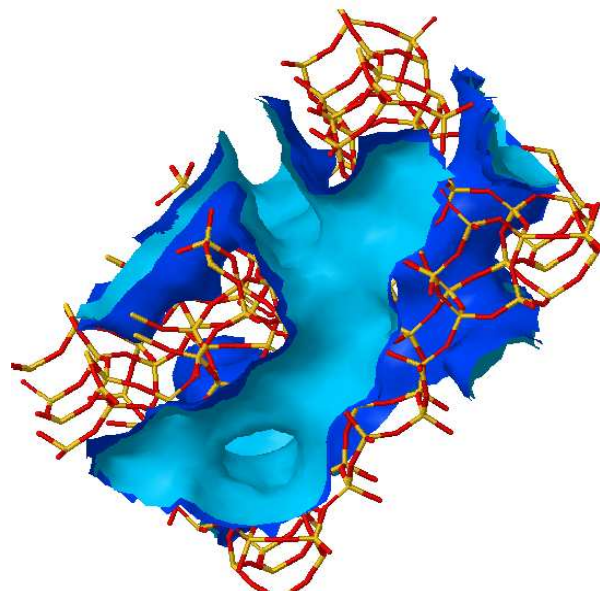


Рис. 3.4: Пересечение каналов в цеолите ZSM-5 образует полость с диаметром большим, чем диаметр канала [78].

### 3.1.3 Металлоорганические пористые структуры

Гибридные материалы MIL-53( $\text{Cr}^{+3}$ ) и MIL-47( $\text{V}^{+4}$ ) (МОК) были синтезированы группой профессора Жерара Фере (Gerard Férey) (Институт Лавуазье, Версаль, Франция), по описанной ранее методике [76, 79]. Дейтерированные аналоги МОК-ов были синтезированы с использованием дейтерированной терефталевой кислоты и тяжелой воды. Поскольку в MIL-53 присутствуют ОН группы, то для получения материала, в котором дейтериевая метка присутствовала бы только в бензольном кольце органического мостика, полностью дейтерированный MIL-53 растворялся в большом количестве дистиллированной воды. Полученная суспензия выдержалась при  $T=100 \text{ }^\circ\text{C}$  в течении 2-3 часов, после чего вода полностью выпаривалась. Структура обоих материалов контролировалась при помощи рентгено структурного анализа. Как уже ранее отмечалось, структура MIL-53 представляет собой систему одномерных сонаправленных каналов ромбовидного сечения (см. Рис. 3.5). В фазе с раскрытыми порами, ширина и высота канала примерно равны между собой, так что площадь сечения  $S_{lp} = 10 \times 10 \text{ \AA}^2$ , тогда как в фазе с сжатыми порами, высота канала резко сокращается и  $S_{np} = 10 \times 5 \text{ \AA}^2$ . MIL-47 изоструктурен MIL-53 в фазе с раскрытыми порами (см. Рис. 3.6), и его структура, как уже отмечалось, не является гибкой, т.е.

элементарная ячейка кристалла не изменяет свои размеры при физическом воздействии: изменением температуры и/или адсорбции в поры материала каких-либо веществ.

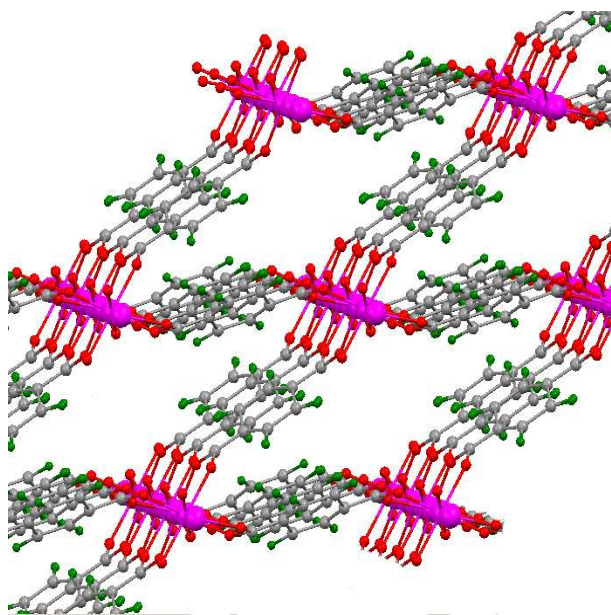


Рис. 3.5: Кристаллическая структура MIL-53( $\text{Cr}^{+3}$ ) в фазе с сжатыми порами

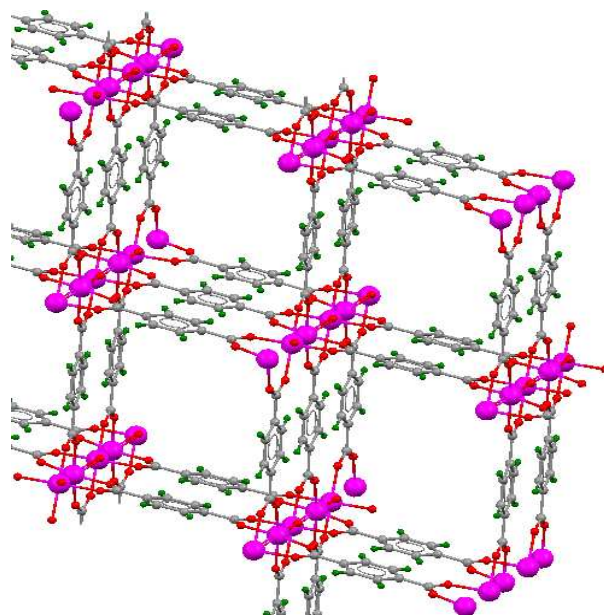


Рис. 3.6: Кристаллическая решетка MIL-47( $\text{V}^{+4}$ ) изоструктурна решетке MIL-53( $\text{Cr}^{+3}$ ) в фазе с раскрытыми порами

### 3.1.4 Адсорбаты

Промышленно доступные линейные алканы  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  (Sigma/Aldrich), вода  $\text{H}_2\text{O}$ , молекулярный водород  $\text{H}_2$  (Sigma/Aldrich), а также их полностью дейтерированные аналоги (Cambridge Isotope Laboratories) были использованы без дальнейшей очистки.

## 3.2 Приготовление образцов

### 3.2.1 $^2\text{H}$ ЯМР твёрдого тела

Образцы  $^2\text{H}$  ЯМР экспериментов представляли собой запаянные стеклянные 5 мм. ампулы. В ходе приготовления образцов с массивными и дисперсными гидратами, порошкообразный материал помещался в ампулу в азотной атмосфере для избежания контакта с молекулярным кислородом. В ходе запаивания ампула целиком находилась в жидком азоте.

В случае углеводородов удерживаемых в порах цеолитов, цеолит предварительно прокаливался под вакуумом ( $P \sim 10^{-5}$  торр) в течении 10 часов до полной дегазации. Далее, при помощи жидкого азота необходимое количество углеводорода сорбировалось на поверхность цеолита и ампула отпаивалась от вакуумной линии. После этого готовый образец прогревался при  $T = 150^\circ\text{C}$  в течении 6-7 часов для более равномерного распределения

адсорбата в порах цеолита. Количество адсорбированных линейных алканов в цеолит 5А бралось из расчета 12 атомов углерода на элементарную  $\alpha$  ячейку (см. Рис. 3.2). Для *n*-бутана в цеолите ZSM-5 количество адсорбента бралось из расчета 2 молекулы на элементарную ячейку цеолита.

Для приготовления образцов металлоорганических пористых структур, порошкообразные материалы так же дегазировались под высоким вакуумом ( $P \sim 10^{-5}$  торр) при  $T=200$  °С в течении 10 часов, после чего ампула аккуратно отпайвалась. Из-за наличия фазового перехода в MIL-53, отпайка происходила при комнатной температуре таким образом, чтобы образец не успевал нагреться выше  $\sim 250$  °С, т.е. не выше температуры термостабильности для данных гибридных материалов.

### 3.2.2 Квазиупругое рассеяние нейтронов

Образцы для экспериментов по рассеянию нейтронов представляли собой выполненные из алюминия герметичные экспериментальные ячейки цилиндрической и плоской формы. Подготовка образцов для эксперимента с нейтронами происходила по той же процедуре, что и для ЯМР эксперимента, в специальной стеклянной кювете из которой готовый образец переносился в алюминиевую кювету. Перенос происходил в герметичном боксе с аргоновой атмосферой.

## 3.3 Методика проведения эксперимента $^2\text{H}$ ЯМР твёрдого тела

$^2\text{H}$  ЯМР эксперименты проводились на частоте дейтерия 61.42 МГц на спектрометре фирмы **Bruker** серии **Avance-400**, с использованием высокомоощного датчика с 5 мм-ой горизонтальной катушкой, в которую помещался образец для исследования. Методика эксперимента состояла в исследование температурной зависимости формы линии  $^2\text{H}$  ЯМР спектров твёрдого тела, а также температурной зависимости времен спин-решеточной и спин-спиновой релаксации ядерных спинов дейтерия. Температура образцов регулировалась потоком азота, стабилизируемого температурной приставкой **BVT-1000** с точностью  $\pm 1$  К. После достижения нужной температуры образец выдерживался 10 минут, после чего проводился ЯМР эксперимент. Экспериментальное оборудование позволяло варьировать температуру в достаточно диапазоне от 100 К до 503 К.

### 3.3.1 Регистрация $^2\text{H}$ ЯМР спектров твёрдого тела

$^2\text{H}$  ЯМР спектры были получены путём Фурье преобразования спада сигнала свободной индукции от импульсной последовательности твёрдотельного эха [80–82]:

$$\left(\frac{\pi}{2}\right)_{\pm X} - \tau_1 - \left(\frac{\pi}{2}\right)_Y - \tau_2 - \text{регистрация} - t, \quad (3.1)$$

где  $\tau_1 = 20$  мкс,  $\tau_2 = 22$  мкс - задержки необходимые из-за наличия мертвого времени приёмника,  $t$  - время выдержки между двумя последовательными измерениями (*сканами*). Длительность  $90^\circ$ -градусного импульса составляла от 3 - 4 мкс. Количество сканов в одном эксперименте варьировалось от 50 до 50000, в зависимости от интенсивности ожидаемого сигнала. Время задержки  $t$  менялось от 1 до 4 секунд. Из-за присутствия парамагнитных центров в металлоорганических каркасах,  $^2\text{H}$  ЯМР искажался за счёт диполь-дипольного электрон-ядерного взаимодействия. Из-за разницы времен спин-решеточной и спин-спиновой релаксаций основного и возмущающего взаимодействий обычная импульсная последовательность не способна корректно рефокусировать спиновое эхо, поэтому в этом случае была использована модифицированная (*Exorcycled*) импульсная последовательность твёрдотельного эха описанная в работе [83]. Длины импульсов и задержки при этом оставались неизменны.

### 3.3.2 Регистрация спин решеточной $T_1$ $^2\text{H}$ релаксации

Время спин-решёточной релаксации определялось из эксперимента по методу инверсии намагниченности:

$$(\pi)_X - t_\nu - \left(\frac{\pi}{2}\right)_{\pm X} - \tau_1 - \left(\frac{\pi}{2}\right)_Y - \tau_2 - \text{регистрация} - t \quad (3.2)$$

Здесь  $t_\nu$  время задержки после  $180^\circ$  градусного импульса. В общем случае анизотропной формы линии спектра, время спин-решеточной релаксации также является анизотропным и зависит от ориентации, т.е. от положения выбранной области спектра (от частоты). В этом случае, а также в случае когда форма линии была лоренцевой, но состоит из двух наложенных друг на друга сигналов, время спин-решеточной релаксации определялось по стандартной формуле:

$$\tau_0 = \frac{T_1}{\ln 2}, \quad (3.3)$$

где  $\tau_0$  время задержки после  $180^\circ$  градусного импульса, соответствующее времени восстановления намагниченности в выбранной области спектра до нуля. По этой формуле времена релаксации перекрывающихся линий могли быть оценены только при условии заметного различия во времени  $T_1$ .

### 3.3.3 Регистрация спин-спиновой $T_2$ $^2\text{H}$ релаксации

При температурах, когда время изотропной переориентации молекулы  $\tau_{iso} < \tau_{\text{ЯМР}}$ , спектр дейтерия принимает изотропную - Лоренцеву форму линии. В таких случаях время спин-спиновой релаксации измерялось по стандартной формуле:

$$T_2 = \frac{1}{\pi \Delta\nu_{1/2}} \quad (3.4)$$

Где  $\Delta\nu_{1/2}$  это ширина на полувысоте Лоренцевой формы линии сигнала. Поскольку определённая таким образом релаксация в общем случае не является истиной  $T_2$  релаксацией,



а есть

$$T_2^{-1*} = \Delta + T_2^{-1}, \quad (3.5)$$

каждый раз для нескольких выбранных температур проводилось контрольное измерение истинного значения  $T_2$  при помощи измерения интенсивности сигнала импульсной последовательности Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) [84]:

$$\left[ \left( \frac{\pi}{2} \right)_{\pm X} - \tau - (\pi)_Y - \tau \right]_n - \text{регистрация} - t \quad (3.6)$$

$$I(n) = I_0 * \exp\left(-\frac{2n\tau}{T_2}\right), \quad n = 2, 4, \dots \quad (3.7)$$

Если сигнал состоял из двух компонент с различными временами спин-решеточной релаксации, время спин-спиновой релаксации также удавалось узнать выделяя оба вклада по отдельности при помощи импульсной последовательности для метода инверсии-восстановления описанного выше (так называемый  $T_1$  фильтр).

### 3.3.4 Обработка экспериментальных данных

Обработка первичных экспериментальных данных производилась при помощи программного обеспечения фирмы производителя ЯМР спектрометра Bruker, программ WINNMR и TOPSPIN. Обработка включала в себя, подавление высокочастотных шумов, правка базовой линии спектров, фазовая коррекция спектров, а также определение времен спин-решеточной и спин-спиновой релаксаций.

## 3.4 Численное моделирование $^2\text{H}$ ЯМР спектров и $T_1, T_2$ времен спиновой релаксации в присутствии движения

Форма линии спектра  $^2\text{H}$  ЯМР твёрдого тела в сильном магнитном поле определяется следующим гамильтонианом [85]:

$$\hat{H} = \hat{H}_{Zeeman} + \hat{H}_{EN-Dipole} + \hat{H}_Q + \hat{H}_{NN-Dipole} + \hat{H}_{\vec{s}_1\vec{s}_2} \quad (3.8)$$

Первый член в (3.8) отвечает за ядерный эффект Зеемана, второй член обусловлен магнитным диполь-дипольным электрон-ядерным взаимодействием, третий член описывает квадрупольное взаимодействие, четвертый и пятый члены - магнитным диполь-дипольным и спин-спиновым (*обменным*) взаимодействиями ядерных спинов. В условиях сильного поля, когда вклад от Зеемановского взаимодействия ( $\frac{E}{h} = \nu_{Zeeman} = 15 < 61.4 < 130$  МГц) по крайней мере на порядок-два больше всех остальных вкладов, формула (3.8) определяет иерархию среди возмущений: характерные поправки к частоте переходов между спиновыми состояниями для квадрупольного взаимодействия составляют величину порядка  $\nu_Q = 100 \div 300$  кГц, сила электрон ядерного диполь-дипольного взаимодействия зависит

от расстояния между парамагнитным центром и ядерным спином и поэтому может колебаться в широком диапазоне от Гц до МГц, однако мы будем рассматривать только случаи когда характерное расстояние не ближе 3 Å и соответственно характерные частоты лежат в пределах  $\nu_Q = 10 \div 300$  кГц. Характерные частоты чисто ядерных диполь-дипольной и спин-спиновой вкладов равны  $\nu_D = 10 \div 30$  кГц, и  $\nu_{\vec{S}_1\vec{S}_2} = 1 \div 100$  Гц. Из всего этого ясно, что расчет можно проводить в рамках теории возмущения, рассматривая  $\hat{H}_Q$  как возмущение  $\hat{H}_{Zeeman}$  и  $\hat{H}_{EN-Dipole}$  и пренебрегая  $\hat{H}_{NN-Dipole}$  и  $\hat{H}_{\vec{S}_1\vec{S}_2}$ .

В отсутствии парамагнитных примесей, спектр определяется исключительно квадрупольным взаимодействием. Особенностью квадрупольного взаимодействия является то, что оно имеет внутримолекулярную природу и полностью определяется положением квадрупольного ядра в молекуле и характером движений, в которые последняя вовлечена. Поэтому, именно оно рассматривается нами как основной источник полезной информации.

Гамильтониан квадрупольного взаимодействия в общем виде есть свертка двух неприводимых тензорных операторов второго ранга [85, 86]:

$$\hat{H}_Q = \sum_{m=-2}^2 (-1)^m T_{2m}^I R_{2-m}^Q \quad (3.9)$$

Здесь  $T_{2m}^I$  это неприводимый тензорный оператор квадрупольного момента ядра, а  $R_{2-m}^Q$  это тензор градиента электрического поля на ядре. Поскольку квантование проекции момента происходит вдоль внешнего магнитного поля, то оба тензора находятся в системе координат, у которой ось  $Oz \uparrow \mathbf{H}$ , то есть в лабораторной системе отсчета (**ЛСО**).

В рамках теории возмущения первого порядка только член с  $m = 0$  ( $I_{m=0} = I_z$ ) имеет ненулевой матричный элемент (*секулярное приближение*):

$$T_{20}^I = \frac{1}{\sqrt{6}} (3I_0^2 - I(I+1)) \quad (3.10)$$

Тензор градиента электрического должен преобразовываться как симметричный, бесследовый тензор второго ранга. Это означает, что существует главная система отсчета (**ГСО**), в которой его *декартово* представление имеет диагональный вид с главными значениями  $\rho_{XX}, \rho_{YY}, \rho_{ZZ}$ . Поскольку только 2 компоненты являются независимыми, то приняты следующие обозначения:

$$\begin{aligned} \delta &= \rho_{ZZ}^{(2)} \\ \eta &= \frac{\rho_{YY}^{(2)} - \rho_{XX}^{(2)}}{\delta}, \quad 0 \leq \eta \leq 1, \quad |\rho_{ZZ}^{(2)}| \geq |\rho_{XX}^{(2)}| \geq |\rho_{YY}^{(2)}| \end{aligned} \quad (3.11)$$

Для того чтобы явно выписать конечное выражения для  $\hat{H}_Q$  необходимо получить для декартовых компонент  $\rho_{ab}(a, b = x, y, z)$  соответствующие сферические компоненты  $\rho_{2m}$  в главной системе отсчета:

$$\rho_{20} = \sqrt{\frac{3}{2}} \delta; \quad \rho_{2\pm 1} = 0; \quad \rho_{2\pm 2} = -\frac{1}{2} \delta \eta; \quad (3.12)$$

Поскольку выражение 3.9 записано в лабораторной системе отсчета, то остается связать  $R_{2m}$  и  $\rho_{2m}$  (см. [86]):

$$R_{2m} = \sum_{m'=-2}^2 \rho_{2m'} D_{m'm}^2(\alpha, \beta, \gamma) \quad (3.13)$$

здесь  $D_{m'm}^2$  это Вигнеровские матрицы конечных вращений [86, 87], а  $\Omega = (\alpha, \beta, \gamma)$  это Эйлеровы углы, связывающие лабораторную систему отсчета и главную систему отсчета (в которой  $R_{ab}$  диагонален и равен  $\rho_{aa}$  (a=X, Y, Z)).

Таким образом, в простейшем случае, для одного атома дейтерия ( $I = 1$ ) в отсутствии молекулярных движений конечный гамильтониан имеет вид:

$$\hat{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{2I(2I-1)h} (3I_{m=0,\pm 1}^2 - I(I+1)) \frac{1}{4} (3 \cos^2(\beta) - 1 - \eta \sin^2(\beta) \cos(2\alpha)) \quad (3.14)$$

что дает нам две частоты перехода  $\omega_{1,2} = \omega_{Zeeman} \pm \omega_Q$ , положение которых зависит от того как направлены главные оси тензора градиента электрического поля относительно лабораторной системы отсчета (см. Рис. 3.7).

Экспериментально, простейший способ регистрации функции формы линии спектра есть сканирование по резонансной частоте при помощи изменения магнитного поля. Однако более удобно пользоваться Фурье ЯМР спектроскопией [85, 88] (по сути на данный момент это основной подход: в линейном приближении отклик системы на внешнее воздействие определяется функцией временной корреляции этой системы, поэтому вещественная часть Фурье преобразования этой корреляционной функции и есть функция формы линии спектра [88]).

$$f(\omega) = \mathbf{Re} \left( \int_0^\infty g(t) e^{-i\omega t} dt \right) \quad (3.15)$$

В случае ЯМР спектроскопии функция корреляции есть ядерная намагниченность  $M(t)$  в вращающейся системе отсчета (Сигнал Свободной Индукции), возникающая как отклик на радиочастотный импульс, посланный в плоскости перпендикулярной направлению внешнего магнитного поля. Причем  $\mathbf{Re}g(t) = M_x(t)$ , а  $\mathbf{Im}g(t) = M_y(t)$ .

В простейшем случае единичного спина функция корреляции выглядит как:

$$g(t) = \sum_{i=1}^n e^{i\omega_i t} \quad (3.16)$$

Итак, количество линий в спектре будет определяться количеством резонансных частот. Значит  $^2\text{H}$  ЯМР спектр от одного ядра будет давать две линии, положение которых будет зависеть от того, как оно будет ориентировано относительно внешнего магнитного поля, т.е.  $\omega = \omega(\theta, \alpha)$ . Однако, поскольку молекул много, то необходимо сложить сигнал от всех молекул, т.е. усреднить по всем ориентациям, которые реализуются различными молекулами. Если образец является порошком (основной случай в данной работе), то все ориентации равновероятны, а значит итоговая спектральная плотность выглядит как:

$$F(\omega) = \int \int f(\omega, \theta, \alpha) \sin(\theta) d\theta d\alpha \quad (3.17)$$

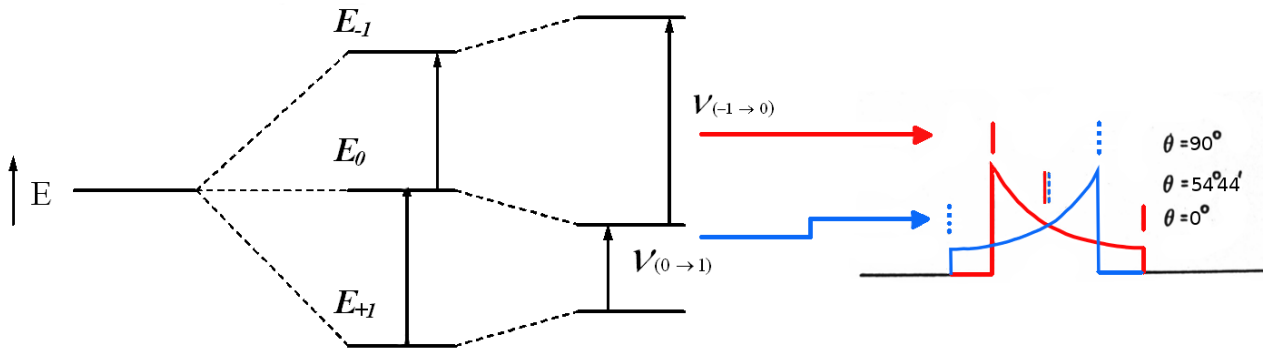


Рис. 3.7: Структура переходов формирующая  $^2\text{H}$  ЯМР спектр

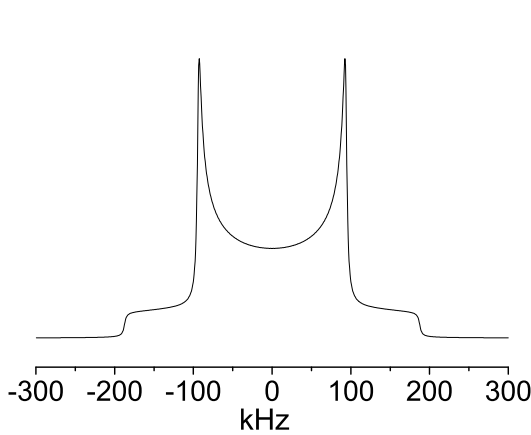


Рис. 3.8: Статичный  $^2\text{H}$  ЯМР спектр

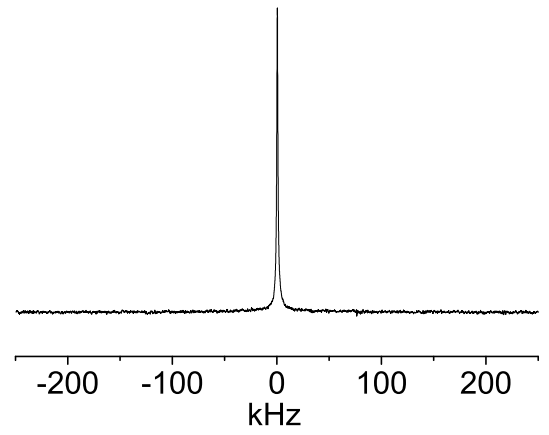


Рис. 3.9: Усредненный  $^2\text{H}$  ЯМР спектр вращательной диффузией молекулы

Полученный таким образом  $^2\text{H}$  ЯМР спектр, имеет весьма характерную форму линии - так называемый усредненный (порошковый) Пейковский дублет (Рис. 3.8).

Выше предполагалось, что молекулы, содержащие ядра дейтерия, неподвижны по шкале ЯМР. Иными словами, все возможные молекулярные движения намного медленнее, чем обратная частота квадрупольного сдвига резонанса в эффекте Зеемана:  $\tau_c \gg \tau_Q$ , где  $\tau_Q = Q_0^{-1} = \left(\frac{e^2 q Q}{2I(2I-1)\hbar}\right)^{-1} \sim 10^{-6}$  с. Поскольку форма линии спектр может меняться только при изменении ориентации выбранного дейтерия, то по тому, как изменяется спектр с изменением температуры, мы можем определить характер молекулярной динамики.

Если молекула испытывает достаточно быстрое изотропное движение (например вращательная или трансляционная диффузия молекул в жидкости и газах), то при нарушении условия  $\tau_c \gg \tau_Q$ , т.е. когда  $\tau_c \leq \tau_Q$ , квадрупольные эффекты полностью усредняются и спектр принимает изотропный вид с Лоренцевой формой линии на частоте перехода невозмущенного эффекта Зеемана  $\omega_{Zeeman} = 61.4$  Мгц. Характерная форма линии  $^2\text{H}$  ЯМР спектра для молекул с быстрой вращательной диффузией представлена на Рис. 3.9.

Существует несколько подходов для описания влияния внутримолекулярной динамики на форму линии  $^2\text{H}$  ЯМР спектра, однако наиболее удобным (для не слишком сложной системы движений) и общим, является формализм развитый авторами работ [86, 89]. Внутримолекулярное движение можно представить себе как обмен атома, чей ЯМР спектр мы наблюдаем, по нескольким положениям. Тогда, зная время корреляции движения  $\tau_C$  (фактически скорость обмена) и частоту резонанса в каждом положении  $\omega_i$ , спектр можно рассчитать, прибегнув к общему формализму теории химического обмена в промежуточной области. Например, в метильной группе углеводов есть три эквивалентных атома водорода (в нашем случае дейтерия). Они могут между собой циклически обмениваться, вращаясь вокруг  $C - C$  связи. Другой характерный пример это молекула воды: два эквивалентных атома водорода (дейтерия) могут обмениваться положениями в пространстве. Ясно, что физически картина обмена такова: атом находится во внешнем потенциале, в котором существует несколько локальных минимумов, которые соответствуют стабильному состоянию молекулы. Имея достаточную энергию, атом может преодолеть потенциальный барьер между ними и перейти в соседнее положение. Если барьер достаточно велик, то обычно реализуется ситуация, когда характерное время самого перехода пренебрежимо мало по сравнению со временем ожидания в потенциальной яме:  $\tau_{Ex} \ll \tau_W$ . Тогда характерное время корреляции такого рода динамики будет определяться именно  $\tau_W$ , и в дальнейшем под  $\tau_C$  мы будем подразумевать именно время жизни данного состояния. В таких случаях принято говорить о внутримолекулярном обмене путем *прыжков*. Если же имеется непрерывное движение (например диффузия или свободное вращение вокруг выделенной оси), то формализм работает аналогичным образом, только увеличивается количество шагов в угловой сетке (т.е. вся доступная угловая область покрывается достаточно мелкой сеткой чтобы движение по своей геометрии было близко к настоящей вращательной диффузии). Поскольку операция фурье преобразования линейна, то усреднение по всем доступным ориентациям можно выполнять сразу над временной корреляционной функцией, что технически проще и позволяет непосредственно воспроизвести условия эксперимента (как уже говорилось выше, регистрируется именно спад свободной индукции, т.е. непосредственно усредненная по пространству временная корреляционная функция). Отсюда ясно, что численный расчет  $^2\text{H}$  ЯМР спектров состоит в вычислении временной функции корреляции той или иной модели молекулярной динамики. Основываясь на общем формализме прыжкового обмена, а также считая, что обмен по положениям есть стационарный Марковский процесс, не сложно получить выражение для корреляционной функции, учитывающей динамику:

$$g(t) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n p_{eq}(i) \cdot e^{(i\hat{\omega} + \hat{R})t} \cdot \mathbf{1}(j) \quad (3.18)$$

где  $n$  количество положений, по которым происходит обмен,  $p_{eq}(i)$  равновесная вероятность реализации  $i$ -го положения,  $\mathbf{1}$  единичный вектор,  $\hat{\omega}$  матрица, у которой на диагонали стоят частоты резонанса в  $i$ -м положении, а  $\hat{R}$  это матрица из констант скоростей обмена  $i$  и  $j$  положений (нужно отметить, что матрица обмена имеет определенные свойства, которые

будут описаны ниже).

Описанный подход позволяет моделировать отклик на обычную импульсную последовательность. Однако, если регистрируется спад эха, возникающего при более сложных импульсных последовательностях, может появиться необходимость учитывать спиновую эволюцию до ре-фокусировки сигнала эхо. Для решения этой задачи наиболее адекватным, является стохастическое уравнение Лиувилля на матрицу плотности, описывающую спиновое состояние:

$$\dot{\rho}_i = -i\hbar [\hat{H}_i, \rho_i] + \sum_j \hat{R}_{ij} \rho_j \quad (3.19)$$

здесь  $\rho_i$  матрица плотности  $i$ -го положения, а  $\hat{H}_i$  его гамильтониан.

Решением этого уравнения, для эксперимента со спиновым эхо от двух импульсов, разделенных временем  $\tau$ , будет искомая корреляционная функция [89]:

$$S(t', \tau) = \sum_{ijk} A_{ijk}(\tau) [\exp((-i\hat{\omega} + \hat{R})t')]_{ij} \quad (3.20)$$

где

$$A_{ijk} = [\exp((-i\hat{\omega} + \hat{R})\tau)]_{ij} \cdot [\exp((i\hat{\omega} + \hat{R})\tau)]_{jk} \cdot p_{eq}(k) \quad (3.21)$$

$\hat{R}$  должна удовлетворять следующим соотношениям (прямое следствие принципа детального равновесия):

$$R_{jj} = - \sum_{i \neq j} R_{ij} , \quad \sum_{i \neq j} R_{ij} p_{eq}(i) = \sum_{i \neq j} R_{ji} p_{eq}(j) \quad (3.22)$$

Как уже отмечалось, молекулярная динамика начинает влиять на форму линии спектра, если выполняются условия:  $\tau_{intra} \ll \tau_Q$  и  $\tau_{iso} \gg \tau_Q$ . Движения достаточной низкой симметрии (точнее, ниже тетраэдрической) не разрушают квадрупольные эффекты полностью, но приводят к сильному изменению, определяющих спектр, параметров  $Q_0$  и  $\eta$ . В качестве примера на Рис. (3.10,3.11) представлены  $^2\text{H}$  ЯМР спектры статичной молекулы воды и молекулы совершающей быстрые прыжки на  $180^\circ$  (обмен по двум положениям). Другим практически важным примером влияния движения на форму линии  $^2\text{H}$  ЯМР спектра, является внутримолекулярная динамика углеродной цепи (см. Рис. 3.12).

В присутствии парамагнитных центров, магнитный момент электронного спина взаимодействует с магнитным моментом ядерного спина:

$$\hat{H}_{EN-Dipole} = (\mu_e, \mu_D)/r^3 - 3(\mathbf{r}, \mu_e)(\mathbf{r}, \mu_D)/r^6 \quad (3.23)$$

В общем случае, тензор взаимодействия действителен симметричен и содержит 6 членов (так называемый магнитный алфавит), однако поскольку мы работаем в рамках теории возмущения первого порядка, то можно ограничиться только секулярной его частью [85]:

$$\hat{H}_{EN-Dipole} = (1 - 3 \cos \theta) \mu_e \mu_D / r^3 \quad (3.24)$$

, где угол  $\theta$  есть угол между двумя диполями. Предполагая, что температура образца заметно больше чем характерная энергия магнитных переходов диполей, можно считать,

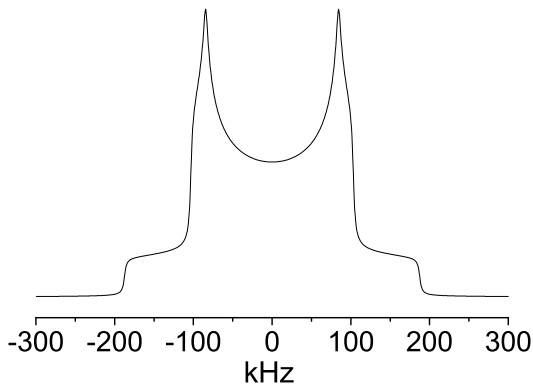


Рис. 3.10: Статичный  $^2\text{H}$  ЯМР спектр молекулы  $\text{D}_2\text{O}$

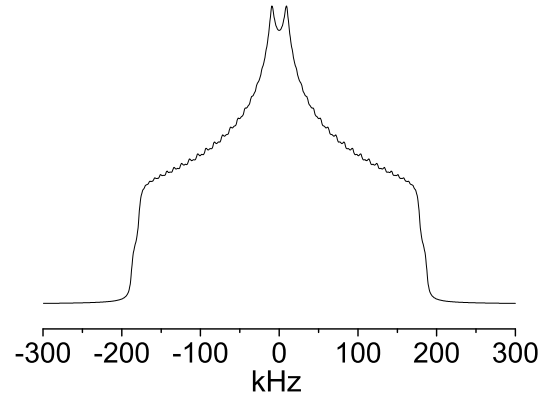


Рис. 3.11:  $^2\text{H}$  ЯМР спектр молекулы  $\text{D}_2\text{O}$  усредненный анизотропным молекулярным движением - быстрыми  $180^\circ$ -ми прыжками относительно  $C_2$  оси симметрии молекулы

что различные спиновые проекции населены в соответствии с условиями теплового равновесия (по распределению Гиббса), тогда константа диполь-дипольного взаимодействия будет выражаться как:

$$\mu_e \mu_D / r^3 = \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{2\gamma_D \mathbf{B}_0 g^2 \mu_B^2}{3k_B T r^3} S(S+1) \quad (3.25)$$

здесь  $\mu_0$  магнитная постоянная,  $\gamma_D$  гиромагнитное отношение для ядра дейтерия,  $\mathbf{B}_0$  величина внешнего магнитного поля,  $g$  это g-тензор выбранного парамагнитного центра,  $\mu_B$  магнетон Бора,  $T$  температура (в Кельвинах),  $r$  расстояние между двумя магнитными диполями и  $S$  - полный спин парамагнитного центра. Диполь-дипольное взаимодействие является дальнедействующим, поэтому для корректного моделирования необходимо учитывать несколько соседних парамагнитных центров, а не только один ближайший. Кроме это следует учесть что g-тензор зависит от ориентации его главных осей (здесь учитывается что g-тензор также диагонализуем) относительно внешнего магнитного поля и тензор диполь-дипольного взаимодействия зависит от относительной ориентации взаимодействующих диполей.

Очевидно, что в процессе моделирования формальное описание двух возмущений должно быть стандартизовано. Описанный выше формализм, основанный на матрицах вращения Вигнера как нельзя лучше подходит для решения этой задачи. Выбранная динамическая модель предполагает иерархичную структуру: на самом низком уровне находится главная система отсчета (**ГСО**), где тензор обуславливающий взаимодействие диагонален (g-тензор и/или же ТГЭП), далее идет *кристаллическая* система отсчета (**КСО**), неподвижная относительно лабораторной системы отсчета (например, если рассматривается исключительно внутримолекулярное движение, то это может быть система координат связанная с центром масс молекулы). Каждому доступному положению атома дейтерия соот-

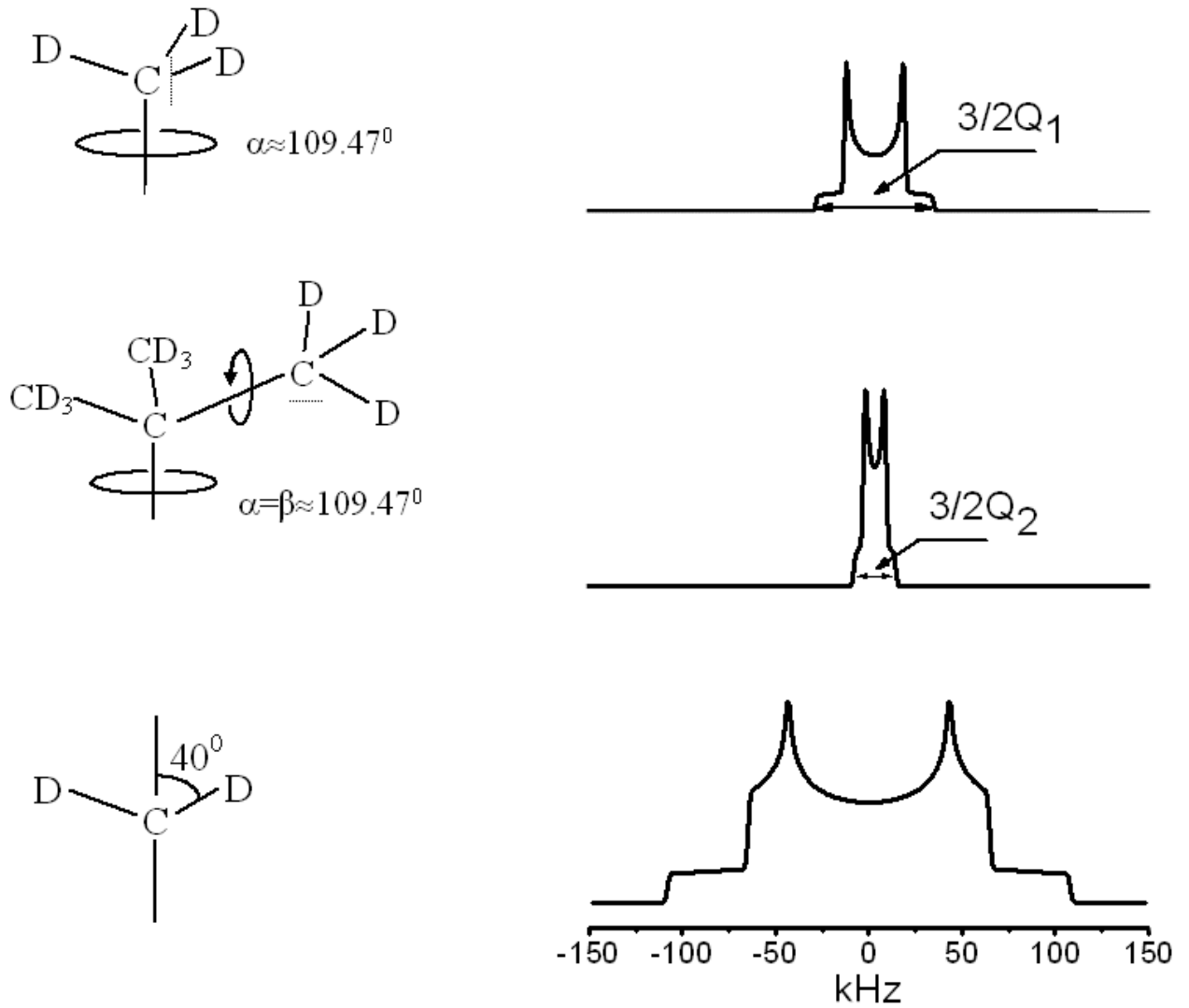


Рис. 3.12: Изменение формы линии  $^2\text{H}$  ЯМР спектра CD группы внутримолекулярной динамикой углеродной цепи, сверху вниз: вращение метильной группы; вращение метильной группы сопряженное с вращением относительно следующей C-C связи; обмен по двум положениям в  $\text{CD}_2$  группе.

ветствует своя ГСО определенным образом ориентированная относительно КСО. Таким образом выделение перехода от КСО в ЛСО позволяет разделить усреднение ориентации по времени (собственно молекулярная динамика) и усреднение по пространству (в порошкообразном образце все ориентации КСО относительно ЛСО равновероятны). В предложенной схеме, частоты  $^2\text{H}$  ЯМР резонанса дейтерия в  $i$ -ом положении будут выглядеть как [21, 85, 90]:

$$\omega_i = \pm\omega_{Q_i} - \sum_j \omega_{P_{ij}} \quad (3.26)$$

где  $\omega_{Q_i}$  вклад квадрупольного взаимодействия, а  $\omega_{P_{ij}}$  вклад от диполь-дипольного взаимодействия  $i$ -го ядра  $^2\text{H}$  и  $j$ -го парамагнитного иона. Сами частоты будут выглядеть



как:

$$\omega_{Q_i} = \sqrt{\frac{3}{8}} \sum_{m,n=-2}^2 \tilde{\rho}_{2m} D_{mn}^2(\alpha_i, \beta_i, \gamma_i) D_{n0}^2(\psi, \theta, \phi) \quad (3.27)$$

$$\tilde{\rho}_{20} = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{e^2 Q q}{h}, \quad \tilde{\rho}_{2\pm 2} = \frac{1}{2} \frac{e^2 Q q}{2h} \quad (3.28)$$

$$\omega_{P_{ij}} = \omega_{D_{ij}} \sum_{n=-2}^2 D_{0n}^{2*}(\psi, \theta, \phi) D_{n0}^{2*}(\alpha'_{ij}, \beta'_{ij}, \gamma'_{ij}) \quad (3.29)$$

$$\omega_{D_{ij}} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \frac{2\gamma_D \mathbf{B}_0 g_j^2 \mu_B^2}{3k_B T r_{ij}^3} S(S+1) \quad (3.30)$$

$$g_j^2 = g_{iso_j}^2 + \sum_{m,n=-2}^2 T_{g_j m}^2 D_{mn}^2(\alpha''_j, \beta''_j, \gamma''_j) D_{n0}^2(\psi, \theta, \phi) \quad (3.31)$$

$$T_{g_j 0}^2 = \sqrt{\frac{3}{2}} \left( g_{zz_j}^2 - \frac{1}{2}(g_{xx_j}^2 + g_{yy_j}^2) \right), \quad T_{g_j 0}^2 = \frac{1}{2}(g_{xx_j}^2 - g_{yy_j}^2) \quad (3.32)$$

$$g_{iso_j}^2 = \frac{g_{xx_j}^2 + g_{yy_j}^2 + g_{zz_j}^2}{3} \quad (3.33)$$

здесь Эйлеровы углы задают матрицы вращения:  $(\alpha_i, \beta_i, \gamma_i)$  между **ГСО** тензора квадрупольного взаимодействия и **КСО**,  $(\alpha'_{ij}, \beta'_{ij}, \gamma'_{ij})$  между **ГСО** тензора дипольного взаимодействия (между  $i$ -м ядром  $^2\text{H}$  и  $j$ -м парамагнитным ионом) и **КСО**,  $(\alpha''_j, \beta''_j, \gamma''_j)$  между **ГСО**  $g$ -тензора  $j$ -го иона и **КСО**,  $(\psi, \theta, \phi)$  между **КСО** и **ЛСО**. Вычислив таким образом все необходимые частоты и воспользовавшись формулами (3.20,3.22) не сложно получить вычисленное значение временной функции корреляции для любой выбранной модели молекулярной динамики.

При описании спиновой релаксации, действует та же иерархия, с тем лишь отличием, что как правило при достаточной близости парамагнетика ( $l < 6\text{\AA}$ ), электрон-ядерное диполь-дипольное взаимодействие полностью подавляет все остальные возможные вклады в релаксацию. Чисто Зеемановский процесс приводит к релаксации только при наличии существенных флуктуаций магнитного поля, поэтому перед началом каждого эксперимента при помощи дополнительных корректирующих магнитов достигалась высокая пространственная и временная однородность магнитного поля прибора. Поскольку в данной работе релаксация в присутствии парамагнитных примесей не изучалась, то опишем кратко схему моделирования времен спин-спиновой и спин-решеточной релаксации только для квадрупольного взаимодействия. Общий подход был последовательно разработан рядом авторов [21, 86, 91, 92] и основывается на теории Редфилда. ЯМР релаксация в не вязких (во всяком случае не сильно вязких) средах, для ядер с электрическим квадрупольным моментом  $Q$  и спином  $I = 1$  описывается формулой:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \frac{3}{4} \pi^2 Q_0^2 (J_1(\omega_I) + 4J_2(2\omega_I)) \\ \frac{1}{T_2} &= \frac{3}{8} \pi^2 Q_0^2 (3J_0(0) + 5J_1(\omega_I) + 2J_2(2\omega_I)) \end{aligned} \quad (3.34)$$

Здесь  $\omega_I = \gamma H_z$  частота основного Зеемановского перехода. Функция  $J(\omega)$  в формуле (3.34)

есть функция спектральной плотности, иными словами, Фурье-образ от корреляционной функции, отвечающей за спиновую релаксацию  $g(\tau)$ .

$$J(\omega) = 2 \int_0^{\infty} g(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (3.35)$$

В силу специфики механизма релаксации имеет смысл называть функцию  $g(\tau)$  ориентационной функцией корреляции. В общем виде такая функция определяется как:

$$g_m(\tau) = \langle D_{m0}^{(2)}(\Omega(t)) D_{m0}^{(2)*}(\Omega(t + \tau)) \rangle \quad (3.36)$$

Здесь  $D_{m0}(\Omega(t))$  есть, уже введенная выше, матрица вращения Вигнера. Она определяет, как ориентировано ядро дейтерия в пространстве относительно внешнего магнитного поля. Релаксация происходит за счет флуктуаций этого направления. Вне зависимости от конкретной модели реализации этих флуктуаций они описываются как стационарный Марковский процесс. Тогда, если механизм описывается только одним характерным временем, функция корреляции имеет экспоненциальный вид. Так, если молекуле доступна только изотропная вращательная диффузия, функция корреляции примет вид [91]:

$$g(\tau) = \frac{1}{5} e^{-\tau/\tau_R} \quad (3.37)$$

В зависимости от конкретной системы молекула может быть вовлечена в довольно большое количество разнообразных движений, каждое из которых описывается своей корреляционной функцией. Кроме этого не всегда можно разделить эти движения, и необходимо вычислять общую корреляционную функцию. Однако как правило, принимается что это возможно. С формальной точки зрения это разделение на условно внешние и внутренние моды движения оказывается важным: как видно из примера выше, любое изотропное стохастическое движение (это может быть вращательная или трансляционная диффузия) полностью усредняет всю угловую зависимость, оставляя только постоянный коэффициент. Движение более низкой симметрии (например анизотропное вращение вокруг выделенной оси или прыжковая переориентация с симметрией ниже тетраэдрической), оставляет в корреляционной функции явную информацию о геометрии движения. Аналитически разница выражается в том, что на бесконечности изотропная корреляционная функция стремится к нулю ( $g_{iso}(t \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ ), тогда как корреляционная функция движения низкой симметрии стремится к постоянной величине. Подобное поведение приводит к естественному приему, когда общая корреляционная функция разбивается на две стохастически независимые части, описывающие внутренние и внешние моды молекулярного движения. Каждая группа в свою очередь делится из физических соображений, на отдельные моды, которые также предполагаются независимыми (впрочем это не является обязательным условием, если есть возможность вычислить общую корреляционную функцию). Формализуя последнее утверждение получим упрощенное выражение:

$$g_m(\tau) = \langle D_{ma}^{(2)}(\Omega_{iso}(0)) D_{ma'}^{(2)*}(\Omega_{iso}(\tau)) \rangle_{iso} \langle D_{ab}^2(\Omega_1(0)) D_{a'b'}^{2*}(\Omega_1(\tau)) \rangle_{int1\dots} \quad (3.38)$$

$$\langle D_{c0}^2(\Omega_N(0)) D_{c'0}^{2*}(\Omega_N(\tau)) \rangle_{intN}$$

Поставленная таким образом задача достаточно легко формализуется для самых разнообразных моделей молекулярной динамики. Получение временной корреляционной функции есть самостоятельная (часто нетривиальная) задача, решаемая в рамках методов физической кинетики и, как правило, сводится к поиску функции Грина для уравнения в частных производных. Тем не менее, для большинства простых видов непрерывных движений ориентационные корреляционные функции выражаются аналитически и их вид давно известен [86]. Большой интерес представляет алгоритм получения корреляционной функции для динамики посредством прыжкового обмена между доступными положениями [89], поскольку позволяет достаточно хорошо описать широкий класс различных внутримолекулярных движений [93] (прыжковый обмен это квазиклассический предел, который хорошо работает когда величина барьера между соседними положениями удовлетворяет условию:  $\delta U \geq 10k_B T$ ).

Алгоритм построения корреляционной функции для прыжкового обмена достаточно прост [21, 91, 92]: пусть имеется  $N$  соседствующих положений в пространстве, между которыми выбраный нами атом дейтерия может перемещаться при помощи прыжкового обмена. Тогда с каждым положением будет связана своя система координат в которой тензор взаимодействия диагонален (по сути это и есть **ГСО** введенная в выше). Далее выберем новую систему координат которую будем считать неподвижной (**КСО**, см. выше). Теперь остается вычислить  $N$  матриц поворотов между неподвижной системой координат (**КСО**) и **ГСО** и  $l$ -м положением. Выбор неподвижной системы координат, произволен, поскольку в итоговое выражение входят только относительные угловые смещения при обмене, но как правило, физически обоснованный выбор **КСО** существенно упрощает вычисление углов поворота, а также делает более ясной физическую интерпретацию результата. Итак, имея  $N$  матриц поворотов  $D_{ab}(\Omega^l)$ , корреляционная функция вычисляется по формуле [21, 92]:

$$\langle D_{c_0}^{(2)}(\Omega_N(0)) D_{c'_0}^{(2)*}(\Omega_N(\tau)) \rangle_{intN} = \sum_{kl} D_{c_0}^{(2*)}(\Omega^l) D_{c'_0}^{(2)}(\Omega^k) P_{eq}(l) p(l, 0|k, \tau) \quad (3.39)$$

Здесь  $P_{eq}(l)$  есть равновесная вероятность найти дейтерий в  $l$ -той позиции, а  $p(l, 0|k, \tau)$  - условная вероятность того что если в момент времени  $t = 0$  дейтерий находился в  $l$ -той позиции, то в момент времени  $t = \tau$  он будет находится в  $k$ -той позиции. Оператор условной вероятности есть попросту функция Грина для системы дифференциальных уравнений на вероятность:

$$\frac{\partial P_{eq}(i)}{\partial \tau} = \sum_{j=1}^N R_{ij} P_{eq}(j) \quad (3.40)$$

здесь  $R_{ij}$  матрица скорости обмена, определенная формулой (3.22). Граничные условия на условную вероятность очевидны:  $p(l, 0|k, \tau \rightarrow \infty) = P_{eq}(k)$ ,  $p(l, 0|k, \tau = 0) = \delta_{lk}$ . Тогда искомая условная вероятность будет иметь вид:

$$p(l, 0|k, \tau) = [\exp(R_{ij}\tau)]_{lk} \quad (3.41)$$

Как правило экспериментально измеряется температурная зависимость времени релаксации, поэтому при моделировании предполагается, что каждое независимое движение

характеризуется Аррениусовской температурной зависимостью:  $\tau_C = \tau_{C0} \exp(-E/k_B T)$ .

В случае, когда быстрое изотропное движение отсутствует и спектр анизотропен, время спин-решеточной релаксации также становится анизотропным и начинает зависеть от положения выбранной области в спектральной плотности. В таком случае корреляционная функция будет описывать еще проще:

$$g_m(\tau) = D_{ma}^{(2)}(\Omega_{iso}) D_{ma'}^{(2)*}(\Omega_{iso}) \langle D_{ab}^2(\Omega_1(0)) D_{a'b'}^{2*}(\Omega_1(\tau)) \rangle_{int1} \dots \langle D_{c0}^2(\Omega_N(0)) D_{c'0}^{2*}(\Omega_N(\tau)) \rangle_{intN} \quad (3.42)$$

### 3.5 Методика проведение эксперимента по квазиупругому и неупругому рассеянию нейтронов

Эксперименты по квазиупругому рассеянию нейтронов (КУРН) проводились в Институте Луи Ланжевена (ILL, Гренобль, Франция) на время-пролетных установках IN5 и IN6. Методика КУРН удобна в первую очередь своей гибкостью, поскольку позволяет не только регистрировать молекулярные движения в достаточно широком диапазоне характерных времен и длин, но и отслеживать фазовое состояние образца и регистрировать вибрационные спектры. Время-пролетные спектрометры IN5 и IN6 позволяют решать схожие задачи, однако несколько отличаются по своим характеристикам: IN6 характеризуется разрешением упругого рассеяния в 70-200  $\mu\text{эВ}$ , при этом длина волны рассеиваемых нейтронов может принимать только три значения: 4, 6 и 8  $\text{Å}$ . Система из 337 детекторов на  $^3\text{He}$  позволяет регистрировать рассеянные нейтроны в широком диапазоне углов  $10^\circ < 2\theta < 115^\circ$ . Схема установки представленная на Рис. 3.13. В установке IN5 применяется другой принцип монохромации, что позволяет выделять падающие нейтроны с нужной длиной волны в непрерывно диапазоне от 2 до 15  $\text{Å}$ . При этом разрешение спектрометра 5-10 мкэВ, а диапазон доступных углов рассеяния сравним с параметрами спектрометра IN6. Схема установки представленная на Рис. 3.14. Несмотря на лучшие характеристики, спектрометр IN5 имеет один существенный недостаток по сравнению с IN6, а именно интенсивность потока рассеиваемых нейтронов в несколько раз меньше. Разрешение спектрометров IN5 и IN6 позволяет исследовать динамику в достаточно широком временном диапазоне от  $10^{-8} \div 10^{-13}$  с и широком диапазоне характерных длин 1  $\div$  30  $\text{Å}$ . Что позволяет разделять трансляционную диффузию и локальные вращательные виды движений.

Эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов проводились на IN1-BeF спектрометре Института Луи Ланжевена (ILL, Гренобль, Франция). Источник горячих ( $\sim 2000$  К) нейтронов позволяет регистрировать на данной установке передачу энергии в пределах от 11 до 340 мэВ, при этом температура образца может контролироваться в широких пределах от 10 до 600 К. Разрешение по энергии для данной установки колеблется от 3 до 7 мэВ. Данная установка позволяет регистрировать практически любые колебательные состояния.

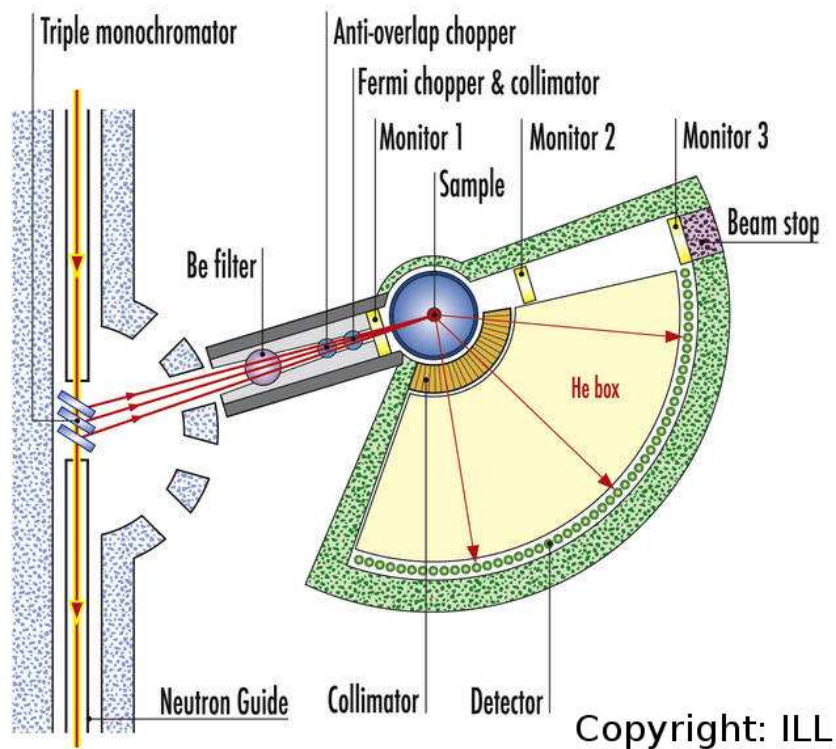


Рис. 3.13: Схема время-пролетного спектрометра ILL IN6

### 3.5.1 Регистрация рассеяния нейтронов

Как уже говорилось выше, экспериментальные образцы для исследования помещались к алюминиевые кюветы цилиндрической и плоской формы. Внутри установки по рассеянию нейтронов кюветы помещались в специальные крио-термо ячейки (также выполненные из алюминия), которые позволяли контролировать температуру образца в пределах от 4 до 600 К. Перед началом эксперимента, проводилась калибровочное измерение рассеяния от плоской пластины из металлического ванадия. Данное измерение позволяло откалибровать разрешение по энергии при различных углах рассеяния, а также чувствительность детекторов. При исследовании подвижности алканов в пористых материалах, сначала проводился эксперимент на пустом образце, после чего проводилась адсорбция нужного количества алканов и измерение повторялось. Адсорбция проводилась каждый раз при одной и той же температуре (как правило 77 К или 233 К), что позволяло одновременно с экспериментами КУРН измерять изотерму адсорбции для данной пары сорбент + адсорбат.

### 3.5.2 Обработка экспериментальных данных

Обработка экспериментальных данных нейтронно рассеяния производилась при помощи специального программного обеспечения LAMP разработанного в Институте Луи Ланжевена (ILL, Гренобль, Франция). Суть обработки состоит в выделении полезного сигнала квазиупругого рассеяния от подвижных молекул: сначала экспериментальные данные от

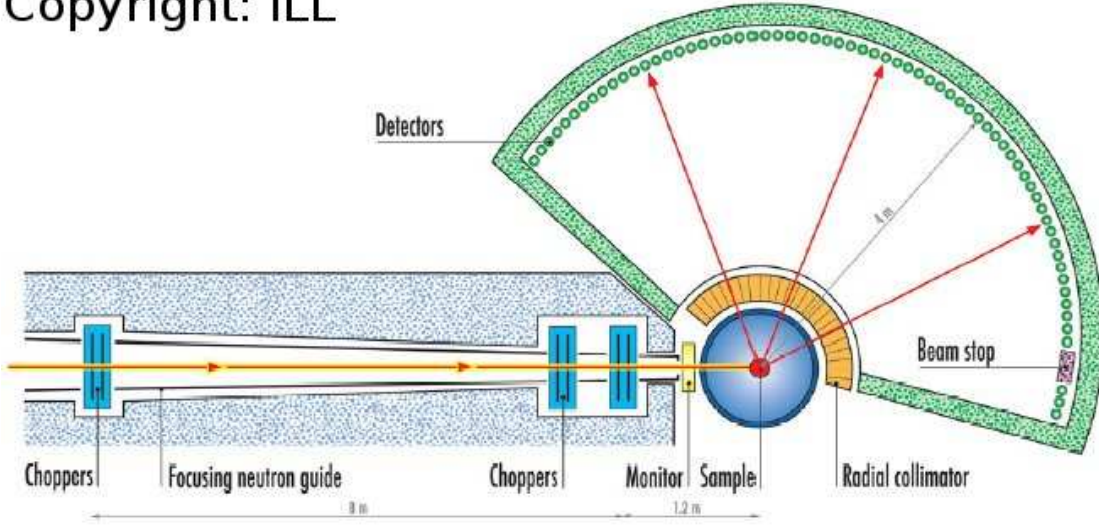


Рис. 3.14: Схема время-пролетного спектрометра ILL IN5

образца с адсорбатом и от пустой матрицы нормируются на время, потом на чувствительность детекторов (для этого и проводится калибровочное измерение ванадиевого образца), после этого применяется трансмиссионный коэффициент для учета повторных рассеяний. Последним этапом вводится поправка на геометрию образца, после чего производится вычитание сигнала матрицы из полного сигнала.

### 3.6 Численное моделирование спектров квазиупругого и неупругого рассеяния нейтронов

Экспериментально, детекторы регистрируют количество рассеянных нейтронов в области размером  $d\Omega$  и направлении  $\Omega$  с энергией  $E \pm dE/2$ , т.е. двойное дифференциальное сечение рассеяния  $d^2\sigma/d\Omega dE$ . Как известно [27,87] эта величина пропорциональна матричному элементу вида  $\langle \lambda' | \exp(i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}) | \lambda \rangle$ , где  $|\lambda'\rangle$  и  $|\lambda\rangle$  есть волновые функции начального и конечного состояний рассеиваемого нейтрона.  $\mathbf{Q}$  определяет передачу момента импульса в процессе рассеивания:

$$\hbar\mathbf{Q} = \hbar(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}') \quad (3.43)$$

где  $\mathbf{k}_0$  и  $\mathbf{k}'$  есть волновые вектора падающего и рассеянного нейтронов.

Полное сечение рассеяния определяется следующей формулой:

$$\sigma_{tot} = \iint \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} d\Omega dE = 4\pi b^2 \quad (3.44)$$

здесь  $b$  это так называемая длина рассеяния, константа характеризующая потенциал взаимодействия нейтрона с ядром [27,87]. В силу природы рассеивающего потенциала, рассеяние состоит из двух принципиально разных вкладов, каждый из которых характеризуется своей длиной рассеяния. Первый вклад или когерентное рассеяние учитывает интерферен-

ционные эффекты между рассеянными волнами (нейтронов) от каждого ядра. Когерентное рассеяние определяется средним значением рассеивающего потенциала, пропорциональному средней длине рассеяния  $\langle b \rangle$ . Не когерентное рассеяние определяется среднеквадратичным отклонением рассеивающего потенциала и пропорционально  $(\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2)^{1/2}$ . Отклонения могут быть следствием изотопного или спинового эффектов. Для каждого изотопа характерно свое соотношение между сечениями когерентного и некогерентного рассеяния:

$$\begin{aligned}\sigma_{coh} &= 4\pi \langle b^2 \rangle \\ \sigma_{inc} &= 4\pi (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2)\end{aligned}\quad (3.45)$$

Для экспериментов по упругой дифракции нейтронов, существенным является только когерентное рассеяние (Брэгговские пики), тогда как некогерентное мешает, давая сильный фоновый сигнал. Поэтому для такого типа экспериментов оптимальным является использование полностью дейтерированных образцов, так как водород имеет длину некогерентного рассеяния в 40 раз большую чем дейтерий.

В случае неупругого рассеяния оба вклада несут полезную информацию: когерентное рассеяние позволяет изучать фононные дисперсионные кривые (для монокристаллов), либо коллективные моды движения (транспортная диффузия). Не когерентное рассеяние позволяет следить за индивидуальной динамикой молекулы (трансляционная и вращательная самодиффузия, внутримолекулярная динамика). Ниже будет рассматриваться именно последний случай.

В процессе неупругого рассеяния нейтрон обменивается энергией с образцом, возбуждая переходы между колебательными (в общем случае) уровнями:

$$\hbar\omega = E - E' = (\hbar^2/2m)(k_0^2 - k'^2), \quad (3.46)$$

при этом двойное дифференциальное сечение рассеяния также можно представить в виде суммы вкладов от когерентного и некогерентного рассеяния:

$$d^2\sigma/d\Omega dE = \frac{k'}{k} \frac{N}{4\pi} [\sigma_{inc} S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega) + \sigma_{coh} S_{coh}(\mathbf{Q}, \omega)] \quad (3.47)$$

Как уже говорилось выше, в качестве основного источника рассеяния рассматривается атом водорода, поэтому когерентная составляющая в дальнейшем не рассматривается и рассеяние зависит только от собственных движения атомов:

$$S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{N} \sum_{\lambda\lambda'} P_\lambda \sum_l |\langle \lambda' | \exp(i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}) | \lambda \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E - E') \quad (3.48)$$

здесь  $P_\lambda$  есть вероятность найти нейтрон в начальном состоянии  $\lambda$ :

$$P_\lambda = \frac{\exp(-E_\lambda/k_B T)}{\sum_{\lambda'} \exp(-E_{\lambda'}/k_B T)} \quad (3.49)$$

В случае квазиупругого рассеяния нейтронов величина переносимой энергии мала ( $< k_B T$ ) и функция рассеяния отражает не квантованные поступательные и вращательные

движения. Для описания закона рассеяния КУРН удобнее представить  $\delta$  функцию Дирака в Фурье представлении:

$$S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\text{inf}}^{+\text{inf}} dt \exp(-i\omega t) I_s(\mathbf{Q}, t) \quad (3.50)$$

здесь  $I_s(\mathbf{Q}, t)$  называется промежуточной функцией рассеяния. Теперь, если ввести пространственно-временную корреляционную функцию  $G_s(\mathbf{R}, \mathbf{t})$ , то можно выразить  $S_{inc}$  в виде двойного Фурье преобразования:

$$S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \iint dr dt \exp[i(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R} - \omega t)] G_s(\mathbf{R}, \mathbf{t}) \quad (3.51)$$

Для классической системы,  $G_s(\mathbf{R}, \mathbf{t})$  есть вероятность найти частицу в момент времени  $t$  в положении  $\mathbf{R}$ , при условии, что нулевой момент времени она находилась в начале координат. Иными словами это есть функция Грина уравнения движения частицы. Таким образом, в идеальном случае, посредством двойного Фурье преобразования экспериментальных данных можно получить полную информацию о движении молекулы. К сожалению метод нейтронного рассеяния не позволяет варьировать  $\mathbf{Q}$  и  $\omega$  в столь широком диапазоне, поэтому анализ экспериментальных данных проводится в обратном порядке (аналогичная схеме используемой при описании  $^2\text{H}$  ЯМР релаксации): предполагается определенная модель динамики атомов водорода в исследуемой системе. Для выбранной модели вычисляется  $G_s(\mathbf{R}, \mathbf{t})$  и путем двойного Фурье преобразования получается теоретическая функция  $S(\mathbf{Q}, \omega)$ . Сравнение с экспериментом позволяет определить правильность выбранной модели и динамические параметры. Поскольку молекулярные системы, как правило, вовлечены, как в трансляционные типы движений, так и во вращательные, обычно предполагается, что различные моды независимы и могут рассматриваться отдельно. Итоговая функция рассеяния получается при помощи свертки отдельных составляющих:

$$S_t(\mathbf{Q}, \omega) = S_{tau}(\mathbf{Q}, \omega) \times S_r(\mathbf{Q}, \omega) \quad (3.52)$$

### 3.7 Дополнительное программное обеспечение

Численные расчеты проводились при помощи программ, сделанных самостоятельно на языке FORTRAN 77/95. Также использовался пакет символьных вычислений OCTAVE. Графики, представленные в данной работе, были обработаны при помощи пакетов GNUPLOT и ORIGIN. В качестве инструмента визуализации кристаллографических данных использовался программный продукт Mercury, для визуализации отдельных молекул использовался пакет HYPERCHEM.



# Глава 4

## Подвижность воды в массивных и нанодисперсных гидратах $\text{CaCl}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ ( $n=2,4,6$ )

Как уже обсуждалось, основная задача данной части работы состояла в исследовании влияния нанодисперсного состояния на молекулярную подвижность воды в гидратах  $\text{CaCl}_2$ , а также на структуру этих гидратов и как именно гидраты заполняют поры силикагеля. Кристаллическая структура массивных гидратов хорошо известна [7–10], поэтому описание динамики воды производилось на основе сравнения экспериментальных данных массивного и дисперсного образцов основных стабильных гидратов. Представленные ниже результаты были описаны в работах [94] и [95].

### 4.1 $^2\text{H}$ ЯМР спектроскопия твердого тела

#### 4.1.1 Анализ формы линии $^2\text{H}$ ЯМР спектров

Анализ  $^2\text{H}$  ЯМР спектров массивных и диспергированных гидратов показывает, что температурная зависимость формы линии схожа по своему поведению для всех образцов  $\text{CaCl}_2 \times n\text{D}_2\text{O}$  ( $n=2,4,6$ ) в массивном и диспергированном в порах силикагеля состояниях. Схожее поведение наблюдается и в температурной зависимости времен спиновой релаксации. Схожие экспериментальные результаты говорят о том, что на молекулярном уровне динамика и положение воды во всех гидратах схоже. Поэтому детальный анализ экспериментальных  $^2\text{H}$  ЯМР спектров будет проводится на примере гидрата с наибольшим содержанием воды:  $\text{CaCl}_2 \times 6\text{D}_2\text{O}$  в массивном и дисперсном состояниях.

На Рис 4.1 представленная температурная зависимость формы линии дейтериевых ЯМР спектров шести-водного гидрата  $\text{CaCl}_2$  в массивном и диспергированном состояниях. Как видно в обоих случаях весь температурный диапазон может быть условно разделен на три части: в *низкотемпературной* области спектры характеризуются широкой анизотропной формой линии, характерной для сильносвязанной, неподвижной воды. При повышении температуры в центре широкого сигнала появляется узкая изотропная линия, характерная для молекул в высокоподвижной фазе (жидкости). Таким образом, температурная область, где сосуществуют сигналы воды, характерные для жидкой и твердой фазы, яв-

ляется *промежуточной*. При дальнейшем нагревании твердотельный сигнал полностью пропадает. Температура  $T_{NMR}$ , выше которой спектр характеризуется единственным изотропным сигналом, отмечает начало *высокотемпературной* области.

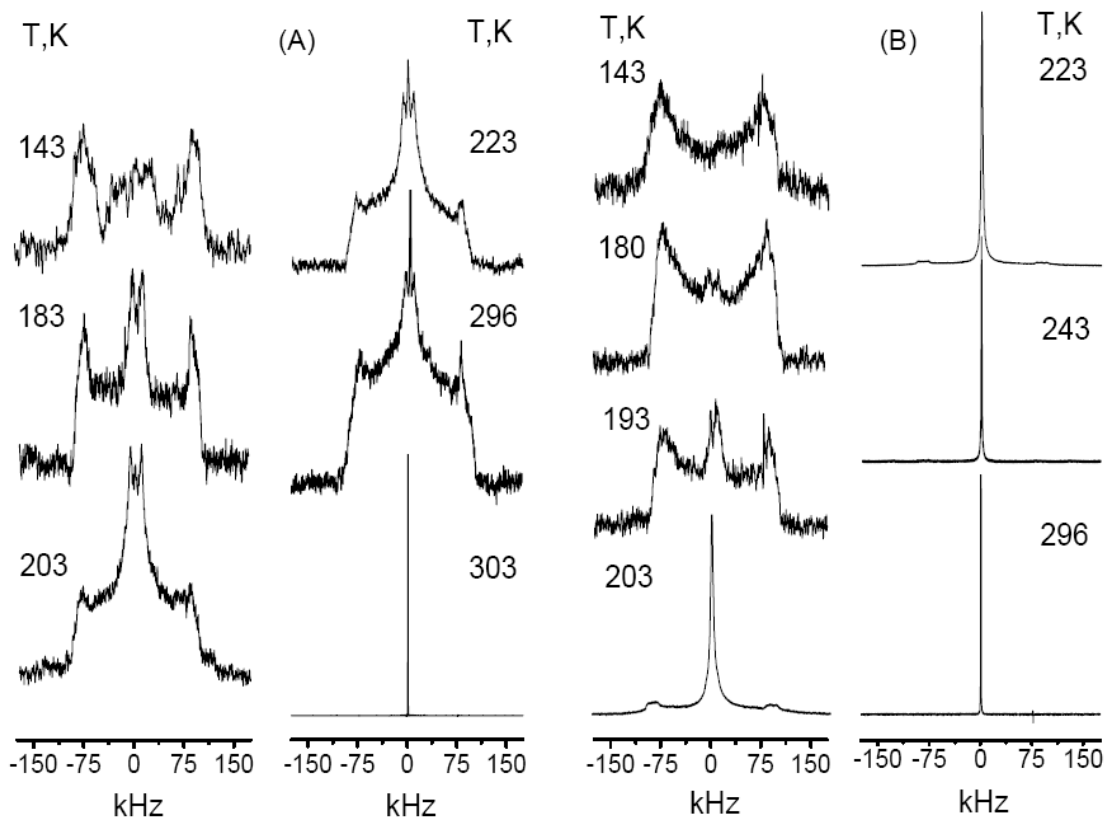


Рис. 4.1: Температурная зависимость формы линии  $^2\text{H}$  ЯМР спектров в массивном (А) и диспергированом в порах силикагеля (В)  $\text{CaCl}_2 \times 6\text{D}_2\text{O}$  гидрате.

Форма линии  $^2\text{H}$  ЯМР спектров в низкотемпературной области отражает, как динамику молекул воды, так и структуру гидратов и твердом состоянии. В этой области массивный и дисперсные гидраты имеют практически идентичные формы линии дейтериевых спектров. При этом каждый спектр является суммой двух сигналов, так называемых Пейковских дублетов [85] с различными параметрами тензора квадрупольного взаимодействия: параметры первого сигнала  $Q_1 \sim 250$  кГц и  $\eta_1 \sim 0.1$  характерны для полностью неподвижной ( $\tau_C \gg \tau_Q \sim 4 \times 10^{-6}$  с.) воды связанной водородной связью в кристаллических гидратах [18, 19, 19, 20, 96] и льде [97]. Существенно меньшая квадрупольная константа  $Q_2$  и большой параметр асимметрии  $\eta_2$  второго сигнала указывают на то, что молекулы воды ответственные за этот сигнал вовлечены в быстрое ( $\tau_C \ll \tau_Q$ ) анизотропное движение. В низкотемпературной области гидрат находится полностью в твердой фазе, поэтому единственное возможное движение, которое бы не противоречило симметрии элементарной ячейки гидрата, это  $180^\circ$  прыжки вокруг оси симметрии  $C_2$  молекулы воды (т.е. биссектрисы угла D-O-D). Подобное движение воды неоднократно наблюдалось ранее и является типичным для кристаллических гидратов. Описанный в экспериментальной части формализм позволяет смоделировать форму линии обоих сигналов:

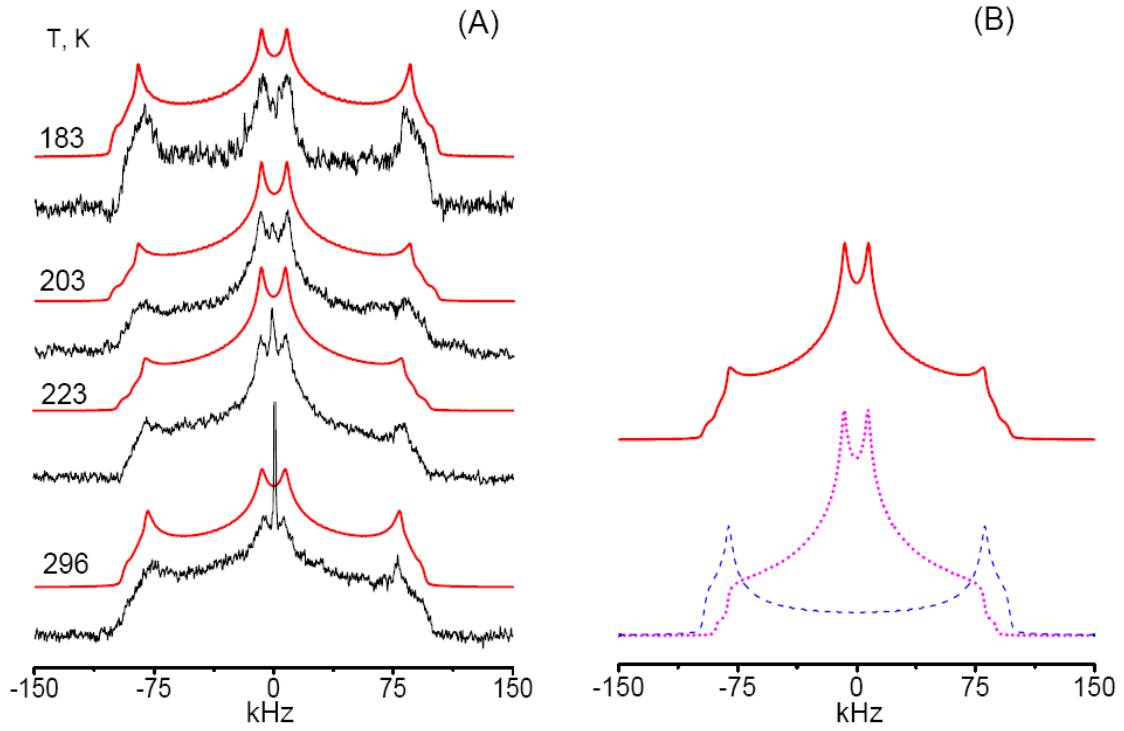


Рис. 4.2: (А) Экспериментальные и рассчитанные  $^2\text{H}$  ЯМР спектры массивного гидрата  $\text{CaCl}_2 \times 6\text{D}_2\text{O}$  в низкотемпературной области. (В)  $^2\text{H}$  ЯМР спектр массивного гидрата  $\text{CaCl}_2 \times 6\text{D}_2\text{O}$  при температуре 223 К состоит из двух вкладов: от неподвижных молекул ( $Q_1, \eta_1$ , пунктирная линия) и молекул вовлеченных в быстрые  $180^\circ$  прыжки вокруг оси симметрии молекулы ( $Q_2, \eta_2$ , непрерывная линия). см. также Таблица 4.1

В пределе быстрого обмена (т.е. когда  $\tau_C \ll \tau_Q$ ), форма линии спектра зависит только от начальных (не усредненных) значений  $Q_1$  и  $\eta_1$  и от геометрии движения, в данном случае - от угла  $\text{D-O-D} = 2\theta$  [89]. Описанная модель хорошо описывает (см. Рис. 4.2) низкотемпературную форму линии для всех экспериментальных образцов. Параметры моделирования приведены в Таблице 4.1.

Кроме структурного угла молекулы воды, можно оценить длину связи  $\text{O}-\text{D}\dots\text{Cl}$ . В работе [18, 19] на основе большого количества экспериментальных данных, была предложена полу-эмпирическая формула, связывающая квадрупольную константу взаимодействия  $Q_0$  с длиной водородной связи в гидратах:

$$Q_0 = 310 - 3 \cdot \frac{190.6}{r^3} \quad (4.1)$$

где  $Q_0$  выраженная в кГц., а  $r$  в нм.

Сравнение полученных таким образом структурных параметров  $\theta$  и  $r_{\text{D}\dots\text{Cl}}$  (см. Таблица 1) с кристаллографическими данными для массивных гидратах, показывает хорошее согласие как для массивных, так и для дисперсных образцов. Это означает, что в низкотемпературной области локальная кристаллическая структура гидратов сохраняется и в дисперсном состоянии.

Таблица 4.1: Результаты моделирования  $^2\text{H}$  ЯМР спектров  $\text{CaCl}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$  гидратов в низкотемпературной области<sup>a</sup>

	Массивные			Дисперсные		
	гидраты			гидраты		
	n=2	n=4	n=6	n=2	n=4	n=6
$Q_1$ , кГц	250	250	250	260	240	240
$\eta_1$	0.08	0.09	0.09	0.09	0.12	0.16
$Q_2$ , кГц	125	125	125	130	120	120
$\eta_2$	0.85	0.83	0.83	0.84	0.84	0.84
$\theta$ , град	53.2	53.2	53.2	53.2	53.2	53.2
$r_{D..Cl}^b$ , нм	0.21	0.2	0.21	0.22	0.21	0.20
$r_{D..Cl}^c$ , нм	0.22	0.23	0.22	-	-	-

<sup>a</sup> Погрешность  $Q_{1,2}$ :  $\pm 5$  кГц,  $\eta_{1,2}$ :  $\pm 0.05$ ,  $\theta$ :  $\pm 0.5^\circ$ ,  $r_{D..Cl}$ :  $\pm 0.01$  нм.

<sup>b</sup> Данные полученные в настоящей работе

<sup>c</sup> Данные полученные из рентгеноструктурного анализа и дифракцией нейтронов [7–10]

В промежуточной температурной области, интенсивность сигнала подвижной воды растёт с ростом температуры. Для массивных гидратов, можно предположить, что появление изотропного сигнала есть следствие эффектов предплавления и связано с появлением более подвижной фазы в образце. Тогда с точки зрения ЯМР спектроскопии температура, при которой твердотельный сигнал полностью пропадает ( $T_{NMR}$ ), должна соответствовать полному плавлению гидрата. В дисперсных гидратах, как уже отмечалось, наблюдается качественно похожая ситуация, однако со сдвигом в область низких температур: промежуточная область шире и начинается при более низкой температуре и  $T_{NMR}$  существенно ниже чем в массивном аналоге.

Наличие двух ансамблей молекул воды в однородном кристаллическом материале отражает особенности его структуры: гидраты существуют благодаря координационной и водородной связи, которые меньше по энергии, чем скажем ковалентная или ионная связь. В этом смысле гидраты являются промежуточным типом кристаллов между *слабыми* кристаллами [98, 99] (молекулярные кристаллы - жидкие, полимерные, образованные исключительно за счет дисперсионных сил) и обычными сильными (ионные соли, полупроводники, металлы). По всей видимости в случае данных гидратов реализуется именно первый вариант. Таким образом движение молекулы воды зависит не только от локальных барьеров, образованных водородными связями, но и от общего кристаллическом потенциала гидрата в котором молекула воды имеет по крайней мере два различных состояния. Таким образом в данном случае интерпретировать интенсивности сигналов было бы правильнее как вероятность реализации того или иного состояния. В нашем случае молекула либо колеблется на месте с малой (по сравнению с меж атомными расстояниями в гидрате)

амплитудой, либо быстро проворачивается вокруг своей оси симметрии (при этом энергия активации этого движения должна соответствовать силе водородной связи, поскольку координационная связь Ca..O не затрагивается движением с такой геометрией). Видно, что вероятность повернуться возрастает с увеличением температуры и это ожидаемо. Более детальная информация может быть получена измерением нейтронным рассеянием температурной зависимости структурного фактора, однако эта задача выходит за рамки данной работы.

Единственный образец у которого в температурной зависимости формы линии  $^2\text{H}$  ЯМР спектров наблюдалось отклонение от описанного выше поведения был массивный гидрата  $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ . Как показано на Рис. 4.3А обычное поведение формы линии наблюдается вплоть до  $T \sim 350$  К (т.е. спектр состоит из двух сигналов). Однако, при  $T \geq 353$  К композиция спектра резко меняется и включает в себя три сигнала (см. Рис. 4.3В).

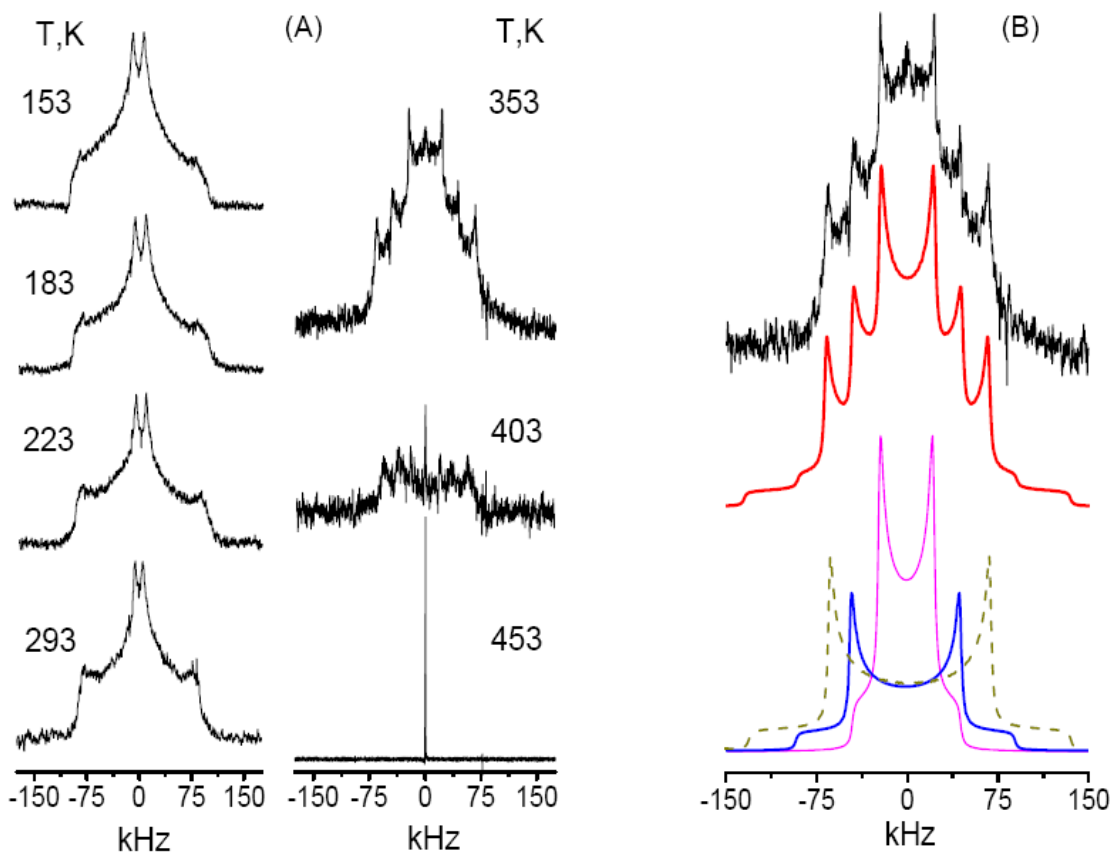


Рис. 4.3: (А) Температурная зависимость формы линии  $^2\text{H}$  ЯМР спектра массивного гидрата  $\text{CaCl}_2 \times 2\text{D}_2\text{O}$ . (В)  $^2\text{H}$  ЯМР спектр массивного гидрата  $\text{CaCl}_2 \times 2\text{D}_2\text{O}$  при температуре 353 К состоит из трёх вкладов с различной эффективной константой квадрупольного взаимодействия

Численный расчет (Рис. 4.3В) показывает, что спектр хорошо описывается тремя анизотропными сигналами с  $Q_1 = 180$  кГц,  $Q_2 = 120$  кГц и  $Q_3 = 60$  кГц и параметрами асимметрии  $\eta_{1,2,3} = 0$ . Относительные интенсивности трех вкладов практически не меня-

ются с ростом температуры, вплоть до точки плавления. Такое резкое изменение формы линии спектра, явно указывает на фазовый переход 2 рода в гидрате. Выполненный дополнительный рентгенофазный анализ показал изменение дифрактограммы для  $T \geq 353$  К, что подтвердило наличие структурного фазового перехода.

Возможность наблюдения структурного фазового перехода в твердых телах методом  $^2\text{H}$  ЯМР спектроскопии ранее уже отмечалась, например в работе [100]. Несмотря на то что детальное исследование структуры высокотемпературной твердой фазы двух-водного массивного гидрата выходит за рамки данной работы, тем не менее полученные спектры позволяют сделать несколько утверждений о характере наблюдаемой динамики воды. Усреднение параметров асимметрии для всех трёх компонент до нуля, указывает на то что вместо прыжков по двум положениям молекулы воды вовлечены в диффузное анизотропное вращение вокруг выделенной оси [86, 89]. Это по-видимому означает, что в структуре новой твердотельной фазы гидрата существуют как минимум три различных оси симметрии, каждая из которых является выделенной осью вращения для одного из доступных положений молекулы воды.

В промежуточной и высокотемпературной области информация о молекулярной динамике может быть получена только из времен спин-решеточной ( $T_1$ ) и спин-спиновой ( $T_2$ ) релаксации изотропного вклада, результаты измерения которой и обсуждаются ниже.

#### 4.1.2 Анализа температурной зависимости времён $T_1, T_2$ релаксации

Результаты анализа температурной зависимости времён  $T_1, T_2$  релаксации для массивных и дисперсных гидратов  $\text{CaCl}_2 \times n\text{D}_2\text{O}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) приводятся на Рис. 4.4. Непрерывные линии проходящие через экспериментальные точки являются результатом численного расчета сделанного на основании теоретических моделей молекулярного движения воды, описанных ниже.

Из Рис. 4.4 видно, что вода вовлечена по крайней мере в два различных вида движения: быстрое ( $\tau_C = \omega_0^{-1} = 2.6 \times 10^{-9}$  с,  $\omega_0 = 61, 43$  МГц) с более высоким активационным барьером и медленное ( $\tau_C = 10^{-6} - 10^{-7}$  с) с малой энергией активации, соответственно. Медленное движение определяет температурную зависимость  $T_2$  релаксации и следовательно изотропно. Быстрое определяет  $T_1$  и анизотропно (в противном случае оно же определяло бы и спин-спиновую релаксацию). В целом, поведение температурной зависимости  $T_1, T_2$  релаксаций схоже для всех образцов, однако в случае  $T_2$  релаксации наблюдается качественное отличие между массивными и дисперсными гидратами: в дисперсных гидратах, в температурной зависимости, при  $T = T_C$  наблюдается скачок, т.е. узкий температурный интервал (помечен красной пунктирной линией, см. Рис. 4.4) резкого роста времени релаксации, после чего наклон температурной кривой восстанавливается. Здесь следует отметить, что для двух-водного гидрата, явного скачка не наблюдается (это объясняется, по-видимому, его высокой вязкостью и более высокой температурой плавления, т.е. в тем-

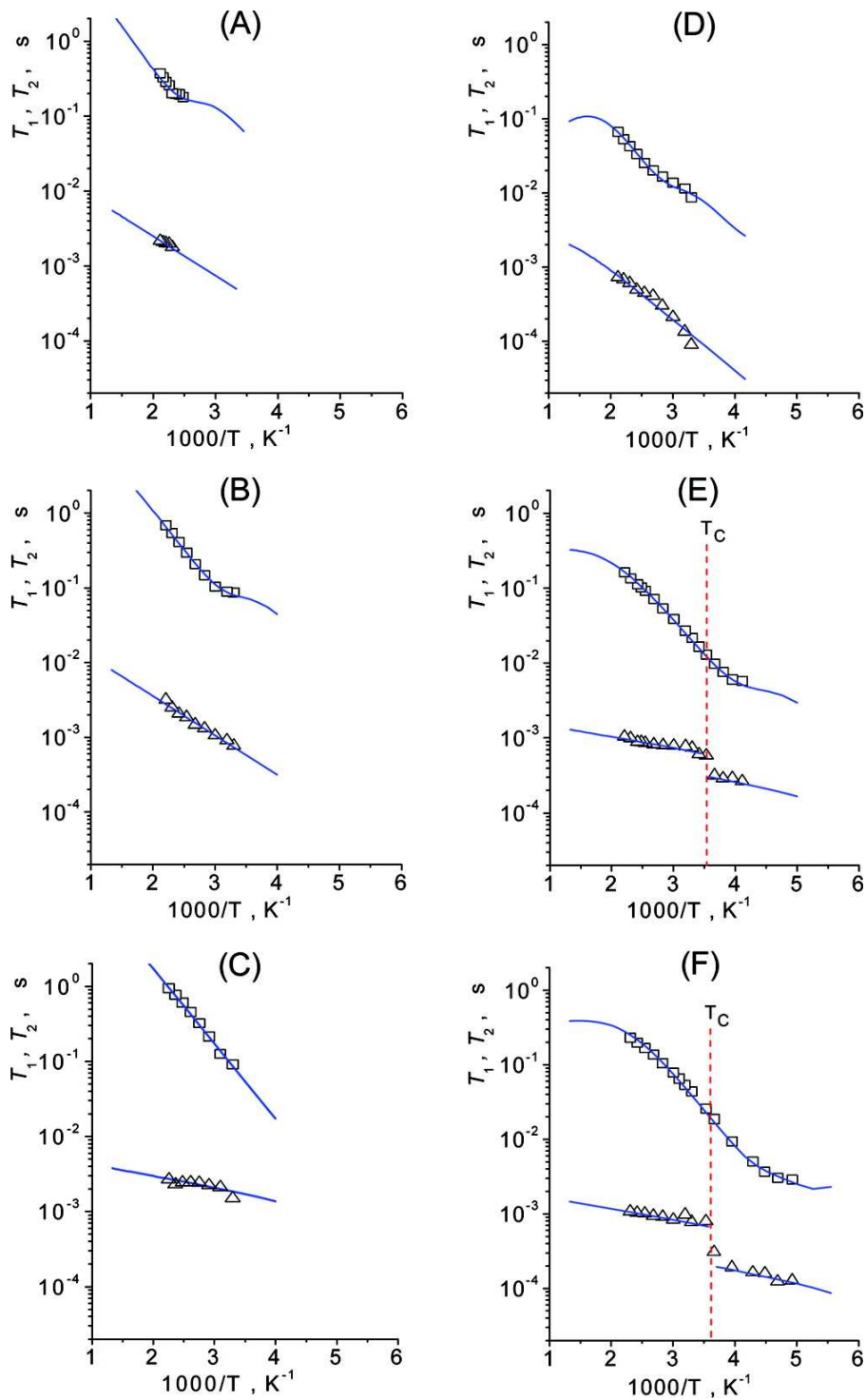


Рис. 4.4: (A) Температурная зависимость  $T_1, T_2$   $^2\text{H}$  ЯМР релаксации  $\text{CaCl}_2 \times n\text{D}_2\text{O}$  гидратов в массивном (A-C,  $n = 1, 2, 3$  соответственно) и дисперсном (D-F,  $n = 1, 2, 3$  соответственно) состояниях.

пературной области ниже возможного значения  $T_C$  изотропный сигнал в спектре еще не наблюдается).

Для того чтобы провести численный расчет температурной зависимости  $T_1, T_2$  релаксации, необходимо построить физически адекватную модель молекулярной динамики воды в расплавленном гидрате. Первым естественным шагом кажется предположить, что

быстрое анизотропное движение это наблюдающееся в низкотемпературной фазе  $180^\circ$  прыжки вокруг оси симметрии молекулы  $D_2O$ . По аналогии с чистой водой [97, 101] это движение должно в любом случае сохраняться, а значит и определять температурную зависимость  $T_1$  релаксации изотропного сигнала в расплавленных гидратах. Изотропная форма линии, как уже отмечалось выше, свидетельствует либо о изотропной переориентации молекулы как целого, либо о наличии быстрого анизотропного движения с достаточно высокой симметрией. Например переориентация  $O - D$  связи по вершинам тетраэдра, как это наблюдалось в чистом гексагональном льде [97]. Однако в последнем случае стоило бы ожидать энергий активаций и времен, характерных для такого вида движений [97, 101, 102], что не наблюдается экспериментально. Поэтому медленная изотропная вращательная диффузия представляется единственной разумной возможностью.

Корреляционная функция для изотропного движения хорошо известна [86], случай обмена по двум положениям через  $180^\circ$  прыжки также является классическим [89]. Учитывая результаты анализа формы линии низкотемпературных спектров структурный угол воды в гидратах можно считать известным. Предполагая, как обычно, что времена корреляции подчиняются закону Аррениуса и что оба движения статистически независимы, сравнительно легко получить искомую корреляционную функцию (см. выше **Экспериментальная часть**). Однако, эта простейшая модель не позволяет описать одновременно обе  $T_1$  и  $T_2$  релаксации. Для всех образцов, моделирование  $T_1$ ,  $T_2$  релаксаций дает численное значение квадрупольной константы взаимодействия  $Q$  в 3-10 раз меньшее чем величины полученные из моделирование формы линии низкотемпературных спектров. Подобное несогласие (практически на порядок!) явно указывает на наличие еще одного, обязательного анизотропного движения, которое дополнительно оказывает влияние на спин-решеточную релаксацию (на спин-спиновую быстрые анизотропные движения оказывают слабое влияние). Другие возможные виды движения воды имеют внутримолекулярную природу: либрации или вибрационные движения. Эти движения безусловно присутствуют, но в силу малости их амплитуды они не могут столь существенно повлиять на релаксацию.

На основании вышесказанного было построено несколько возможных динамических моделей. При этом, те параметры, которые можно было определить из расчета низкотемпературных спектров, брались как таковые и не подвергались перебору (например значение константы взаимодействия  $Q = Q_1$ , структурный угол воды  $2\theta$ ). Численный расчет показал, что лишь две модели позволяют количественно описать экспериментальные данные, причем, одна данные для массивных гидратов, другая для - дисперсных.

Для дисперсных гидратов наилучшее согласие с экспериментом было достигнуто при помощи прыжковой модели. Изначально было предположено, что самым быстрым движением являются уже описанные  $180^\circ$  прыжки по двум положениям: с одной стороны они начинают проявляться гораздо ниже температуры плавления и сразу в быстром пределе (т.е.  $\tau_C \ll \tau_Q$ ), с другой кажется очевидным, что локальная структура расплава гидрата, все также в основном определяется тем же набором связей воды в гидрате, а значит



не должна сильно меняться. При описании второго движения, было предположено, что поскольку локальный кристаллический порядок должен сохраняться и дисперсном состоянии гидрата. Тогда в каждом гидрате существуют по крайней мере 2 соседние позиции для молекулы воды, расстояние между которыми не превышает 0.2-0.3 нм. Было предположено, что вода осуществляет обмен между соседними позициями в кристаллической решетке, осуществляя таким образом анизотропную прыжковую диффузию. Ясно, что в массивном кристаллическом состоянии такое движение должно быть подавлено, однако в расплавленных гидратах оно должно наблюдаться. Подобное движение описывается следующим образом (см. Рис. 4.5): сначала ось симметрии молекулы  $C_2$  поворачивается на угол  $\beta$ ; потом молекулярная плоскость  $D-O-D$  поворачивается на полярный угол  $\phi$  вокруг нового положения оси симметрии  $C'_2$ . Полярный угол  $\beta$  таким образом есть угол между осями  $C_2$  и  $C'_2$  и может быть вычислен непосредственно из кристаллографических данных [7–10] для массивных гидратов. Полярный угол  $\phi$  определяет насколько повернута молекулярная плоскость воды относительно осей симметрии в каждом положении. Экспериментально значение этого угла хуже определено, поэтому в нашей модели он будет использоваться как свободный параметр.

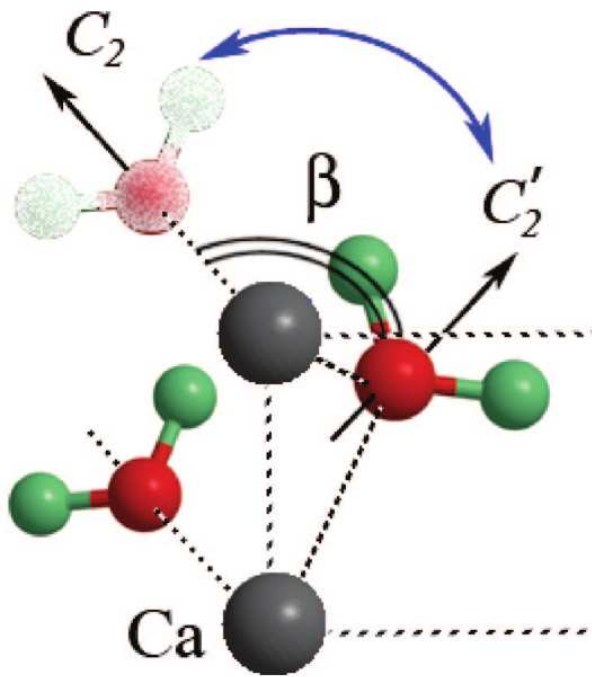


Рис. 4.5: Схематичное описание геометрии прыжков молекулы воды между двумя возможными позициями в элементарной ячейке гидрата  $\text{CaCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$

Численный расчет проведенный на основании данной модели дает хорошее согласие с экспериментом (см. Рис. 4.4). Параметры моделирования приведены на Таблице 4.3. Данная модель не описывает скачка в температурной зависимости  $T_2$  релаксации для дисперсных гидратов (см. Рис. 4.4E,F). Это явление проявляется себя только на сравнительно длинных временах и влияет таким образом, только на медленную вращательную диффузию. Возможное объяснение данного явления будет приведено ниже. В процессе

моделирования принимались во внимание только области до и после скачка (для дисперсных гидратов с  $n = 4$  и  $n = 6$ ); на Таблице 4.3 представлены результаты для обеих областей. Температура  $T_C$  обозначает конец области резкого роста  $T_2$  при нагревании.

Как уже говорилось, при описании экспериментальных данных массивных гидратов использовалась другая динамическая модель. В этой модели, дополнительно к  $180^\circ$  прыжкам по двум положениям, молекулы воды вовлечены в свободное анизотропное вращение относительно некоторой выделенной оси. Ось вращения задана вектором  $\vec{n}$  (см. Рис. 4.6). Угол  $\beta'$  определен как  $(\vec{n}, \vec{C}_2) = \cos(\beta')$ .

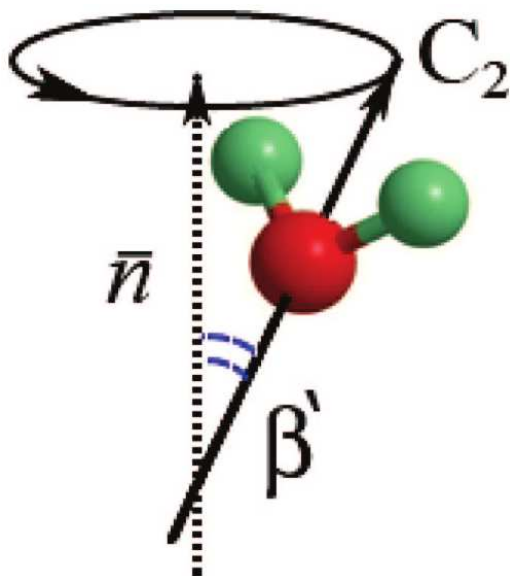


Рис. 4.6: Схематичное описание модели движения молекулы воды в массивных гидратах  $\text{CaCl}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ . Предполагается, что второе анизотропное движение есть либо прецессия  $C_2$  оси симметрии молекулы относительно малого угла  $\beta'$ , либо свободная либрация той же оси в малом конусе (с углом раствора  $\beta'$ ).

Физическая интерпретация модели дана ниже. Корреляционная функция для свободного вращения вокруг выделенной оси описана в работе [92]. Параметры моделирования даны в Таблице 4.3. Результаты моделирования представленные на Рис. 4.4А-С показывают, что выбранная модель хорошо описывает экспериментальные зависимости времен спиновой релаксации массивных гидратов.

Стоит также отметить, что в рамках каждой модели были сделаны попытки заменить внутримолекулярные прыжки по двум положениям более общим видом движения: свободным вращением вокруг оси симметрии. Однако численный расчет с использованием модифицированной таким образом модели движения показал, что новая модель не дает даже качественного согласия с экспериментом. Последнее служит дополнительным аргументом в пользу наличия  $180^\circ$  прыжков в подвижной фазе гидратов.

### 4.1.3 Обсуждение

Результаты  $^2\text{H}$  ЯМР экспериментов показывают, что в целом динамика воды в дисперсных и массивных гидратах схожа. В твердом состоянии обе формы характеризуются схожей локальной структурой, что следует из близких значений длин водородных связей между атомами водорода и хлора, а также структурного угла молекулы воды. Вода при этом либо неподвижна (по шкале времени ЯМР), либо вовлечена в быстрый обмен по двум положениям относительно своей оси симметрии  $C_2$ .

Частичное отклонение от данного сценария наблюдается только для массивного  $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , что связано структурным фазовым переходом происходящем в данном кристалле при  $T \sim 353$  К. В процессе фазового перехода, элементарная ячейка гидрата претерпевает изменение, что отражается на молекулярной динамике воды: при  $T \geq 353$  в гидрате появляются три возможных различных положения для молекул воды, в каждом из которых вода вовлечена в свободное анизотропное вращение.

Полный переход от твердотельной формы линии к изотропной соответствует плавлению гидрата по шкале времени ЯМР ( $T_{NMR}$ ). Для массивных гидратов температура  $T_{NMR}$  хорошо согласуется с точкой плавления гидратов  $T_{melt}$  полученной методом дифференциальной сканирующей калориметрией,  $T_{NMR} \approx T_{melt}$  (см. Таблица 4.2). При этом для дисперсных гидратов, переход к изотропной форме линии гораздо менее резкий. Кроме этого, температура  $T_{NMR}$  в дисперсных гидратах на 55-130 К (в зависимости от количества воды в гидрате) ниже чем в массивных аналогах. С точки зрения подвижности воды, это означает, что температура при которой вся вода в гидрате уже вовлечена изотропную переориентацию на 55-130 К ниже в дисперсных гидратах по сравнению с массивными аналогами. Последнее явно указывает на более высокую подвижность воды в дисперсных гидратах.

Понижение температуры плавления веществ в сильно диспергированном состоянии хорошо известное явление, также называемое эффектом Гиббса-Томпсона: снижение температуры плавления происходит за счет влияния поверхностной энергии кристаллического гидрата, которое становится заметным при малом размере зерен. Поры силикагеля достаточно малы, поэтому заметно снижают температуру плавления. Формула (4.2)

$$\delta T = \frac{\gamma_{sl} T_M}{\rho_s q_m} \frac{2}{r}, \quad (4.2)$$

где  $\gamma_{sl}$  - удельная свободная энергия поверхности раздела твердого тела и жидкости,  $T_M$  - температура плавления массивного образца,  $\rho_s$  - плотность твердой фазы,  $q_m$  - удельная теплота плавления, а  $r$  это характерный радиус пор, позволяет определить смещение температуры плавления в область низких температур в зависимости от размера пор. Оценки показывают, что экспериментально наблюдаемое смещение неплохо описывается данной формулой, если величину параметра  $r$  принять равной радиусу пор используемого в работе силикагеля (т.е.  $r \sim 10 - 30$  нм).

Анализ спиновой релаксации позволил определить характер движений молекул воды в расплавленных гидратах, определить характерные времена и активационные барьеры.

Таблица 4.2: Характерные температуры для массивных и дисперсных гидратов  $\text{CaCl}_2 \times n\text{D}_2\text{O}^a$

	Массивные			Дисперсные		
	гидраты			гидраты		
	n=2	n=4	n=6	n=2	n=4	n=6
$T_{NMR}$ , К	453	318	303	323	263	233
$T_C$ , К	-	-	-	370	296	285
$T_{melt}^b$ , К	450	313	301	375	295	282

<sup>a</sup> Погрешность определения  $T_{NMR}$ :  $\pm 2$  К,  $T_C$ :  $\pm 3$  К,  $T_{melt}$ :  $\pm 1.5$  К

<sup>b</sup> Получено методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Внутримолекулярные  $180^\circ$  прыжки по двум положениям были найдены во всех гидратах, как в массивном так и в дисперсном состояниях. При этом параметры этого типа движения схожи для всех образцов, что естественно, учитывая его локальный характер: активационный барьер прыжков для всех гидратов  $E_1 \sim 18$  кДж моль $^{-1}$ . Данная величина характерна для гидратов с средней по силе водородной связью [103]. Действительно, поскольку каждый атом дейтерия связан с атомом хлора посредством водородной связи, то вращательный обмен по двум положениям относительно оси симметрии  $C_2$  молекулы воды, будет сопряжен с синхронным разрывом 2х водородных связей. Схожие энергии активации для данного движения во всех образцах, означает, внутримолекулярное движение воды зависит только от локальной структуры гидратов, которая для расплавленных гидратов определяется в основном водородной связью.

Второй тип анизотропного движения воды менее универсален. В дисперсных гидратах это движение было описано как анизотропная прыжковая диффузия воды между соседними позициями в локальной ячейке. Имеющиеся в литературе кристаллографические данные показывают, что при обмене между двумя соседними позициями в элементарной ячейке, характерный угол  $\beta$  на который изменяется ориентация оси симметрии  $C_2$  для всех гидратов порядка  $60^\circ$ . Это хорошо согласуется с данными полученными в данной работе (см. Таблица 4.3). Следовательно для всех дисперсных гидратов, второй вид анизотропного движения воды действительно есть быстрая анизотропная прыжковая диффузия между соседними позициями в локальной структуре расплава, при этом геометрия локальной структуры расплава близка к геометрии элементарной ячейки кристаллического гидрата. Последнее означает что в дисперсных гидратах сохраняется ближний порядок характерный для массивных гидратов.

В массивных гидратах второй вид движения совершенно иной: вместо прыжковых движений сопряженных с большим угловым смещением направления оси симметрии молекулы воды, релаксация в массивных гидратах описывается непрерывным свободным вращением относительно некоторой выделенной оси. При этом угол отклонения оси симметрии воды относительно оси вращения  $\beta'$  для всех гидратов мал и не превышает  $10^\circ$ .

Таким образом в массивных гидратах вода может лишь прецессировать относительно своего основного положения. Данное отличие еще становится еще более интересным при сравнении активационных барьеров для этих двух видов движения. Как видно из Таблицы 4.3, второй вид быстрого анизотропного движения в массивных и дисперсных гидратах характеризуется близкими значениями активационных барьеров и характерных времен. При этом при уменьшении количества воды в гидрате предэкспоненциальные факторы также уменьшаются, т.е. чем меньше воды тем медленнее становится данный вид движения, что впрочем кажется интуитивно понятным (для массивных гидратов можно провести прямую аналогию с вязкостью). Активационный барьер для всех образцов  $E_2 \sim 24$  кДж моль<sup>-1</sup>. Величина  $E_2$  указывает на то, что данный вид движения также определяется не только водородной связью О-Н...Cl, но и, несколько более сильной, координационной связью Ca...О-Н. Последнее ожидаемое, поскольку геометрия этих двух движений изменяет положение молекулы воды в структуре гидрата.

Наличие анизотропной прыжковой диффузии, при сохранении локального порядка характерного для массивного состояния, по видимому означает, что дисперсные гидраты на внутренней поверхности пор силикагеля находятся в крайне слабо упорядоченном состоянии, что подавляет взаимодействия дальнего порядка по сравнению с массивными гидратами. Подобная неупорядоченность приводит к тому, что в твердая фаза в дисперсном гидрате также слабо упорядоченна, скорее аморфна и характеризуется большим количеством дефектов, что также способствует повышенной подвижности воды.

Самым интересным видом движения в данной системе является изотропная переориентация. Как видно из графика на Рис. 4.7, энергия активации данного вида движения  $E_R$  сильно зависит от содержания воды в гидрате ( $n = 2, 4, 6$ ) и от его состояния. Для  $n = 2$  как в массивном, так и в дисперсном состояниях активационный барьер сравнительно высок:  $E_R \sim 10$  кДж моль<sup>-1</sup> и  $E_R \sim 13$  кДж моль<sup>-1</sup> соответственно. При этом для  $n = 6$  в обоих состояниях  $E_R \sim 3$  кДж моль<sup>-1</sup>. Последняя величина характерна для барьера созданного дисперсионными силами, при этом значение  $E_R \sim 10$  кДж моль<sup>-1</sup> явно выше максимальных возможностей данного вида взаимодействия. Для гидратов с содержанием воды  $n = 2$  и  $n = 6$  величина  $E_R$  слабо зависит от того в каком состоянии они находятся, массивном или дисперсном. Однако для гидрата с  $n = 4$  разница налицо:  $E_R \sim 10$  кДж моль<sup>-1</sup> для массивного образца, а для дисперсного  $E_R \sim 3$  кДж моль<sup>-1</sup>.

Отсюда ясно, что изотропная переориентация воды в гидратах соли CaCl<sub>2</sub> определяется двумя разными взаимодействиями. Слабые дисперсионные силы определяют активационный барьер в массивного и дисперсного гидрата с  $n = 6$  и для дисперсного гидрата с  $n = 4$ . Второе тип взаимодействия с более сильным потенциалом, определяет барьер в массивном и дисперсном гидрате с  $n = 2$  и в массивном гидрате с  $n = 4$ . Кажется очевидным, что второе, более сильное взаимодействие дальнедействующие и зависит от размера образца, поэтому при помещении гидрата в ограниченный объем его вклад спадает. Однако для более детальных выводов по данному явлению необходимы дополнительные исследования: с одной стороны большая вариация содержания воды в гидрате, с другой стороны,

Таблица 4.3: Результаты моделирования  $^2\text{H}$  ЯМР релаксации в расплавленных массивных и дисперсных гидратах<sup>a</sup>

	Массивные			Дисперсные		
	гидраты			гидраты		
	n=2	n=4	n=6	n=2	n=4	n=6
$Q_1$ , кГц	250	250	250	255	240	240
$E_1$ кДж моль <sup>-1</sup>	18	16	18	18	18	18
$\tau_{10} \times 10^{13}$ , с	0.13	0.13	0.12	1.8	0.23	0.29
$\theta$ , град	53.2	53.2	53.2	53.2	53.2	53.2
$E_2$ кДж моль <sup>-1</sup>	25	23	21	25	19	21
$\tau_{20} \times 10^{13}$ , с	16.6	4	0.33	8.4	4.3	0.77
$\beta$ , град	-	-	-	50	60	60
$\phi$ , град	-	-	-	10	75	68
$\beta'$ , град	3	4.1	10	-	-	-
$E_R$ кДж моль <sup>-1</sup>	10	10	2.9	13	2.7	2.8
$\tau_{R0} \times 10^7$ , с	5	3.3	13.7	0.005	(3.4-1.7) <sup>b</sup>	(3.6-1) <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Погрешность  $Q_{1,2}$ :  $\pm 5$  кГц,  $\theta$ :  $\pm 0.5^\circ$ , для  $\beta, \beta'$  и  $\phi$ :  $\sim 10\%$ . Погрешность определения всех активационных барьеров:  $\sim 10\%$ , предэкспонентов:  $\sim 30\%$ .

<sup>b</sup> здесь (до-после) представляет результат моделирования для данных до скачка в температурной зависимости  $T_2$  и после.

исследовать эффект при различной величине пор.

Также необходимо обсудить характерные времена корреляции изотропной переориентации воды. Для всех образцов характерные времена были найдены в диапазоне от  $10^{-6} - 10^{-7}$  с, что означает, что даже в расплавленном гидрате, вода испытывает достаточно медленное изотропное движение. Тогда как в обычных жидкостях характерные времена изотропного вращения составляют порядка  $10^{-10} - 10^{-12}$  с [27, 101]. По всей видимости, большие времена корреляции означают, что данный вид движение осуществляется не одной молекулой а сразу группой и является в этом смысле коллективным движением. При этом сравнение между дисперсными и массивными гидратами показывает, что в дисперсных гидратах изотропное вращение всегда заметно быстрее ( $\sim$  на порядок, при комнатной температуре).

В дисперсных гидратах, как уже обсуждалось выше, в температурной зависимости  $T_2$  релаксации, при достижении температуры  $T_C$  наблюдается резкий скачек. Резкий рост времени спин-спиновой релаксации уже наблюдался ранее [104–106] и как правило интерпретировался как фазовый переход первого рода. Обычно при фазовом переходе первого рода, появляются новые степени свободы (предполагается что мы нагреваем образец), а значит и новые виды молекулярного движения. Однако  $T_1$  релаксация не испытывает никаких разрывов. Это означает что локальная структура и локальные виды движения

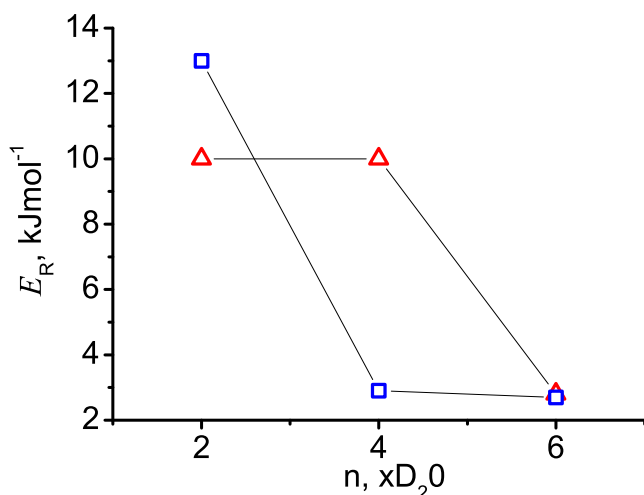


Рис. 4.7: Зависимость энергии активации  $E_R$  для изотропной переориентации от содержания воды в массивном и дисперсном состояниях для  $\text{CaCl}_2 \times n\text{D}_2\text{O}$  гидратов.

не претерпевают никаких изменений. Кроме этого наклон температурной зависимости  $T_2$  релаксации также не изменяется, фактически скачек оказывает влияние только предэкспоненциальный фактор для  $\tau_R$  увеличивая его в 2-4 раза, что не оказывает существенного влияния для общую картину динамики. Сравнение с данным полученными дифференциальной сканирующей калориметрией для дисперсных гидратов показывает, что  $T_C$  по видимому обозначает температуру, при которой гидрат в порах плавится полностью (с точки зрения термодинамики).

## 4.2 Квазиупругое и не упругое рассеяние нейтронов

$^2\text{H}$  ЯМР спектроскопия твердого тела позволила достаточно полно описать вращательную динамику воды в дисперсных и массивных гидратах соли  $\text{CaCl}_2$ , а также сделать определенные выводы о фазовом состоянии диспергированных по порам силикагеля гидратах. Однако данный метод не позволяет в общем случае измерять трансляционную диффузию. Кроме этого было бы желательно провести измерение степени упорядоченности диспергированных гидратов более прямым методом. Для решения этих двух задач были проведены эксперименты по квазиупругому и не упругому рассеянию нейтронов.

### 4.2.1 Квазиупругое рассеяние нейтронов

Квазиупругое рассеяние нейтронов измерялось на установке IN5 Института Луи Ланжевена (ILL, Гренобль, Франция). Постановка эксперимента была аналогична условиям  $^2\text{H}$  ЯМР спектроскопии: исследовались образцы массивных и дисперсных гидратов с различным содержанием воды ( $n = 1/3, 2, 4, 6$ ). Сравнение результатов для массивных и дисперсных гидратов, в частности гидрата  $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$  (см. Рис. 4.8), показывает, что в случае

массивных образцов отсутствует всякое квазиупругое уширение спектра. Это означает, что динамика воды в массивных гидратах медленнее  $10^{-9}$  с., и не может быть измерена данным методом. В дисперсных же гидратах наблюдается обратная картина: в спектре наблюдается существенное квазиупругое уширение, что указывает на присутствие трансляционных и вращательных движений воды с характерными временами в диапазоне от  $10^{-9}$  -  $10^{-12}$  с.

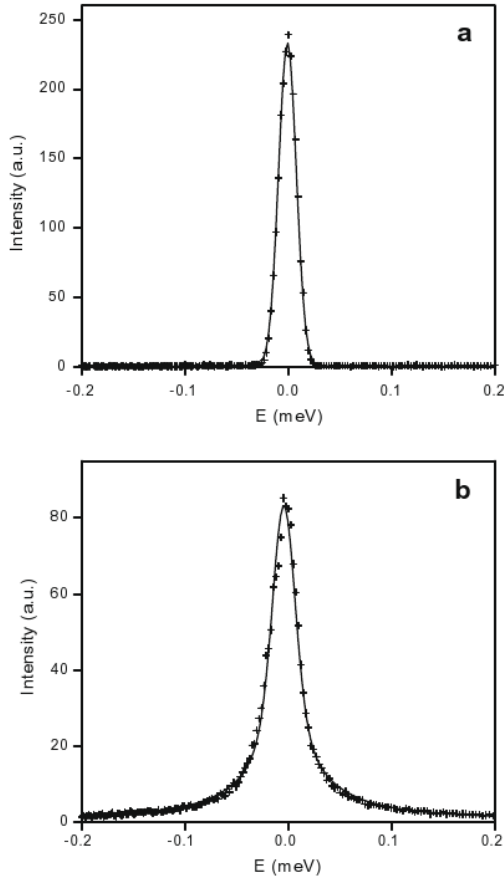


Рис. 4.8: Сравнение между экспериментальными (крестом) и рассчитанными (непрерывная линия) спектрами КУРН для  $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$  гидрата в массивном (а) и дисперсном (b) состояниях, при одинаковых температуре  $T = 440\text{K}$  и значении передачи волнового вектора  $Q = 0.97 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\lambda = 10\text{\AA}$ ).

При этом в дисперсных гидратах, с повышением количества воды квазиупругое уширение растет, что означает рост молекулярной подвижности воды (см Рис. 4.9).

## 4.2.2 Неупругое рассеяние нейтронов

Неупругое рассеяние нейтронов позволяет сравнивать плотность колебательных состояний массивных и дисперсных гидратов. Для сравнения был выбран гидрат с самым низким содержанием воды ( $n=1/3$ ), как наиболее стабильный. На Рис. 4.10 показано сравнение функции плотности состояний массивного и дисперсного гидрата полученной на IN5



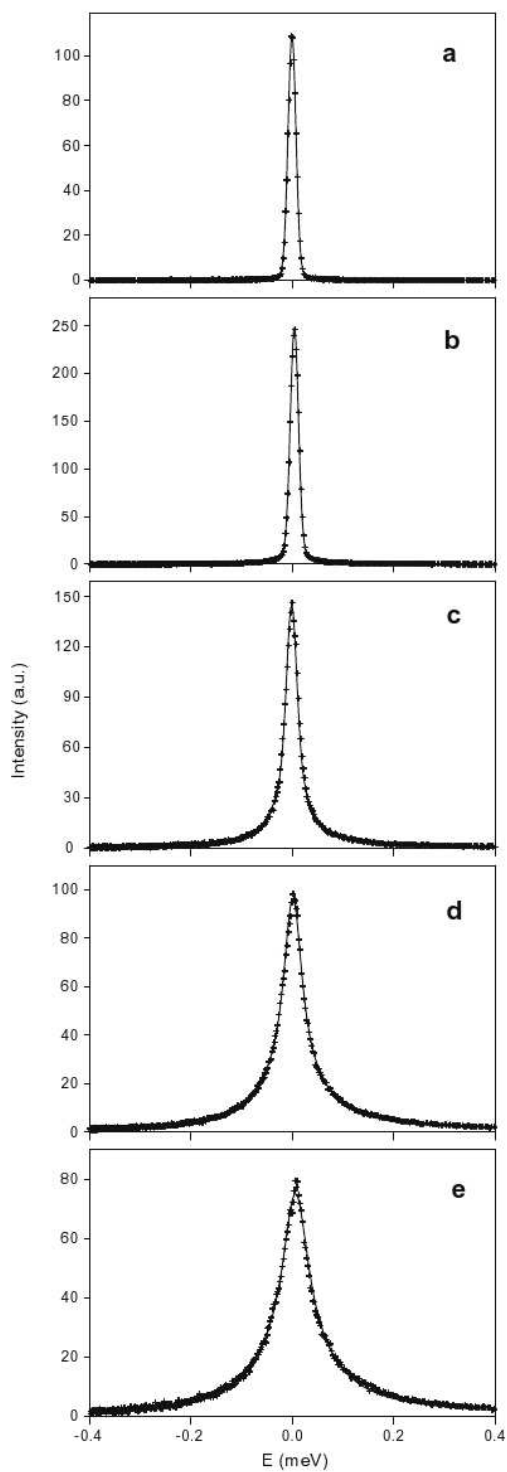


Рис. 4.9: Спектры КУРН полученные для дисперсных гидратов  $\text{CaCl}_2$  с различным содержанием воды: (a)  $n = 1/3$ , (b)  $n = 2$ , (c)  $n = 4$ , (d)  $n = 6$ , (e)  $n = 0$ . ( $T = 350 \text{ K}$ ,  $Q = 0.97 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $\lambda = 10 \text{ \AA}$ ).

спектрометре. Спектры неупругого рассеяния полученного на IN1-BeF спектрометре показаны на Рис. 4.11. По сравнению с спектрами полученными на IN5, спектры IN1-BeF были получены при более низкой температуре (10 K), что и объясняет более узкий характер вибрационных пиков.

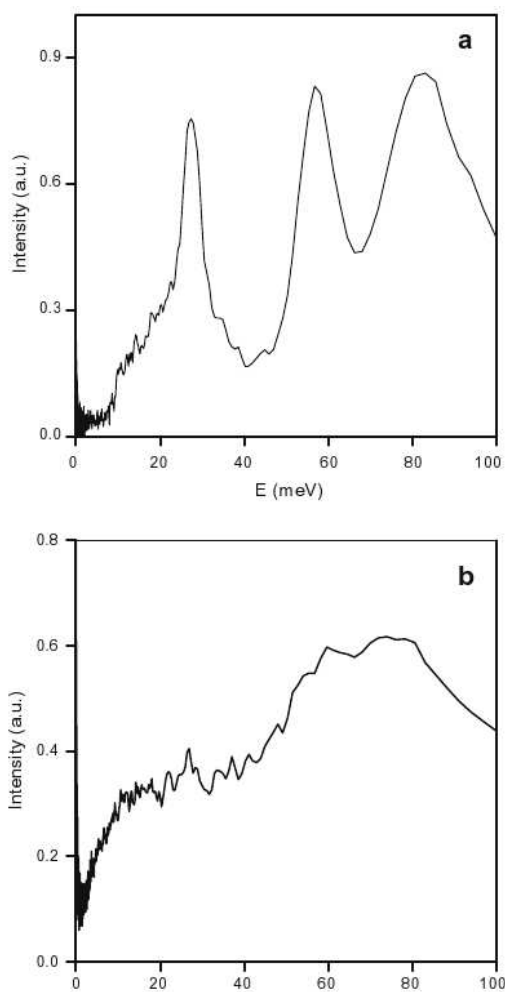


Рис. 4.10: Функция плотности состояний  $G_\omega$  измеренная при  $T = 300$  К, для  $\text{CaCl}_2 \times 1/3\text{H}_2\text{O}$  в массивном (a) и дисперсном (b) состояниях

Колебания воды в массивных гидратах соли  $\text{CaCl}_2$  уже изучались ранее [17], что позволяет соотнести основные спектральные особенности с определенными модами движения воды: ниже 50 мэВ идут трансляционные моды воды, качения и скручивания находятся между 50 и 100 мэВ, деформационные колебания расположены в области 200 мэВ.

### 4.2.3 Обсуждение

Рассеяние от образцов, можно рассматривать исключительно как рассеяние атомами водорода в воде, в силу того что некогерентное сечение рассеяния данного атома подавляюще больше рассеяния остальных атомов в образце. Спектры КУРН, подобные спектрам представленным на Рис. 4.9, содержат в себе информацию о трансляционной вращательной динамике воды. При этом интенсивность сигналов пропорциональна некогерентной функции рассеяния каждого из этих двух видов движения. Предполагая что трансляционные и вращательные моды независимы, общая функция рассеяния представляет собой свертку индивидуальных функций рассеяния каждого из видов движений. Для трансляционной диффузии на больших расстояниях (заметно больших молекулярных размеров

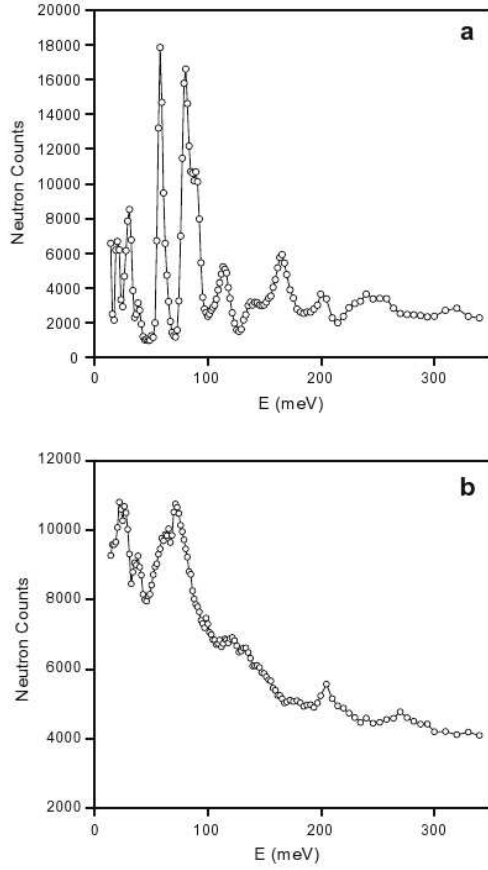


Рис. 4.11: Спектры неупругого рассеяния нейтронов измеренные при  $T = 300$  К, для  $\text{CaCl}_2 \times 1/3\text{H}_2\text{O}$  в массивном (а) и дисперсном (б) состояниях

воды), искомая функция имеет характерный Лоренцевый профиль  $\Lambda$ :

$$S_{trans}(Q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\omega(Q)}{\omega^2 + (\Delta\omega(Q))^2} = \Lambda_{trans} \quad (4.3)$$

здесь  $\hbar Q$  есть переданный момент нейтрона, а  $\hbar\omega$  есть переданная энергия нейтрона. Численный расчет показал, что прыжковая модель диффузии предложенная в работе [107] хорошо описывает поведение ширины линии квазиупругого спектра. В рамках этой модели, полуширина на полу высоте  $\Lambda_{trans}$  дается следующей формулой:

$$\Delta\omega(Q) = \frac{1}{6\tau_0} \frac{Q^2 \langle r^2 \rangle}{1 + Q^2 \langle r^2 \rangle / 6} \quad (4.4)$$

Здесь  $\langle r^2 \rangle$  это среднеквадратичная длина прыжка, а  $\tau_0$  характерное время между прыжками. Таким образом коэффициент самодиффузии определяется как  $D = \langle r^2 \rangle / 6\tau_0$ .

При построении модели вращательной динамики были учтены результаты  $^2\text{H}$  ЯМР спектроскопии. Поэтому самым быстрым локальным движением молекулы воды является не изотропная вращательная диффузия, а внутримолекулярный обмен по двум положениям путем  $180^\circ$  прыжков относительно молекулярной оси симметрии. Определяя  $\tau_1^{-1}$  как скорость прыжков можно вычислить не-когерентную функцию рассеяния КУРН:

$$S_{flip}(Q, \omega) = A_0(Q)\delta(\omega) + A_1(Q)\frac{1}{\pi}\frac{2\tau_1}{4 + \omega^2\tau_1^2} \quad (4.5)$$

Интенсивность упругого пика,  $\delta(\omega)$ , определяется упругим не-когерентным структурным фактором:

$$A_0(Q) = \frac{1}{2} [1 + j_0(Qd_1)] \quad (4.6)$$

где  $j_0(x)$  есть функция Бесселя нулевого порядка, а  $d_1$  расстояние между двумя атомами водорода в воде ( $d_1 \sim 1.5 \text{ \AA}$ ). Интенсивность Лоренцевого вклада,  $\Lambda_{flip}$  определяется для данной модели как:

$$A_1(Q) = \frac{1}{2} [1 - j_0(Qd_1)] \quad (4.7)$$

Поскольку внутримолекулярные прыжки воды были сопряжены с анизотропным обменом между двумя соседними положениями молекулы в локальной структуре гидрата, то для полного описания вращательного вклада в функцию рассеяния, необходимо описать и это движение:

$$S_{jump}(Q, \omega) = B_0(Q)\delta(\omega) + B_1(Q)\Lambda_{jump} \quad (4.8)$$

В последней формуле введено два параметра характеризующих прыжки:  $d_2$  и  $\tau_2$ . Таким образом полная функция рассеяния будет иметь вид:

$$S(Q, \omega) = S_{flip}(Q, \omega) \otimes S_{jump}(Q, \omega) \otimes S_{trans}(Q, \omega) \quad (4.9)$$

Что после несложных преобразований приведет к четырем вкладам с различными ширинами:

$$S(Q, \omega) = A_0(Q)B_0(Q)\Lambda_{trans} + A_0(Q)B_1(Q)\Lambda_{trans} \otimes \Lambda_{jump} + A_1(Q)B_0(Q)\Lambda_{trans} \otimes \Lambda_{flip} + A_1(Q)B_1(Q)\Lambda_{trans} \otimes \Lambda_{flip} \otimes \Lambda_{jump} \quad (4.10)$$

Свертка полной функции рассеяния с функцией разрешения прибора дает отличное согласие численного расчета с экспериментом (см. Рис. 4.8b и 4.9). Экспериментально спектры КУРН измерялись с использованием двух длин волн, 5 и 10  $\text{\AA}$  соответственно. Спектры рассеянных нейтронов с длиной волны в 5  $\text{\AA}$  отражают в большей степени быстрые локальные движения, тогда как нейтроны большей длины волны более чувствительны с трансляционной диффузии. Поэтому при численном расчете сначала моделировались спектры КУРН с  $\lambda = 5 \text{ \AA}$ , полученные параметры локальных движений фиксировались и использовались уже как константы при расчете спектров с  $\lambda = 10 \text{ \AA}$ .

Численный расчет показал, что характерное время внутримолекулярной динамики лежит в пределах  $10^{-10}$ - $10^{-11}$  с., что хорошо согласуется с данными  $^2\text{H}$  ЯМР спектроскопии. Для всех значений содержания воды в гидрате, внутримолекулярное движение быстрее по крайней мере на порядок быстрее чем анизотропные прыжки. Характерная длина анизотропной локальной диффузии колебалась в пределах  $d_2 = 2 - 5 \text{ \AA}$ , что также хорошо

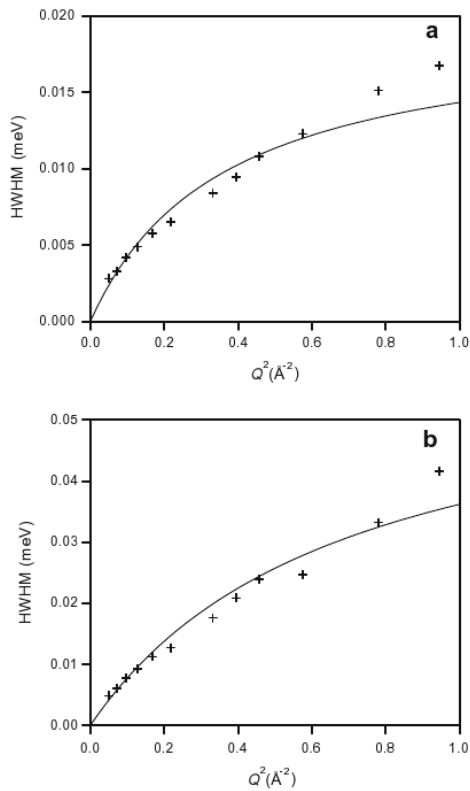


Рис. 4.12: Зависимость полуширина на полу высоте (HWHM) от  $Q^2$  для трансляционной диффузии воды в  $\text{CaCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  дисперсном состоянии: (а) при  $T = 350$  К, (б) при  $T = 400$  К. Крест соответствует моделированию отдельных спектров КУРН, непрерывная линия соответствует одновременному расчету всех спектров, используя выше описанную прыжковую модель.  $\lambda = 10 \text{ \AA}$

согласуется физической интерпретацией природы данного движения данной в рамках результатов  $^2\text{H}$  ЯМР спектроскопии.

Была сделана попытка использовать другие модели для вращательной динамики, в частности вращательная диффузия. Моделирование показало, что модель вращательной диффузии несколько хуже описывает спектральный профиль, что однако слабо влияет на расчет ширины линии. Ширина линии соответствующая трансляционной диффузии  $\Lambda_{trans}$  и полученная из моделирования отдельных спектров КУРН (при разном значении  $Q$ ) для дисперсного  $\text{CaCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  гидрата представлена на Рис. 4.12. При  $T = 400$  К уширение больше чем при  $T = 350$ , что отражает большую подвижность воды при большей температуре. Сплошная линия на Рис. 4.12 показывает результат численного расчета в рамках прыжковой модели диффузии. Самодиффузия в основном определялась при малых значениях  $Q$ , т.е. области, где уширение зависит линейно от  $Q^2$ . Среднее значение погрешности при моделировании составляло, как правило, менее 30%.

Значение коэффициентов самодиффузии воды в дисперсных гидратах как обратная функция температуры представлены на Рис. 4.13.

Как видно, чем больше концентрация воды в гидрате, тем быстрее воды диффундиру-

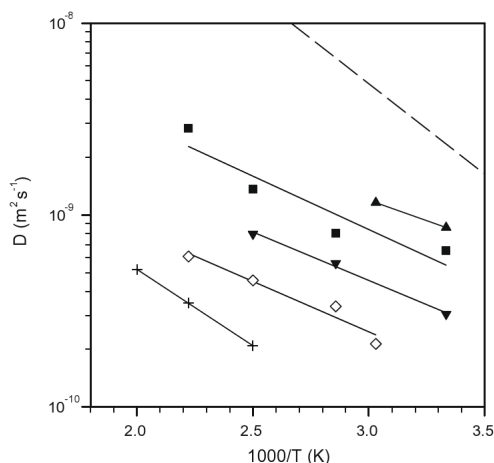


Рис. 4.13: График температурной зависимости коэффициентов самодиффузии воды в дисперсных гидратах в Аррениусовских координатах: (+)  $n = 1/3$ , ( $\diamond$ )  $n = 2$ , ( $\blacktriangledown$ )  $n = 4$ , ( $\blacksquare$ )  $n = 6$ , ( $\blacktriangle$ )  $n = 1/3$ , пунктирная линия соответствует самодиффузии в чистой воде

ет в нем. Однако, даже для случая  $n = 9$ , диффузия более медленная чем в чистой воде. Следовательно присутствие соли замедляет самодиффузию воды. Активационный барьер самодиффузии также зависит от концентрации воды:  $15.3 \text{ кДж моль}^{-1}$  для  $n = 1/3$ ,  $10 \text{ кДж моль}^{-1}$  для  $n = 2$ ,  $9.7 \text{ кДж моль}^{-1}$  для  $n = 4$ ,  $10.7 \text{ кДж моль}^{-1}$  для  $n = 6$ , и  $8.2 \text{ кДж моль}^{-1}$  для  $n = 9$ . Как видно чем больше воды в дисперсном гидрате, тем ниже энергия активации для диффузии и тем слабее вода связана. При этом в обычных условиях энергия активации для самодиффузии в чистой воде составляет  $18 \text{ кДж моль}^{-1}$  [102].

Коэффициент самодиффузии воды в гидрате с наибольшим количеством воды, измеренный КУРН равен  $8.6 \times 10^{-10} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ , что очень близко к значению полученному методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля:  $7.3 \times 10^{-10} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$  [108] (при  $T = 300 \text{ К}$ ). При этом характерная длина диффузии для градиентной ЯМР спектроскопии порядка микрометра, а для КУРН от 2 до  $30 \text{ \AA}$ . Это означает что механизм диффузии воды в дисперсных гидратах один и тот же в очень широком диапазоне характерных длин. Первоначально, модель селективного сорбента включала в себя предположение, что соль в поре собирается в наноразмерные частички, которые могут полностью занимать весь объем поры в процессе начального этапа адсорбции воды [3] (т.е. в процессе адсорбции сначала образуются массивные частички кристаллического гидрата). Однако описанные выше экспериментальные данные противоречат этой гипотезе: полученные данные указывают на то, что гидрат соли образует непрерывный, достаточно тонкий слой на внутренней поверхности пор силикагеля. Толщина этого слоя можно оценить зная элементарную ячейку гидрата и удельную площадь пор силикагеля,  $S_g = 176 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ . Так, для дисперсного гидрата  $\text{CaCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ , толщина поверхностного слоя порядка  $\sim 2 \text{ нм}$ . Для двух-водного гидрата толщина меньше:  $\sim 1 \text{ нм}$ . Результаты неупругого рассеяния явно показывают, что состояние воды в дисперсном гидрате существенно отличается от массивного образца: спектр

массивных гидратов типичен для твердого материала с высокой степенью упорядоченности и хорошо определенным положением молекул воды. Для дисперсных гидратов спектр состоит из сильно уширенных линий, характерных скорее для аморфных сред. Последнее подтверждает гипотезу тонко, слабо упорядоченного слоя на поверхности пор против массивных частиц гидрата заполняющих поры почти целиком.

### 4.3 Заключение

Анализ результатов экспериментальных данных  $^2\text{H}$  ЯМР спектроскопии и рассеяния нейтронов позволяет сделать следующие выводы о молекулярной подвижности воды в массивных и дисперсных гидратах соли  $\text{CaCl}_2$ : массивные и дисперсные гидраты  $\text{Cl}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$  обладают близкой локальной структурой, определяемой в основном водородной связью  $\text{O}-\text{H}\dots\text{Cl}$ . В твердой фазе, вода либо полностью неподвижна, либо вовлечена в быстрые прыжки по двум положениям относительно оси симметрии  $C_2$ . Подвижность воды в расплавленных гидратах также схожа. Как в массивных так и в дисперсных образцах, вода вовлечена в три вида локального движения: быстрые  $180^\circ$  прыжки вокруг оси симметрии молекулы  $C_2$  с характерными временами порядка  $10^{-10}$ - $10^{-11}$  с., быстрые анизотропные прыжки воды между соседними позициями в локальной структуре (в дисперсных гидратах) либо малоугловая прецессия оси симметрии  $C_2$  (массивные гидраты) с характерными временами порядка  $10^{-10}$ - $10^{-11}$  с., а также медленная изотропная переориентация с характерными временами порядка  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  с. В дисперсных гидратах, в диапазоне 230-490 К, изотропная переориентация всегда как минимум на порядок быстрее чем в массивных аналогах, что отражает большую подвижность воды именно в дисперсных гидратах. Медленная изотропная переориентация воды подвержена влиянию как композиции гидрата (количество воды), так и его состоянию: для гидрата с  $n = 4$  активационный барьер в дисперсной фазе примерно  $\sim 3$  раза меньше чем в массивной. Как видно, налицо размерный эффект. Кроме этого, температура при которой вода начинает испытывать это изотропное движение в дисперсных гидратах на 50-130 К ниже, чем в массивных аналогах. При этом абсолютное значение этой температуры  $T_{NMR}$  указывает на фазовый переход (плавление) как массивных так и дисперсных гидратов. Само понижение температуры плавления хорошо описывается размерным эффектом Гиббса-Томпсона. Нейтронное рассеяние подтверждает присутствие быстрых локальных вращательных движений воды в гидратах и более высокую подвижность воды в дисперсных гидратах. Результаты КУРН также показывают наличие трансляционной диффузии воды, скорость диффузии возрастает с ростом количества воды в гидрате, но остается тем не менее ниже, чем в чистой воде. При этом гидраты соли  $\text{CaCl}_2$  не образует, как это предполагалось ранее, отдельных массивных и изолированных друг от друга частичек, а напротив формирует сравнительно тонкий, аморфный слой на поверхности пор силикагеля, образуя таким образом своеобразную связную систему по которой вода перемещается по гидрату.

# Глава 5

## Подвижность углеводородов удерживаемых в порах цеолитов

### 5.1 Вращательная динамика линейных алканов в порах цеолита 5А

В данном этапе работы главная цель состояла в том, чтобы определить влияние пористой структуры цеолита на молекулярную подвижность линейных алканов, в зависимости от длины углеродного скелета последних. В особенности интерес представляет именно вращательная динамика удерживаемых в порах цеолита молекул, поскольку экспериментальные исследования по данной проблеме ранее не проводились. Наиболее удобным в данной ситуации методом является  $^2\text{H}$  ЯМР спектроскопия твердого тела. В ходе работы была исследована динамика линейных алканов  $\text{C}_n\text{D}_{2n+2}$ ,  $n = 6 - 22$ . Представленные ниже результаты были описаны в работе [109].

#### 5.1.1 Общее замечания о динамике линейных алканов

Используемые в данной работе алканы являются полностью дейтерированными, кроме этого все рассматриваемые алканы являются четными, поэтому проще всего описывать динамику углеродной цепи относительно середины молекулы (на  $\text{C}_{n/2}$ - $\text{C}_{1+n/2}$  связи). Данный выбор обусловлен в первую очередь соображениями симметрии, поскольку ясно, что в термодинамическом равновесии симметричные звенья цепи (например терминальные метильные группы) должны быть полностью равноправны. В каждом алкане существуют два химически различных элемента цепи, а именно  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  группы. Однако в общем случае, с точки зрения динамических степеней свободы, они таковыми не являются. Действительно, если следить за динамикой определенной  $\text{CH}_2$  группы, то чем ближе будет её позиция к терминальной метильной ( $\text{CH}_3$ ) группе, тем больше будет внутримолекулярных вращательных степеней свободы (имеются ввиду вращения вокруг С-С связи). С этой точки зрения стоит ожидать что сигнал будет состоять из  $n/2$  сигналов, по количеству динамически различных сегментов. Поскольку  $\text{CH}_3$  группа в любом случае будет участвовать во всех видах движений, в которые вовлечены остальные сегменты, то имеет смысл



рассмотреть общую схему построения динамической модели именно на примере метильной группы. Общий формализм был ранее описан в **Экспериментальной части** и не будет здесь детально обсуждаться.

На Рис. 5.1, на примере  $n$ -гексана ( $n = 6$ ) показана общая схема определения координатных систем необходимых для описания выбранной модели движения.

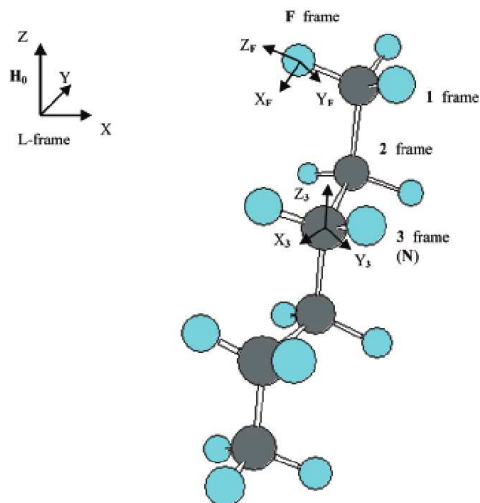


Рис. 5.1: Схематичная картина построения динамической модели для линейного алкана. Лабораторная система координат (ЛСО) имеет ось  $Z$  со направленной с внешним магнитным полем  $H_0$ . Предположим что есть  $N$  внутренних вращательных осей, определенных таким образом, что система координат связанная с  $i$ -й осью будет иметь  $Z$  компоненту направленную вдоль  $C_i-C_{i+1}$  связи. Таким образом  $i$ -я система координат привязана к  $i$ -му атому углерода. Система координат  $N$  связана с центром цепи (геометрическим, центр масс линейной цепи), тогда как 1-ая связана с системой координат  $F$ , привязанной к атому дейтерия метильной группы, причем  $Z$  компонента этой системы координат со направлена с связью  $C-D$ .

Предположим, что движение молекулы как целого (вращение и трансляционное движение самого центра масс) и внутримолекулярные движения можно считать независимыми. Тогда временная корреляционная функция принимает вид:

$$g_m(\tau) = \langle D_{ma}^{(2)}(\Omega_{iso}(0)) D_{ma'}^{(2)*}(\Omega_{iso}(\tau)) \rangle_{iso} \langle D_{c0}^2(\Omega_{NF}(0)) D_{c'0}^{2*}(\Omega_{NF}(\tau)) \rangle_{int}$$

где  $\Omega_{iso}$  соединяет ЛСО и система координат  $N$ , а  $\Omega_{NF}$  определяет ориентацию системы координат  $F$  относительно системы координат  $N$  (см. Рис. 5.1).

Рассмотрим по отдельности каждый тип движения: для движения молекулы как целого существуют два возможных варианта. Либо вращательная диффузия центра масс либо поступательная. Из экспериментов по рассеянию нейтронов известно [44], что последняя хорошо описывается как прыжковая диффузия между соседними  $\alpha$ -ячейками цеолита 5A. Поскольку изначально линейный алкан не является сферически симметричной молекулой даже приближенно, то вращательной диффузии необходимо уделить большее внимание:

поскольку алканы достаточно крупные молекулы, то вращательная диффузия для них есть движение гораздо более медленное ( $k_{iso} \sim 10^5 - 10^7 \text{ с}^{-1}$ ) [110–112] чем внутримолекулярное движение представленное конформационной изомеризацией ( $k_{intra} \sim 10^9 - 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ). Гораздо более быстрые внутримолекулярные движения цепи алкана усредняют (разумеется когда есть для этого достаточный объем) эффективную геометрию молекулы, таким образом, что её можно в некотором приближении считать сферической. Именно поэтому можно совместить систему координат центра масс с системой координат N.

Поскольку внутри размер пор цеолита и адсорбированных алканов соизмеримы, то для более корректного описания поведения молекулы необходимо учитывать сатирический фактор. На качественно уровне, адсорбированная молекула алкана может находиться в двух состояниях: скрученная в одной  $\alpha$ -ячейки либо растянутая между двумя (и более) соседними  $\alpha$ -ячейками (см. Рис. 5.2).

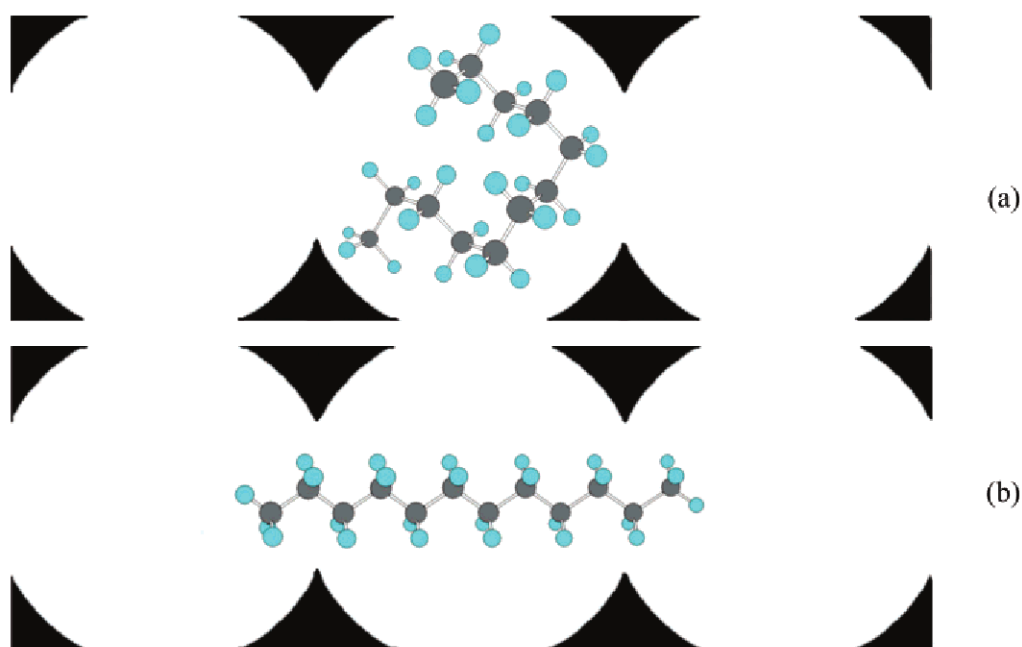


Рис. 5.2: Схематическое изображение молекулы  $n\text{-C}_{12}\text{D}_{26}$  внутри цеолита 5A: (a) скрученной внутри одной  $\alpha$ -ячейки, (b) растянутой между двумя соседними  $\alpha$ -ячейками

Для молекулы в скрученном состоянии возможность изотропного вращения кажется очевидной. Однако для молекулы в растянутом состоянии подобное определение теряет свой смысл. Тем не менее, возможно свободное вращение отдельных концов (независимо друг от друга), отклонения молекулы относительно равновесного положения в ячейке цеолита. Все эти движения будучи сложенные вместе могут также создавать эффект изотропной переориентации. Кроме этого, очевидно, что ни одно из положений не является постоянным: молекула, даже в отсутствии диффузии постоянно переходит из одного состояния в другое и два возможных варианта представленных на Рис. 5.2 являются лишь предельными случаями, необходимыми для описания модели.  $\tau_R$  будем считать временем корреляции вращательной диффузии, вид корреляционной функции для подобного

процесса хорошо известен [86].

Кроме изотропного вращения молекула, как уже отмечалось может диффундировать прыжками из одной ячейки в другую. Поскольку в процессе прыжка молекула испытывает многократные случайные соударения со стенками цеолита (окно между  $\alpha$ -ячейками лишь немного больше поперечного размера алкана), то можно считать что ориентации молекулы до и после прыжка не скоррелированы, а значит эффективно трансляционная диффузия также приводит к изотропной переориентации, только со своим характерным временем  $\tau_D$ .

В обычной жидкости также существуют оба процесса, однако, как правило  $\tau_R \ll \tau_D$  поэтому временная корреляционная функция определяется именно вращением, а не диффузией. В жидкости, кроме того, обычно характерные времена между элементарными актами диффузии (прыжками) достаточно малы и все молекулы можно считать равноправными. Однако в цеолите может реализоваться несколько иная ситуация: при достаточном количестве адсорбированных молекул, молекулы начинают мешать друг другу и часть остается на какое то время не вовлечена в процесс диффузии. Будем условно считать, что диффундируют только растянутые молекулы, тогда как скрученные могут только свободно вращаться в ячейке. При этом, количество молекул не вовлеченных в диффузию зависит только от соотношения геометрии пор цеолита и алкана, а также от того сколько всего адсорбировано в цеолит вещества (т.е. данный эффект рассматривается как исключительно стерический фактор, а не кинетический).

Внутримолекулярные движения в линейных парафинах удобнее всего описывать как конформационную изомеризацию (см. Рис. 5.1) [92]: пусть относительно середины молекулы (центра масс) выбранная молекула разбивается на два симметричных углеродных остова длиной  $N$  каждый (т.е. всего  $2N$  углеродов, динамика каждого из остовов одинакова в силу симметрии). В остове есть  $N - 1$   $C_i-C_{i-1}$  связей -  $C_3$  осей вращения. Таким образом на каждой точке поворота имеется 3 варианта возможной ориентации, *конформации* оставшейся части углеродного скелета - транс, гош+ и гош- [92, 113]. Если теперь построить тетраэдрическую сетку (что соответствует геометрии расположения внутренних связей в парафинах) и наложить на него углеродный остов нужной нам длины, то можно таким образом построить все доступные молекуле конформации (см. Рис. 5.3) и вычислить эффективную ориентацию F системы отсчета (фактически ориентацию C-D вектора, к которой привязан тензор квадрупольного взаимодействия) относительно молекулярной системы координат (система координат N в нашем случае). Данный подход, позволяет с хорошей точностью учесть все возможные внутримолекулярные вращательные движения в алканах и, что еще более важно, учитывать стерические ограничения, задаваемые стенками цеолита, т.е. можно выбрасывать запрещенные стерически конформации (кроме внешних запретов есть и внутренние - углеродная цепь не может, очевидно, пересекать саму себя; учесть так называемый исключенный объем).

Таким образом, несложно построить корреляционную функцию для внутримолекуляр-

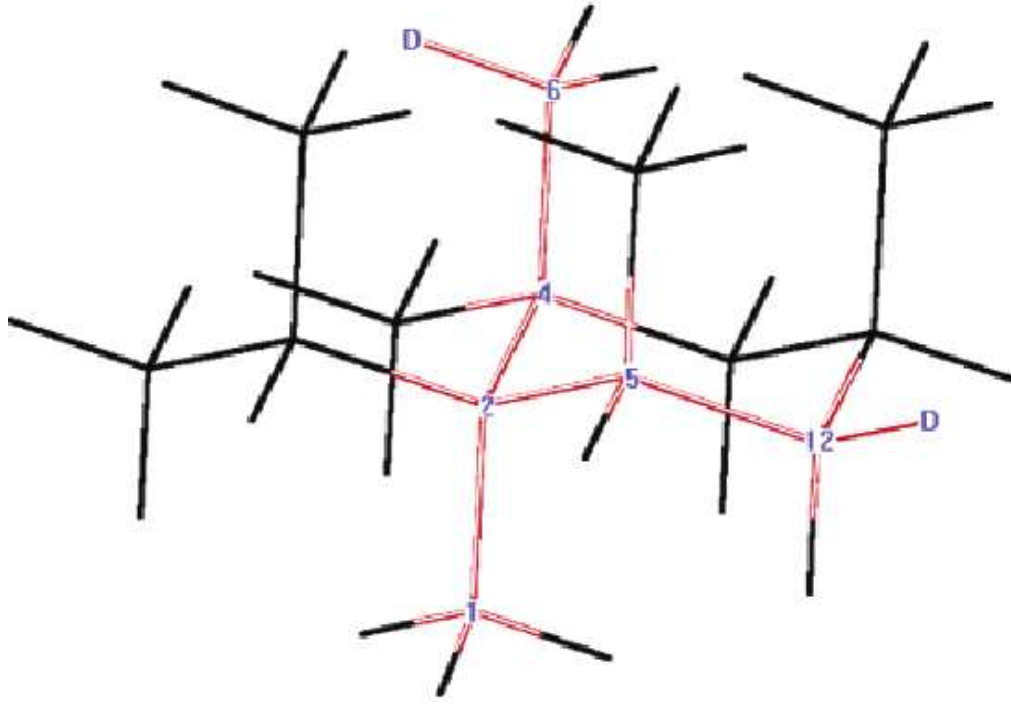


Рис. 5.3: Внутримолекулярное движение молекулы линейного алкана проще всего описывать в рамках конформационной изомеризации: здесь показаны две возможные позиции алкана на тетраэдрической сетке: (1-2-4-6) и (1-2-5-12). Таким образом задается ориентация C-D вектора в каждой конформации. В данном случае, для того чтобы перейти из одной конформации в другую молекула должна совершить два прыжка-поворота относительно C-C связей 2-5 и 1-2

ного движения:

$$\langle D_{c_0}^{(2)}(\Omega_N(0))D_{c'_0}^{(2)*}(\Omega_N(\tau)) \rangle_{intN} = \sum_{kl} D_{c_0}^{(2*)}(\Omega^l)D_{c'_0}^{(2)}(\Omega^k)P_{eq}(l)p(l, 0|k, \tau) \quad (5.1)$$

Тетраэдрическая сетка задает ориентацию для каждой конформации, однако необходимо задать равновесную вероятность  $P_{eq}(l)$  для каждой конформации, а также кинетическую матрицу скоростей обмена  $R_{ij}$ . гош± конформации не являются равновесными, за счет дополнительного Ван-дер-Ваальсова взаимодействия между атомами водорода CD<sub>2/3</sub> групп возникающего при их сближении. Измерения в газовой фазе (где нет внешних ограничений) показали, что для достаточно длинных алканов ( $n > 4$ ) неплохо работает приближение, в котором принимается, что каждая гош± конформация менее стабильна чем trans конформация на  $\sim 2$  кДж моль<sup>-1</sup> [92, 113]. Тогда равновесная вероятность конформера  $i$  с  $m$  gauche± конформациями будет пропорциональна  $p_{trans} \exp(-2m_i/RT)$ . Иными словами равновесная вероятность вычисляется по формуле:

$$P_{eq}(i) = \frac{\exp(-2m_i/RT)}{\sum_{j=0}^M \exp(-2m_j/RT)} \quad (5.2)$$

где  $M$  есть количество доступных конформаций для данного фрагмента алкана. Тогда

матрица скоростей обмена, учитывая условие  $R_{ij}p_{eq}(i) = R_{ji}p_{eq}(j)$ , модифицируется следующим образом: Пусть константа перехода из  $i$ -й конформации в  $j$ -ю,  $R_{ij} = k_\nu$ , а  $R_{ji} = k'_\nu$  где  $\nu$  - количество поворотных осей С-С задействованных в процессе перехода. Пусть конформация  $j$  энергетически менее выгодна чем Тогда скорость прямого и обратного перехода будут соотноситься как:

$$k_\nu = k'_\nu \exp\left(-\frac{n_j - n_i}{RT}\right) \quad (5.3)$$

где  $n_j$  количество gauche± конфигураций в конечной конформации, а  $n_i$  в начальной.

После построения матрицы скоростей обмена, нетрудно вычислить искомую функцию корреляции и получить в итоге общую корреляционную функцию. В результате, после Фурье преобразования, функция спектральной плотности будет иметь вид:

$$J(\omega) = \frac{2}{5} \sum_{kl=1}^M \sum_{b=-2}^2 \sum_{n=1}^M D_{b0}^*(\Omega^l) D_{b0}(\Omega^k) A_{l,n} \left( \frac{-(k_{iso} - \lambda_n)}{(k_{iso} - \lambda_n)^2 + \omega^2} \right) A_{n,k}^{-1} \quad (5.4)$$

где  $A_{l,n}$  есть матрица составленная из собственных векторов матрицы  $R_{ij}$ , а  $\lambda_n$  соответствующие им собственные числа;  $k_{iso} = \tau_{iso}^{-1}$ , где  $\tau_{iso}$  есть характерное время изотропной переориентации молекулы.

### 5.1.2 Экспериментальные результаты

На Рис. 5.4 показана типичная температурная зависимость формы линии  $^2\text{H}$  ЯМР спектров линейного алкана удерживаемого в порах цеолита 5А. Как видно, спектр состоит из двух сигналов, в зависимости от формы линии которых можно выделить три температурные области: в нижней (110-150 К) оба сигнала представляют из себя характерные Пейковские дублеты с  $(3/4)Q_1 = 126$  кГц,  $\eta_1 = 0$  и  $(3/4)Q_2 = 42$  кГц,  $\eta_2 = 0$ . Широкий сигнал отвечает неподвижным  $\text{CD}_2$  группам, тогда как узкий  $\text{CD}_3$  группам, вовлеченным в быстрое вращение вокруг оси С-С связи.

В средней области (150-200 К), узкий сигнал метильных групп полностью усредняется до изотропной Лоренцевой формы линии. При этом широкий сигнал все еще остается анизотропным. В посленей области ( $>170$  К) оба сигнала имеют изотропную форму линии различной ширины.

Подобная температурная зависимость формы линии спектров, объясняется постепенным изменением (уменьшением) корреляционных времен молекулярных движений алкана. В первой области, изотропная переориентации слишком медленна для эффективного усреднения формы линии, т.е.  $\tau_{R,D} \gg \tau_Q$ . При этом вращение метильных групп характеризуется временем корреляции  $\tau_P \ll \tau_Q$  даже при самых низких температурах, поэтому спектр атомов дейтерия  $\text{CD}_3$  групп определяется уменьшенной эффективной квадрупольной константой  $Q_2 = Q_1(3 \cos^2 \theta_{hc} - 1)/3 \sim Q_1/3$  ( $\theta_{hc} = 180^\circ - 109.5^\circ = 70.5^\circ$ ). В промежуточной области времена изотропной переориентации характеризуются соотношением  $\tau_Q > \tau_{R,D} > \tau_Q/3$ . В высокотемпературной  $\tau_{R,D} > \tau_Q$ .

На Рис. 5.5 показана температурная зависимость спин-решеточной и спин-спиновой релаксации метильных групп алканов в температурном диапазоне с изотропной формой

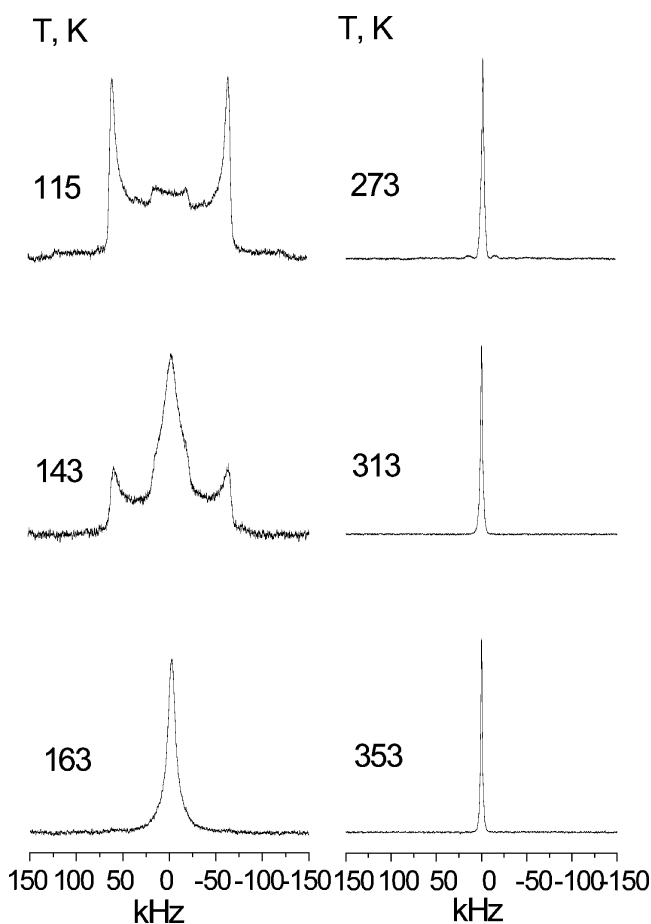


Рис. 5.4: Характерная температурная зависимость  $^2\text{H}$  ЯМР спектров линейных алканов  $n\text{-C}_6$  -  $n\text{-C}_{22}$ , адсорбированных в поры цеолита 5А. В качестве примера приведены экспериментальные результаты для  $n\text{-C}_{16}\text{D}_{34}$  алкана

линии. Сплошными линиями показаны результаты численного расчета согласно предложенным (см. 5.1.3) моделям молекулярной динамики.

Температурная зависимость  $T_1$  релаксации имеет схожий вид для всех алканов и типична для систем с быстрыми внутримолекулярными движениями [85,86]. Основной вклад в релаксацию вносят те виды движений, чьи характерные времена сравнимы с обратной частотой Зеемановского перехода спина дейтерия:  $\tau_C \tau_{NMR} \omega_I = 2.6 \times 10^{-9}$  с. Как видно, для большинства из представленных экспериментальных кривых, характерно наличие как минимум одного, хорошо определенного минимума; точка минимума и соответствует температуре, при которой  $\tau_C = \tau_{NMR}$ . Скорость роста релаксации с ростом температуры определяется активационным барьером доминирующего в выбранном температурном интервале движения. Для некоторых из алканов, эксперимент показывает наличие сразу нескольких минимумов, что указывает на наличие нескольких видов движения с различными активационными барьерами (например изотропная переориентация).

Температурная зависимость  $T_2$  релаксации имеет более необычный вид: Спин-спиновая релаксация в большей степени определяется изотропным движением [92]. Как видно в рассматриваемом случае изотропное движение имеет характерные времена  $\tau_C \sim 10^{-6} - 10^{-7}$ ,

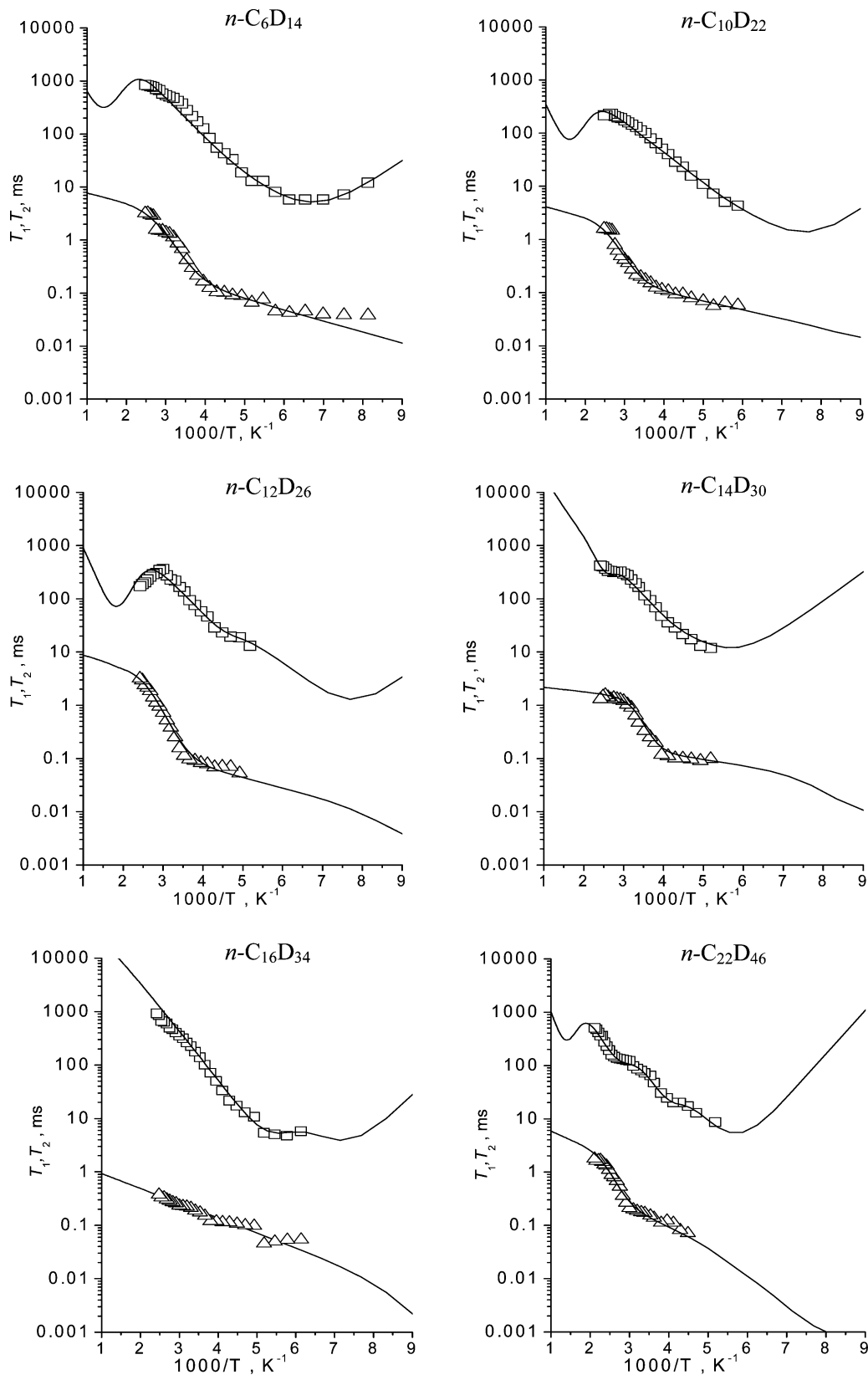


Рис. 5.5: Характерная температурная зависимость  $T_1, T_2$  релаксации линейных алканов  $n-C_6 - n-C_{22}$  адсорбированных в поры цеолита 5А.

т.е. это гораздо более медленные движения чем внутримолекулярные. При этом, как видно из Рис. 5.5  $T_2$  монотонно нарастает с ростом температуры, но при это в определенной,

узкой температурной области скорость роста (угол наклона кривой) резко возрастает, а потом возвращается обратно до прежнего уровня. Как уже говорилось выше, подобная температурная зависимость может быть описана в рамках модели, когда молекулы в силу исключительно геометрических факторов в каждый момент времени можно разбить на два ансамбля: на те которые участвуют в диффузии в данный момент и те, которые заблокированы в порах и ожидают. Численный анализ модели показывает, что пропорция заблокированных молекул  $\chi$  может быть на прямую определена из величины температурного интервала резкого роста  $T_2$  релаксации. Сама величина  $\chi$  считается приближенно независимой от температуры.

Параметры численного расчета температурных зависимостей времен спиновой релаксации представленные на Таблице 5.1. Величина  $\chi$  определена как  $N_{coiled} = \chi N_{total}$ . Параметры изотропной переориентации путем вращательной и трансляционной диффузии определены как  $E_{iso}, k_{iso}$  и  $E_D, k_D$  соответственно. Константы скоростей внутримолекулярных движений для заблокированных молекул определены параметрами  $k_1, k_2$ . При этом,  $k_1$  как уже говорилось определяет скорость перехода из одной конформации алкана в другую если переход требует только одного поворота на тетраэдрической сетке (см. Рис. 5.3). В основном  $k_1$  определяется вращением метильной группы по С-С связи и менее подвержено влиянию ограниченного объема пор.  $k_2$  же есть усредненная константа которая описывает все остальные переходы между конформациями молекулы. Обоснование такого приближения следующее: с одной стороны, введение 5 различных констант скоростей делать выбранную модель слишком сложной для обработки. Кроме этого ясно, что с точки зрения эксперимента эти движения имеют столь близкие характеристичные времена, что не разрешаются как отдельные движения из данных  $T_1$  релаксации. Константы скоростей внутримолекулярных движений для диффундирующих молекул определены параметрами  $k'_1, k'_2$ . В принципе, они могут существенно отличаться от параметров для заблокированных молекул.

### 5.1.3 Подвижность $n$ -гексана

$n$ -Гексан имеет 21 доступных ему конформаций. Эта молекула свободно полностью входит в ячейку цеолита и не испытывает никаких стерических ограничений при этом. Для молекулы которая находится между двумя  $\alpha$ -ячейками ситуация может иной: близость стенок пор цеолита запрещает некоторые из конформаций. Однако, как показал численный расчет (см. Таблица 5.1) разница внутримолекулярной динамики заблокированных и диффундирующих молекул не значительна.

При этом выбранная модель прекрасно описывает описанную выше особенность в  $T_2$  релаксации (см. Рис. 5.5). Как уже отмечалось выше,  $T_2$  определяется константой скорости изотропной переориентации: для заблокированных молекул  $k_{iso} = \tau_{iso}^{-1}$ , тогда как для диффундирующих  $k'_{iso} = k_{iso} + k_D = \tau_{iso}^{-1} + \tau_D^{-1}$ . Трансляционная диффузия характеризуется активационным барьером в несколько раз большим чем вращательная переориентация, поэтому при низких температурах реализуется случай когда  $k_{iso} \gg k_D$  и эффективная



константа для всех молекул определяется вращательной переориентацией, а значит оба типа молекул имеют одно и то же время релаксации  $T_2$ .

При увеличении температуры,  $k_D$  растет быстрее и в определенный момент сравнивается по величине с  $k_{iso}$ , после чего угол наклона температурной зависимости  $T_2$  релаксации для диффундирующих молекул уже определяется  $k_D$ . Поэтому при  $T > 250$  К наблюдается резкий рост  $T_2$  релаксации с углом эффективным углом наклона, определяемом вкладами от двух ансамблей молекул: диффундирующих ( $E_D$ ) и заблокированных ( $E_{iso}$ ), поскольку эксперимент показывает, что  $E_D \gg E_{iso}$  то именно трансляционная диффузия и дает основной вклад. Если бы все молекулы были бы одновременно вовлечены в диффузию, то с ростом температуры должен был бы наблюдаться дальнейший рост  $T_2$  релаксации с тем же, определяемым  $E_D$ , углом наклона. Однако, поскольку в любой момент времени часть молекул в силу геометрических ограничений заблокирована и не участвует в диффузии, то при выполнении условия  $k_{iso} \ll k_D$ , вклад в общую  $T_2$  релаксацию от диффундирующих молекул становится исчезающе мал и наклон температурной зависимости  $T_2$  релаксации опять начинает определяться  $E_{iso}$ . Таким образом, область быстрого роста  $T_2$ ,  $T = 250 - 300$  К, определяется количеством диффундирующих молекул  $1 - \chi$ .

#### 5.1.4 Подвижность $n$ -C<sub>8</sub>- $n$ -C<sub>22</sub> алканов

$n$ -Октан является самым длинным алканом который помещается в  $\alpha$ -ячейку цеолита 5А полностью в транс конформации. Поэтому, несмотря на то, что количество доступных конформаций больше чем для  $n$ -гексана, молекула все равно свободно входит в  $\alpha$ -ячейку цеолита и разница между параметрами внутримолекулярного движения для заблокированных и диффундирующих молекул не значительна (см. Таблица 5.1).

$n$ -Декан первый из линейных алканов, который в полной транс конфигурации не входит в одну  $\alpha$ -ячейку цеолита. Поэтому это первый алкан, для которого набор доступных конформаций в заблокированном и диффундирующем состояниях существенно различается. Оказалось, что при описании динамики алканов более длинных чем диаметр  $\alpha$ -ячейки цеолита нельзя просто считать, что заблокированная молекула целиком свернута в одной поре. В действительности оказалось, что каждую молекул необходимо представлять в виде двух независимых сегментов с некоторой характерной длиной. Причем для заблокированной молекулы один, больший фрагмент условно считается свернутым в  $\alpha$ -ячейке, тогда как другой, как правило более короткий, как щуп, торчит из одного из выходов из поры, ожидая, когда пора будет свободна для того чтобы начать диффузию. Для молекул находящихся в диффундирующем состоянии, можно считать, что оба конца представлены этими *торчащими* сегментами, т.е. молекула вовлеченная в диффузию как бы растянута между окнами одной поры и только концы активно вовлечены во внутримолекулярную динамику. Подвижность каждой CD <sub>$n$</sub>  ( $n=2,3$ ) группы алкана зависит таким образом от расстояния от окна, так как в окне группа полностью заблокирована (размер окна и размер группы близки). Поскольку в процессе быстрой диффузии все группы проходят все доступные положения усредняются, то эффективная длина подвижных концов молекулы

Таблица 5.1: Результаты моделирования  $^2\text{H}$  ЯМР релаксации алканов адсорбированных в цеолите 5A.

параметры <sup>a</sup>	$n\text{-C}_6\text{D}_{14}$	$n\text{-C}_8\text{D}_{18}$	$n\text{-C}_{10}\text{D}_{22}$	$n\text{-C}_{12}\text{D}_{26}$	$n\text{-C}_{14}\text{D}_{30}$	$n\text{-C}_{16}\text{D}_{34}$	$n\text{-C}_{18}\text{D}_{38}$	$n\text{-C}_{20}\text{D}_{42}$	$n\text{-C}_{22}\text{D}_{46}$
$\chi^b$	0.06	0.3	0.14	0.05	0.15	0.85	0.2	0.2	0.17
$E_{iso}$	2.5	4.7	3.1	3.65	1.0	4.8	5.8	5.3	5.0
$k_{iso0} \times 10^{-6}$	0.8	6.5	2.4	2.2	0.18	1.9	2.5	2.2	2.1
$E_D$	28 <sup>c</sup>	42 <sup>c</sup>	33	34.5 <sup>c</sup>	43	-	33 <sup>c</sup>	38	42
$k_{D0} \times 10^{-10}$	7.1	560	35	120	300	-	40	6	70
$E_1$	10.5	10	12	19	9	7	4	22	26 <sup>d</sup>
$E_2$	15	13	13	18	18	17	24	22	26 <sup>d</sup>
$k_{10} \times 10^{-10}$	5	50	160	900	30	70	700	50	390 <sup>d</sup>
$k_{20} \times 10^{-10}$	100	4	10	240	20	70	700	50	5 <sup>d</sup>
$E'_1$	9	9	10.5	11.5	9.9	13	13	15	15
$E'_2$	15	3			15	13	13	17	15
$k'_{10} \times 10^{-10}$	20	580	310	950	9	340	110	1420	320
$k'_{20} \times 10^{-10}$	300	4			80	340	110	120	120

Величины активационных барьеров даны в кДж моль<sup>-1</sup>; предэкспоненциальных множителей в с<sup>-1</sup>.

<sup>a</sup> Погрешность  $\chi$ :  $\pm 0.005$ ;  $E_{iso}$ :  $\sim 5\%$ ;  $E_D$ :  $\sim 10\%$ ;  $E_{1,2}, E'_{1,2}$ :  $\sim 10\%$ ; погрешность всех предэкспонентов:  $\sim 20\%$ .

<sup>b</sup>  $\chi$  определяет пропорцию не диффундирующих молекул.

<sup>c</sup> Данные из работы [44].

<sup>d</sup> Динамика свернутого сегмента.

определяются наиболее стабильным положением, т.е. симметрично растянутым между противоположными окнами поры. Для простоты было принято, что динамика свободного не свернутого конца заблокированной молекулы точно такая же как и для подвижного конца диффундирующей молекулы. Таким образом, для  $n$ -декана в заблокированном состоянии свободный конец имеет длину в одну метильную группу. Таким образом все алканы с  $n = 10, 12, 14$  имеют схожее описание и поведение, с тем отличием, что длина свободного сегмента на конце возрастает.

Однако для  $n\text{-C}_{16}\text{D}_{34}$  опять наступает качественное отличие: в температурной зависимости  $T_2$  релаксации не наблюдается области резкого роста, из-за чего становится невозможным определить количество диффундирующих молекул. Это связано с тем, что длина молекулы как раз совпадает с длиной двух пор октанов, т.е. двух пор цеолита. При этом ранее измеренные коэффициенты диффузии [44] показали, что  $n\text{-C}_{16}\text{D}_{34}$  диффундирует  $\sim$  на порядок медленнее чем  $n\text{-C}_8\text{D}_{18}$ . То есть, это означает что  $k_D$  слишком мало чтобы оказать влияние на  $T_2$  релаксацию в экспериментально доступном температурном диапазоне. Другая возможность состоит в том, что слишком большая часть молекул находится в свернутом состоянии в порах и не участвует в диффузии, и параметр  $1 - \chi$  слишком

мал, чтобы диффузия существенно отразилась на релаксации.

Параметр  $\chi$  можно оценить непосредственно из  $T_1$  релаксации: с одной стороны молекула симметрично занимает две поры и оба фрагмента могут быть либо свернуты либо вытянуты. С другой, в диффундирующем состоянии молекула может занимать три поры таким образом, свободные концы будут иметь длину  $\sim C_4$  фрагмента. Численный расчет основанный на такой модели показывает что параметр  $\chi$  должен быть не меньше 0.85, т.е. в любой момент времени большая часть молекул находится в скрученном состоянии внутри пор.

$n-C_{18}D_{38}$  длиннее и уже не входит в две поры в полной транс конфигурации. В растянутом, диффундирующем состоянии, характерные активационные барьеры для внутри молекулярного движения близки к аналогичным величинам для  $n-C_{16}D_{34}$  и других более коротких молекул (в растянутом же состоянии). Взаимодействие со стенками цеолита возрастает что отражается на увеличении активационных барьеров для конформационной изомеризации для скрученных в порах молекул, а также росте барьера для изотропной вращательной переориентации (24 и 5.8 кДж моль<sup>-1</sup> соответственно).

Динамика  $n-C_{20}D_{42}$  и  $n-C_{22}D_{46}$  аналогична динамике  $n-C_{18}D_{38}$  и влияние трансляционной диффузии на  $T_2$  релаксацию также хорошо прослеживается (см. Рис. 5.5). Внутримолекулярная динамика характеризуется той же моделью что и  $n-C_{12}D_{26}$  и  $n-C_{14}D_{30}$ , однако величины активационных барьеров ближе к величинам характерным для  $n-C_{18}D_{38}$ .

В температурной зависимости спин-решеточной релаксации для  $n-C_{22}D_{46}$  явно наблюдается два минимума (см. Рис. 5.5). Движения которые отвечают этим минимумам характеризуются близкими активационными барьерами 26 кДж моль<sup>-1</sup>. Столь большие величины указывают, что по они относятся к молекулам плотно свернутым в поре цеолита.

### 5.1.5 Обсуждение

Как было показано выше, внутримолекулярная динамика адсорбированных молекул существенно зависит от длины алкана. Причем различия носят как качественный характер (не движения доступные одним молекулам доступны другим), так и количественный. Для лучшего понимания влияния ограниченного объема пор цеолита на молекулярную динамику линейных алканов, необходимо сравнить зависимость активационных барьеров для  $k_1$  и  $k_2$  видов движений от длины углеродной цепи  $n$ .

Как видно из Рис. 5.6 и 5.7, для тех молекул, чья длина позволяет свободно входить в одну  $\alpha$ -ячейку цеолита ( $C_6$ - $C_{10}$ ), активационные барьеры для  $k'_1, k'_2$  и  $k_1, k_2$  имеют близкие значения и соответствуют величинам, характерным для внутримолекулярных вращательных барьеров в коротких алканах (этан или пропан) в газовой фазе [113]. Действительно для  $k'_1$  и  $k_1$  в среднее значение барьера равно  $11 \pm 2$  кДж моль<sup>-1</sup>, что очень близко к характерной энергии активации для вращения метильной группы линейного алкана в полностью транс конформации (12.5 кДж моль<sup>-1</sup>) [92, 113]. Это по видимому означает, что эти молекулы испытывают конформации с не более чем 1-ой gauche конфигурацией и относительно свободны в своем движении.

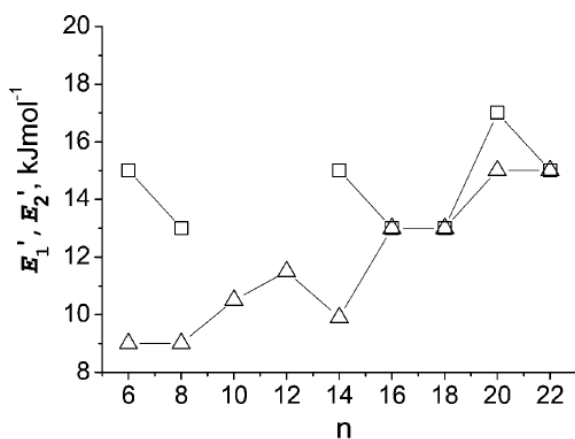


Рис. 5.6: Зависимость энергии активации  $E'_1(\Delta)$  и  $E'_2(\square)$  для внутримолекулярного движения метильных групп от длины цепи  $n$  для растянутых (диффундирующих) молекул.

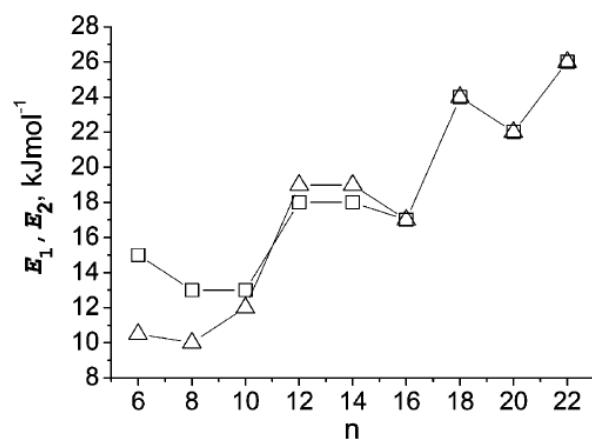


Рис. 5.7: Зависимость энергии активации  $E'_1(\Delta)$  и  $E'_2(\square)$  для внутримолекулярного движения метильных групп от длины цепи  $n$  для свернутых (заблокированных) молекул.

Свернутые молекулы при этом могут быть разбиты на три группы (см. 5.7) по характерной величине энергии активации: алканы в каждой группы имеют близкие (в пределах  $\pm 1$  кДж моль $^{-1}$ ) значения активационных барьеров для внутримолекулярных движений. При это разница между средней энергией каждой группы составляет 3-5 кДж моль $^{-1}$ . По-видимому нарастание активационного барьеры указывает на то, что плотность упаковки свернутых молекул возрастает, но скачкообразно. Таким образом для  $n$ -C $_6$ - $n$ -C $_{10}$  средняя величина барьера  $\sim 13$  кДж моль $^{-1}$ , для  $n$ -C $_{12}$ - $n$ -C $_{16}$  величина вырастает до  $\sim 18$  кДж моль $^{-1}$ , упаковка молекул более плотная с по крайней мере 2-мя gauche конформациями. Для  $n$ -C $_{18}$ - $n$ -C $_2$  упаковка еще более плотная и барьер вырастает до  $\sim 24$  кДж моль $^{-1}$ . Dubbdeldam и соавторы в работе [31, 43] предсказали, что самый длинный линейный алкан, который можно уложить в одну  $\alpha$ -ячейку цеолита 5A имеет  $n = 23$ . Это означает, что дальнейшего роста активационного барьера для конформационной изомеризации с увеличением длины алкана ожидать не стоит. Данный эффект явно указывает на влияние ограниченного объема пор цеолита на плотность упаковки алкана в его порах.

Зависимость энергии активации изотропной переориентации от  $n$  также несет в себе полезную информацию о состоянии адсорбированной молекулы алкана в порах цеолита (см. Рис. 5.8A).

Как уже было отмечено выше, природа активационного барьера для этого движения есть дисперсионные взаимодействия молекулы со стенками цеолита. Чем плотнее упакована молекула, тем сильнее должно быть взаимодействие со структурой цеолита. Однако, поскольку молекулы разбиваются на два ансамбля, с существенно различающейся по плотности упаковки, влияние пор цеолита на вращательную переориентацию становится не тривиальным вопросом.

Рассмотрим движение только  $n$ -C $_6$ D $_{14}$ ,  $n$ -C $_8$ D $_{18}$  и  $n$ -C $_{16}$ D $_{34}$  алканов. Гексан имеет са-

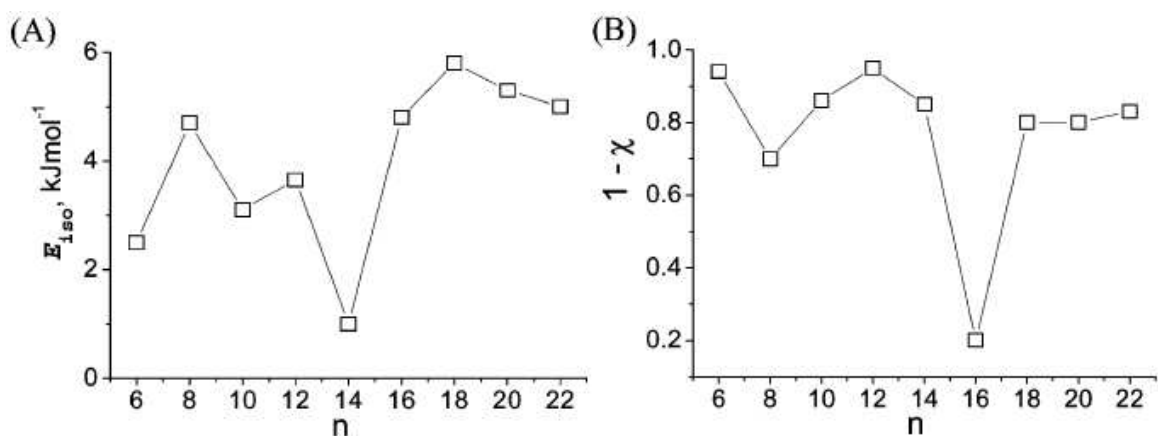


Рис. 5.8: Зависимость энергии активации  $E_{iso}$  (A) и количества молекул одновременно вовлеченных в диффузию,  $1 - \chi$  (B), от длины цепи алкана.

мую малую молекулярную длину и следовательно самую малую величину  $E_{iso}$ .  $n\text{-C}_8\text{D}_{18}$  входит в  $\alpha$ -ячейку цеолита в полностью транс конфигурации, при этом его метильные группы находятся в постоянном, близком контакте со стенками поры. Поскольку чистая транс конформация является наименьшей по энергии, то она является наиболее вероятной, и именно в ней алкан проводит большую часть времени. Значит взаимодействие со стенками в данном случае должно быть существенно выше чем для гексана.  $n\text{-C}_{16}\text{D}_{34}$  может быть приближенно представлен как две сшитые в окне между соседними  $\alpha$ -ячейками молекулы  $n\text{-C}_8\text{D}_{18}$ . Поэтому близкие значения  $E_{iso}$  для  $n\text{-C}_8\text{D}_{18}$  и  $n\text{-C}_{16}\text{D}_{34}$  ожидаемо. Продолжая ряд, можно ожидать, что для  $n\text{-C}_{24}\text{D}_{50}$ , молекулы которая будет занимать полностью уже три поры, барьер вращательной переориентации будет так же близок к значению для  $n\text{-C}_8\text{D}_{18}$ .

Для промежуточных  $n\text{-C}_{10}\text{D}_{22}$ ,  $n\text{-C}_{12}\text{D}_{26}$  и  $n\text{-C}_{14}\text{D}_{30}$  картина несколько более сложная. Эксперимент показывает, что для этих алканов  $E_{iso}$  падает по сравнению с значением для  $n\text{-C}_8\text{D}_{18}$ .  $E_{iso}$  достигает минимума для  $n = 14$ , после чего резко возрастает для  $n = 16$ . В принципе, все изученные алканы могут быть уложены в одну  $\alpha$ -ячейку цеолита. В этом случае вращательная переориентация есть вращение молекулы в поре вокруг своего центра масс. Значит, чем длиннее молекула, тем более плотно она должна быть упакована и тем сильнее должно было бы быть взаимодействие со стенками, т.е.  $E_{iso}$  должно только расти. Однако для диффундирующих молекул, подобная картина полностью не подходит, поскольку, они максимально растянуты между  $\alpha$ -ячейками цеолита и могут вращаться только своими торчащими концами. Активационный барьер должен зависеть от длины свободного конца - чем длиннее, тем больше взаимодействие и тем выше  $E_{iso}$ . При этом из эксперимента видно, что эффективная длина свободных концов зависит от общей длины не монотонно. Это и объясняет столь своеобразное поведение  $E_{iso}$ . При этом даже качественное согласие численных расчетов с экспериментом требует, чтобы  $E_{iso}$  для заблокированных и диффундирующих молекул были равны. По-видимому это означает, что молекулы более длинные чем  $n = 8$  никогда не упаковываются достаточно плотно, что-

бы заниматься только одну  $\alpha$ -ячейку, и  $E_{iso}$  зависит от того, какой длины получаются свободные концы.

Для  $n-C_{18}D_{38}$ ,  $n-C_{20}D_{42}$  и  $n-C_{22}D_{46}$  активационный барьер  $E_{iso}$  плавно спадает до характерной величины  $\sim 5$  кДж моль $^{-1}$  (т.е. до уровня  $n = 16$ ). Подобное поведение указывает на простую картину: представим адсорбированную молекулу в виде сегментов связанных через окна  $\alpha$ -ячейки. Каждый сегмент занимает свою ячейку. Поскольку окно связи между порами мало, то влияние одного сегмента на другой существенно подавлено. Таким образом  $E_{iso}$  будет зависеть только от того насколько сильно каждый отдельный сегмент будет взаимодействовать со стенкой поры цеолита. По-видимому характерный размер сегмента соответствует цепи длиной  $C_8$  и для молекул с  $n \geq 16$  динамика сегментов оказывает решающее влияние на динамику свободного конца с терминальной метильной группой. В связи с этим кажется очевидным, что для более длинных алканов  $E_{iso}$  будет колебаться в пределах  $\sim 5$  кДж моль $^{-1}$  и не будет расти с дальнейшим ростом общей длины молекулы.

Стоит отметить, что активационные барьеры для трансляционной диффузии полученные в данной работе очень хорошо согласуются с результатами прямых измерений описанных в работе [44]. Среди всех алканов  $n-C_{12}D_{26}$  имеет наиболее скорость диффузии (см. Рис. 5.9) и в целом характеризуется наибольшей подвижностью. Данный факт есть прямое экспериментальное подтверждение наличия явления ускоренной диффузии (*эффект окна*) для  $n = 12$ , описанного в работе [44].

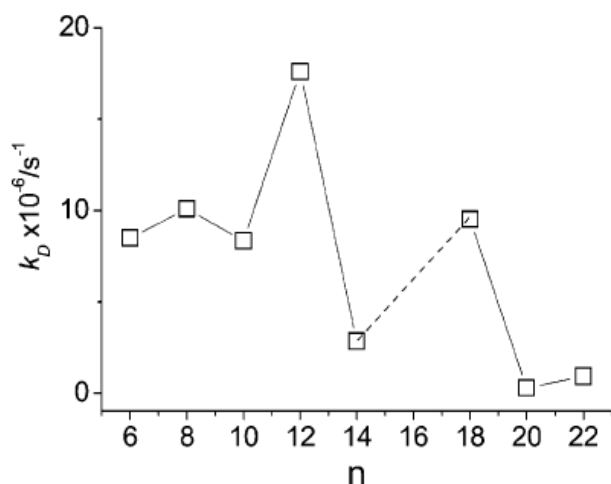


Рис. 5.9: Зависимость скорости диффузии  $k_D$  от длины  $n$  алкана,  $T = 373$  К.

Другим интересным результатом, является зависимость параметра  $\chi$  от длины алкана (см. Рис. 5.8В). Экспериментальная кривая, фактически воспроизводит немонотонную зависимость коэффициентов трансляционной диффузии линейных алканов в цеолите 5А [44]. Таким образом параметр  $\chi$  может быть использован для качественной характеристики способности алкана диффундировать в порах подобного цеолита. Чем больше процент молекул вовлеченных в диффузию, тем выше и скорость диффузии. Представленные в данной работе данные показывают, что для  $n = 16$  и  $n = 8$  наблюдаются минимумы как

скорости диффузии так и пропорции молекул одновременно вовлеченных в диффузию. Можно предположить, что для всех алканов с длиной цепи кратной длине фрагмента с  $n = 8$  будет наблюдаться существенное уменьшение скорости диффузии по сравнению с ближайшими по длине алканами.

### 5.1.6 Заключение

Анализ экспериментальных данных  $^2\text{H}$  ЯМР спектроскопии позволил описать вращательную динамику молекул линейных алканов ( $n = 6 - 22$ ) в условиях ограниченного объема пор цеолита 5А. Внутри пор цеолита, молекулы, в каждый момент времени, разбиты на два ансамбля: свернутые (или заблокированные) и диффундирующие (или растянутые) молекулы. Доля одновременно вовлеченных в диффузию молекул зависит от соотношения геометрии самой молекулы и размера пор цеолита 5А. Вращательная изотропная переориентация одинакова для всех всех молекул и в диапазоне температур 300-370 К имеет характерные времена порядка микросекунд. Трансляционная диффузия растянутых молекул происходит на 1-2 порядка быстрее, чем вращательная. Внутримолекулярная динамика имеет характерные времена  $10^{-9} - 10^{-11}$  с. Были явно показаны особенности и различия внутримолекулярного движение линейных алканов и свернутом и растянутом состояниях. Для диффундирующих молекул характерные значения барьеров для внутримолекулярного движения  $E'_1$  и  $E'_2$  составляют порядка 13 кДж моль $^{-1}$  и слабо зависят от длины цепи алкана. Для свернутых молекул напротив,  $E_1$  и  $E_1$  нарастают с увеличением длины цепи от 13 до 26 кДж моль $^{-1}$ . Это увеличение было интерпретировано как постепенное увеличение плотности упаковки свернутых молекул и усиления дисперсионных взаимодействий алкан/цеолит и алкан/алкан. Было обнаружено, что количество диффундирующих молекул коррелирует со скоростью диффузии измеренной в работе [44]. При этом максимальную скорость диффузии имеет алкан с  $n = 12$ , что экспериментально подтверждает наличия т.н. *эффекта окна*, т.е. увеличение скорости диффузии при росте длины цепи углеводорода в цеолите 5А.

Таким образом было показано, как, через изменение вращательной динамики адсорбированных молекул, геометрия пор цеолита 5А оказывает влияние на трансляционную диффузию:  $\alpha$ -ячейки цеолита, соразмерны с продольной длиной линейных углеводородов, а окна между соседними ячейками - с поперечным размером. В таком периодическом потенциале, молекула линейного алкана никогда не сворачивается полностью в одной ячейке, хотя доступный объем допускает такую возможность. Вместо этого, молекула старается занять сразу две или более (в зависимости от длины молекулы)  $\alpha$ -ячейки, окна между ячейками действуют как своеобразные *зажимы*, разделяя молекулу на сегменты. Характерная длина сегментов зависит от длины алкана таким образом, что максимальная длина любого сегмента не превышает диаметра ячейки, т.е. фрагмента  $-\text{C}_8-$  (таким образом линейные алканы с  $n \geq 16$  будут стремиться занимать более 2х ячеек). Такая сегментация цепи алкана приводит резкому ограничению вращательных степеней свободы, как внутримолекулярных так и общих. При этом вращательные движения различных сегментов не

скоррелированы, так как узкое окно между ячейками подавляет возможные корреляции. По-видимому, именно степень ограничение вращательных мод, оказывает существенное влияние на трансляционную подвижность адсорбированных молекул.

## 5.2 Динамика *n*-бутана в порах цеолита ZSM-5

В данной части работы исследовалась вращательная динамика линейного бутана в порах цеолитах ZSM-5 в условиях, когда на каждую элементарную ячейку цеолита приходилось примерно по 2 адсорбированных молекулы, т.е. в условиях малой концентрации, когда можно считать, что молекулы не взаимодействуют друг с другом. Представленные ниже результаты были описаны в работе [114].

### 5.2.1 Анализ формы линии $^2\text{H}$ ЯМР спектров

Форма линии  $^2\text{H}$  ЯМР спектров *n*-бутана- $d_{10}$  измерялась в широком диапазоне температур от 123 до 413 К. Экспериментальные результаты, совместно с численным моделированием представлены на Рис. 5.10.

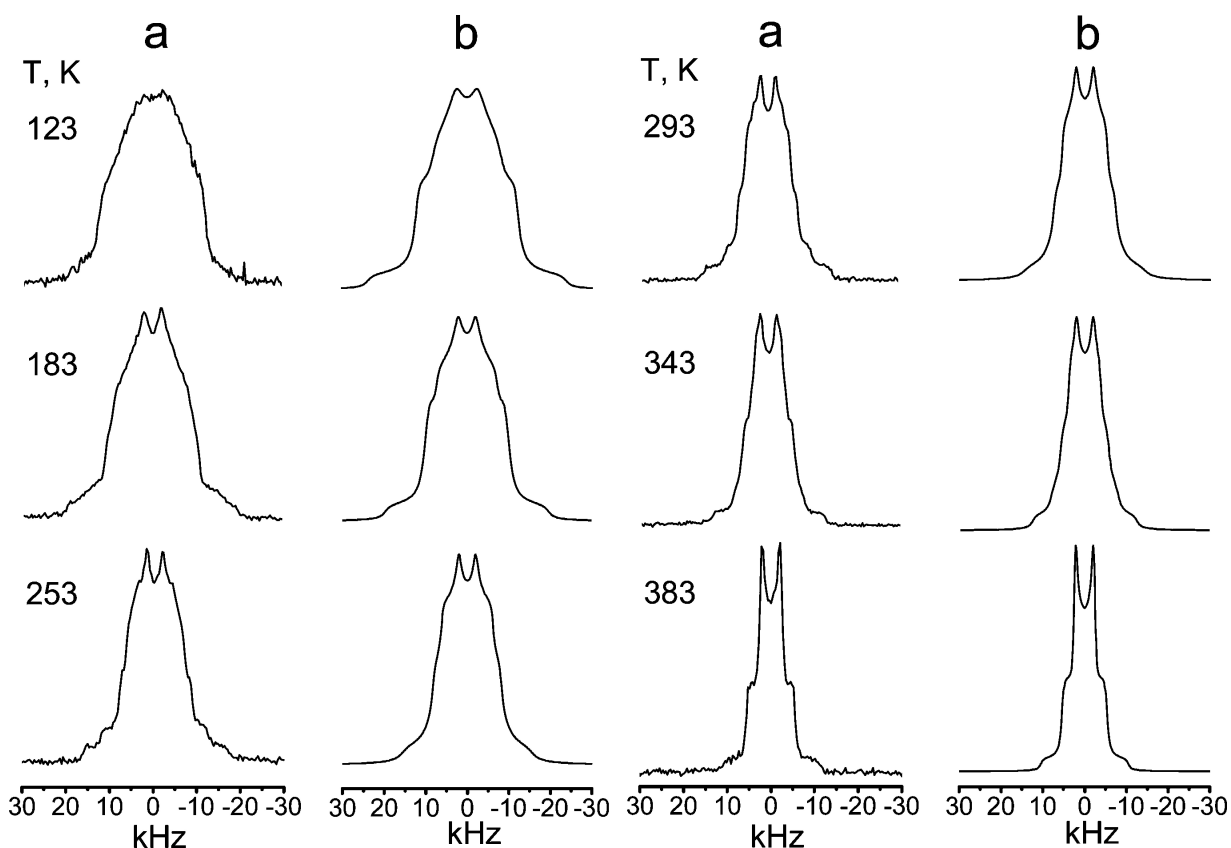


Рис. 5.10: Температурная зависимость формы линии  $^2\text{H}$  ЯМР спектров *n*-бутана- $d_{10}$ , адсорбированного в поры цеолита H-ZSM-5: экспериментальные (a) и смоделированные (b).



Форма линии  $^2\text{H}$  ЯМР спектров отражает то, каким образом С-Д связи бутана переориентируются в ограниченном пространстве каналов цеолита. С точки зрения динамики в  $n$ -бутане есть два типа неэквивалентных С-Д связей,  $\text{CD}_2$  и  $\text{CD}_3$  группы (см. Рис. 5.11). Полная форма линии складывается из сигналов дейтерия в этих двух группах. Как видно каждый экспериментальный спектр представляется в виде суммы двух сигналов с различными эффективными параметрами  $Q_{eff}$  и  $\eta$  (см. Рис. 5.11 и 5.12).

Разложение экспериментального спектра на две компоненты требует более подробного обсуждения. В действительности правомочность такого разложения очевидна только случае, когда существует быстрый ( $\tau_C \ll \tau_Q \approx 10^{-6}$  с) обмен бутана между всеми доступными адсорбированной молекуле позициями в каналах цеолита. Другими словами, все движения, в которые вовлечены  $\text{CD}_2$  и  $\text{CD}_3$  группы алкана должны быть быстрыми на шкале времени  $^2\text{H}$  ЯМР. Ранее динамика бутана в ZSM-5 уже исследовалась методом квазиупругого рассеяния нейтронов в работе [46], где было показано в частности, что бутан вовлечен в трансляционную диффузию. При этом характерное время диффузии характеризуется активационным барьером  $E_D = 5$  кДж моль $^{-1}$  и предэкспоненциальным фактором  $\tau_{D0} = 2 \times 10^{-11}$  с (см. Таблица 5.2). Кроме трансляционной диффузии молекула вовлечена в анизотропную вращательную диффузию вдоль оси канала цеолита с характерным временем вращения  $\tau_R \approx 1.5 \times 10^{-11}$  с. (для  $T > 300$  К) и низким активационным барьером  $E_R < 4$  кДж моль $^{-1}$ . Столь малые характерные времена показывают, что даже при очень низкой температуре  $T \approx 100$  К,  $n$ -бутан будет всегда вовлечен в быструю, по шкале времени ЯМР трансляционную диффузию и еще более быструю вращательную диффузию. В дополнение к данным нейтронного рассеяния, характерную скорость переориентации молекулы можно оценить из времени спин-решеточной релаксации (см. 5.2.2). Такая оценка показывает, что характерные времена движения бутана при  $T = 123$  К, должны быть не выше  $\tau_C < 10^{-7}$  с. Таким образом действительно можно считать, что все движения бутана быстры в шкале времени  $^2\text{H}$  ЯМР.

Кроме оценки характерного времени молекулярной переориентации, спин-решеточная релаксация позволяет напрямую проверить количество различных сигналов в спектре. Поскольку  $\text{CD}_3$  испытывают дополнительное вращение относительно С-С связи, то при  $T > 200$  К времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации начинают заметно различаться, что дает возможность, используя импульсную последовательность инверсии-восстановления, разделять спектр каждой группы [37, 39]. Перечисленные выше аргументы убедительно доказывают, что разложение спектра на две составляющие в рассматриваемом случае действительно возможно.

Изменение формы линии спектров  $\text{CD}_2$  и  $\text{CD}_3$  групп отражает то, как с ростом температуры видоизменяется молекулярная подвижность бутана. Невозмущенное движением квадрупольное взаимодействие для С-Д связи в линейных алканах характеризуется параметрами  $Q_0 \sim 170$  кГц и  $\eta \sim 0$  [37, 39]. Поскольку, как уже отмечалось,  $\text{CD}_3$  группа вовлечена дополнительно во вращение относительно С- $\text{CD}_3$  связи, то сигнал от метильных групп должен характеризоваться меньшей эффективной квадрупольной константой,

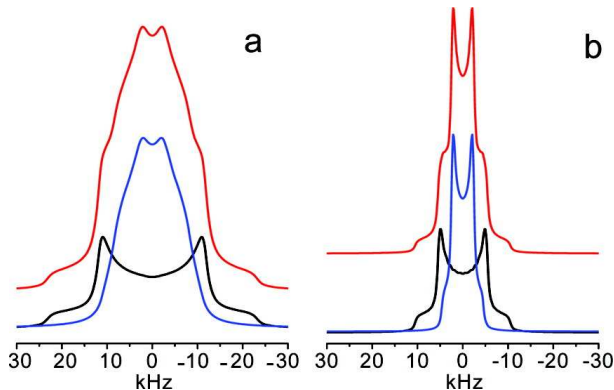


Рис. 5.11:  $^2\text{H}$  ЯМР спектр  $n$ -бутана- $d_{10}$  состоит из суммы двух сигналов от атомов дейтерия в  $\text{CD}_2$  и  $\text{CD}_3$  группах. Здесь для примера приведены численные расчеты спектров для двух температур: 143 К (а) и 383 К (б). Сигнал от  $\text{CD}_2$  группы дан черным цветом, от  $\text{CD}_3$  синим, их сумма красным.

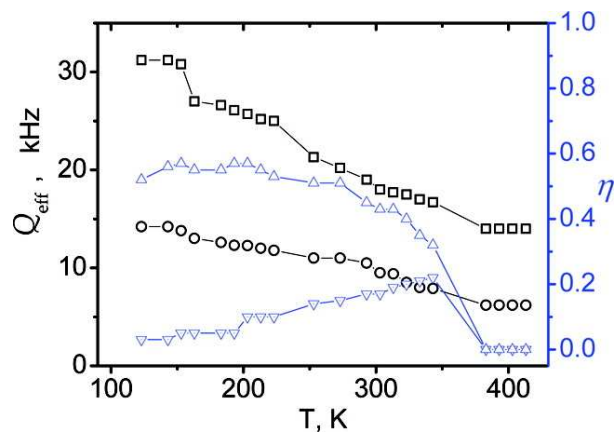


Рис. 5.12: Температурная зависимость эффективных спектральных параметров  $n$ -бутана- $d_{10}$ .  $\text{CD}_2$  группы:  $Q_{eff}$  ( $\square$ ),  $\eta$  ( $\nabla$ );  $\text{CD}_3$  группы:  $Q_{eff}$  ( $\circ$ ),  $\eta$  ( $\triangle$ ).

чем для  $\text{CD}_2$  групп. В целом, для изучения динамики молекулы, как целого, и внутримолекулярной конформационной изомеризации достаточно рассмотреть движение  $\text{CD}_2$  групп.

Таблица 5.2: Параметры трансляционной прыжковой диффузии  $n$ -бутана- $d_{10}$  в порах цеолита H-ZSM-5, измеренные КУРН [46].

	300 К	353 К	413 К
$D$ , $\text{м}^2\text{с}^{-1}$	$1 \times 10^{-9}$	$1.4 \times 10^{-9}$	$1.8 \times 10^{-9}$
$\tau_D$ , с	$1.4 \times 10^{-10}$	$1.17 \times 10^{-10}$	$9 \times 10^{-11}$
$l_0 = \langle l^2 \rangle^{1/2}$ , нм	0.92	0.99	0.99

Как уже говорилось выше, бутан очень подвижен уже при самых низких экспериментально доступных температурах (123 К) и константа квадрупольного взаимодействия сильно усреднена,  $Q_{eff}^{CD_2} \approx 31$  кГц (в отсутствии каких-либо движений  $Q_0 \approx 170$  кГц). С другой стороны, для самой высокой температуры (413 К)  $Q_{eff}^{CD_2} \approx 14$  кГц, т.е. спектр не усредняется полностью до изотропной формы линии. Этот факт явно указывает на то, что хотя молекула нормального бутана подвижна, она при этом испытывает сильное влияние малого размера каналов цеолита. Таким образом, движение бутана всегда, в некотором смысле упорядоченно и изотропная переориентация полностью подавлена. Для получения количественных результатов, которые можно было бы сравнить с имеющимися в литературе теоретическими предсказаниями [29, 45, 52, 53, 55, 56], необходимо знать, какие типы

движений могут быть доступны  $n$ -бутану в принципе.

Среди внутримолекулярных степеней свободы, только конформационная изомеризация и вращение метильной группы приводят к движениям достаточной амплитуды (угловых смещений в процессе движения), а значит оказывают влияние на  $^2\text{H}$  ЯМР спектр и релаксацию. Конформационная изомеризация представляет особый интерес, поскольку, как было предсказано в работе [55, 56] параметры этого движения особенно чувствительны к эффектам ограниченного объема пор и позволяют дать оценку пространственного распределения молекул в цеолите.

Динамика молекулы, как целого, гораздо сложнее. Наиболее удобно вести описание с точки зрения иерархии масштабов движения. На самом низком уровне находятся движения с малыми амплитудами смещений: либрации и колебания поперечные оси канала цеолита. Далее идут различные одноосные вращения [46, 52, 55, 56] или быстрый обмен между различными стабильными положениями молекулы бутана на внутренней поверхности каналов цеолита. Здесь следует отметить, что поскольку геометрия пересечения каналов и самих каналов существенно различаются, то и молекулярная динамика в этих областях так же может различаться. Все описанные движения определяются слабыми дисперсионными взаимодействиями молекулы со стенками цеолита и, как видно из эксперимента, это быстрые движения в шкале времени  $^2\text{H}$  ЯМР. На самом большом масштабе молекула вовлечена в диффузию: в процессе трансляционной диффузии молекула изменяет свою ориентацию, прыгая на пересечении из одного канала в другой. Как уже обсуждалось выше, характер трансляционной диффузии был определен методом рассеяния нейтронов в работе [46], в частности было показано, что это движение также быстрое. Все выше сказанное указывает на то, что за время проведения ЯМР эксперимента ( $\sim 10$  мкс) быстро диффундирующая молекула бутана успевает многократно обойти весь внутренний объем системы каналов в цеолите. Это означает что движение молекулы в целом достаточно сложное и детальная картина может быть получена только посредством численного моделирования методами молекулярной динамики (что было успешно реализовано для другой системы в работе [33, 34]). Сложность молекулярной динамики для  $^2\text{H}$  ЯМР спектроскопии означает, что нужно отказаться от построения детальной механистической модели движения, а вместо этого использовать упрощенный подход на основе параметра упорядоченности [21].

Введение параметра упорядоченности является характерным приемом при описании молекулярной динамики, когда система слишком сложна, т.е. для таких систем, как полимеры, макромолекулы и жидкие кристаллы [115–117]. В рамках данного подхода предполагается, что  $\text{CD}_2$  группа вовлечена только в конформационную изомеризацию. Таким образом эффективная квадрупольная константа будет иметь вид  $Q_{eff} = S \times Q_1$ , где  $S$  это ориентационный (геометрический) параметр упорядоченности, отражающий насколько эффективно молекула бутана усредняет квадрупольное взаимодействие в процессе движения внутри каналов цеолита. Таким образом, по определению  $S$  включает в себя все усреднения за счет не внутримолекулярных движений во всем объеме поры цеолита.

$Q_1 = f \times Q_0$  это эффективная квадрупольная константа, сохранившаяся после усреднения внутримолекулярными движениями, т.е. конформационной изомеризацией (для  $CD_2$  фрагмента).

С формальной точки зрения можно выразить  $Q_{eff} = S \times f \times Q_0$ . Это выражение отражает иерархию движений в выбранном способе описания динамики. Однако сам подход базируется на некоторых приближениях, которые в общем случае не всегда верны: во-первых, сам подход параметра упорядоченности для  $^2H$  ЯМР спектроскопии может быть применен только для в случае, когда рассматриваемые движения находятся в пределе быстрого обмена ( $\tau_C \ll \tau_Q$ ). Как уже обсуждалось в данном случае это условие выполняется. Кроме этого, поскольку вводятся два независимых параметра упорядоченности  $S$  и  $f$ , то необходимо, чтобы эти движения можно было считать независимыми или по крайней мере, чтобы соблюдалась иерархия времен, т.е. чтобы внутримолекулярные движения были бы быстрее чем все остальные. Последнее условие более простое и как правило, для нормальных температур ( $T \gtrsim 300K$ ) выполняется. Однако это может быть не так для очень низких температур: обычная энергия активации для внутримолекулярной динамики составляет порядка  $10 - 15$  кДж моль $^{-1}$  [113], тогда как для трансляционной диффузии в данной системе  $E_D = 5$  кДж моль $^{-1}$  (см. Таблица 5.2). Поэтому для достаточно низких температур (в данном случае для  $T \lesssim 150$  K) трансляционная диффузия может оказаться быстрее, чем конформационная изомеризация. Тем не менее, как будет показано ниже, здесь выбранный подход все же оправдан. В действительности прямой расчет ЯМР спектров модельных система показывает, что когда все моды находятся в пределе быстрого обмена ( $\tau_C \ll \tau_Q$ ), то конечная форма линии спектра *независит* от того какая мода более быстрая. Иными словами, в быстром пределе, эффективные параметры  $Q_{eff}$  и  $\eta$  зависят только от геометрии выбранной модели движения и не зависят скоростей обмена [89]. В паре  $Q_{eff}$  и  $\eta$  только параметр  $\eta$  существенно зависит от порядка различных типов движения в иерархии модели. В итоге, эффективная константа квадрупольного взаимодействия в большей степени зависит от влияния каждого движения по отдельности, тогда как параметр асимметрии в гораздо большей степени зависит от того как именно различные движения связаны между собой

Рассмотрим теперь влияния конформационной изомеризации на параметр упорядоченности: параметр  $f$  зависит от равновесной населенности транс- и гош-конформеров. Чем ближе населенности, тем меньше  $f$ , поскольку в пределе большой температуры все конформеры равно населены, то с ростом температуры  $f$  будет падать и стремиться до минимального значения  $f = (3 \cos \theta - 1)/2 \sim 1/3$  ( $\theta_{tetra} \sim 109^\circ$ ). В каналах и пересечениях относительные населенности конформеров различаются [55, 56], поэтому  $f$  также зависит от положения молекулы в канале. Это дает возможность определить распределение бутана внутри цеолита.

В пределе быстрого обмена, эффективная частота квадрупольного взаимодействия в присутствии конформационной изомеризации может быть описана формулами (5.5-5.8). Зная начальные параметры квадрупольного взаимодействия для связи C-D в бутане ( $Q_0 \sim$

170 кГц,  $\eta \sim 0$ ) можно вычислить частоты перехода в каждом положении.

$$\omega^j(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{8}} \sum_{a=-2}^{a=2} Q_0 D_{0a}(\Omega^j) D_{a0}(\phi, \theta, 0) \quad (5.5)$$

здесь индекс  $j$  пробегает конформеры транс, гош+ и гош-,  $\Omega$  определяет относительную ориентацию C-D связи в каждом положении, а  $\theta, \phi$  это полярные углы относительно лабораторной системы отсчета. Для того чтобы вычислить усредненную частоту необходимо усреднить по всем положениям, но для этого необходимо знать равновесные населенности транс/гош конформеров:

$$p_j^{trans} = \frac{1}{1 + 2 \exp(-E_j/RT)} \\ p_j^{gauche^\pm} = (1 - p_j^{trans})/2 \quad (5.6)$$

$p_j$  зависит только от температуры и от величины разницы по энергии между транс/гош конформерами. Поскольку в каналах и на пересечениях эта величина различна [55, 56], то для правильного усреднения необходимо дополнительно ввести относительную плотность распределения  $\rho_{ch,int}$ , определяющую вероятность найти молекулу в канале или на пересечении.  $\rho_{ch} + \rho_{int} = 1$ .

$$\omega_j = p_j^{trans} \omega^{trans} + p_j^{gauche^+} \omega^{gauche^+} + p_j^{gauche^-} \omega^{gauche^-} \quad (5.7)$$

$$\omega_{Q_1} = \sum_j \rho_j \omega_j \quad (5.8)$$

Предполагая определенное распределение  $\rho_{ch,int}$  можно вычислить значение  $f$  и далее, используя в качестве эффективной квадрупольной константы  $Q_{eff} = S \times f \times Q_0$ , провести численный расчет  $^2\text{H}$  ЯМР спектров для сравнения с экспериментом.

Эффективные параметры квадрупольного взаимодействия полученные на основании численного моделирования экспериментальных спектров показаны на Рис. 5.12. В принятом упрощенном подходе параметр асимметрии  $\eta$  не играет существенной роли, поэтому его температурная зависимость не будет в дальнейшем отдельно рассматриваться.

Как видно из Рис. 5.12  $Q_{eff}$  монотонно спадает с ростом температуры, что ожидаемо, поскольку оба параметра порядка в принципе зависят от температуры. Температурная зависимость  $f$  нуждается в отдельном обсуждении. Дело в том, что из имеющихся экспериментальных данных, невозможно независимо определить  $E_j$  для положения молекулы в канале и на пересечении, так как молекула постоянно обменивается между этими двумя положениями. Тем не менее величины  $E_j$  могут быть независимо оценены из данных численного моделирования методами молекулярной динамики представленных в работе [55, 56]. В качестве промежуточного результата данной работы были вычисленные равновесные населенности (при комнатной температуре) транс/гош конформеров бутана для положения в канале и на пересечении. Для пересечения разница свободной энергии  $\Delta G_{int} \approx 2.4$  кДж моль $^{-1}$  (практически тоже значение характерно и для газовой фазы), а для каналов  $\Delta G_{ch} \approx 5.3$  кДж моль $^{-1}$ . Чтобы теперь получить просто разницу энергии

между конформерами необходимо сделать оценку вклада энтропии в разницу свободной энергии, т.е. оценить вырождение состояний. В данном случае примается приближение, что количество возможных стабильных положений для транс и гош конформеров одинаково. Действительно, в цеолите ZSM-5 существует три различных доступных молекуле позиции: прямые каналы, зигзагообразные каналы и место пересечения каналов. Численные расчеты показывают [78], что потенциальная поверхность прямых каналов достаточно гладкая и имеет форму цилиндра с сечением в форме слегка вытянутого эллипса, так что для линейной молекулы бутана существует только одна, усредненная позиция, вместо нескольких различных стабильных позиций (то что молекула быстро вращается вдоль оси канала лишь подтверждает сделанное предположение). Кроме этого, проведенное ранее исследование методами молекулярной динамики совместно с нейтронным рассеянием [118] показали, что небольшие линейные углеводороды гораздо менее чувствительны к возможным неровностям внутреннего потенциала пор цеолита. В частности коэффициенты диффузии коротких линейных алканов практически не зависят от концентрации дефектов структуры цеолита. Таким образом можно считать, что в прямом канале нет различия между транс или гош конформерами. Для зигзагообразного (синусоидального) канала это не столь очевидно, однако существует экспериментальная работа методом термо программируемой десорбции [119], где было показано, что с точки зрения энтропии для нормального бутана в ZSM-5 существует только одно место адсорбции. Это означает, что в терминах энтропии все возможные адсорбционные места - прямые каналы, зигзагообразные каналы, пересечения каналов одинаковы. Значит, можно с хорошей точностью оценить, что разница в энергии между транс/гош состояниями есть  $E_{int} \approx 2.4$  кДж моль<sup>-1</sup> для пересечения и  $E_{int} \approx 5.3$  кДж моль<sup>-1</sup> для каналов.

Как видно из численного расчета (Рис. 5.13) усреднение за счет конформационной изомеризации в каналах существенно менее эффективно ( $f$  - больше), чем на пересечении.

На Рис. 5.14 и 5.15 показаны температурные зависимости параметров моделирования. Температурная зависимость параметра упорядоченности  $S$  имеет ступенчатый вид. Это можно объяснить следующим образом: потенциальная поверхность внутри пор не ровная и эффективный доступный молекуле для движения объем зависит от средней кинетической энергии этой молекулы, т.е. от температуры. Чем выше температура, тем менее ограничена молекула в своем движении, а значит тем сильнее усредняется квадрупольная константа. Ступенчатая зависимость эффективности этого усреднения указывает на то, что внутри цеолита существует некоторое количество дополнительных, не больших потенциальных барьеров, которые при низкой температуре дополнительно ограничивают вращательное движение молекулы.

В тех температурных областях где  $S$  постоянен, усреднение квадрупольной константы идет исключительно за счет  $f$ , т.е. за счет увеличения населенности гош конформеров. Скорость увеличения в каналах и на пересечениях сильно различается (см. Рис. 5.13), что позволяет определить плотность распределения молекул по цеолиту. Оценка показана на Рис. 5.15: большая часть молекул всегда находится в каналах. Данное наблюдение

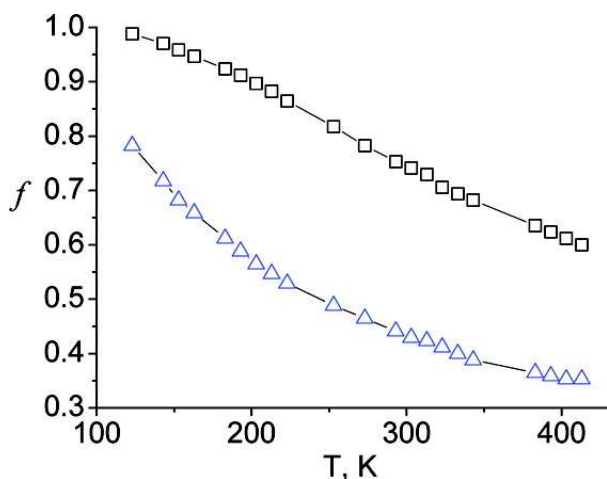


Рис. 5.13: Температурная зависимость параметра упорядоченности конформационной изомеризации  $f$  для двух различных положений в поре цеолита: в канале ( $\square$ ,  $E_{ch}=5.3$  кДж моль $^{-1}$ ) и на пересечении ( $\triangle$ ,  $E_{ch}=2.4$  кДж моль $^{-1}$ ).

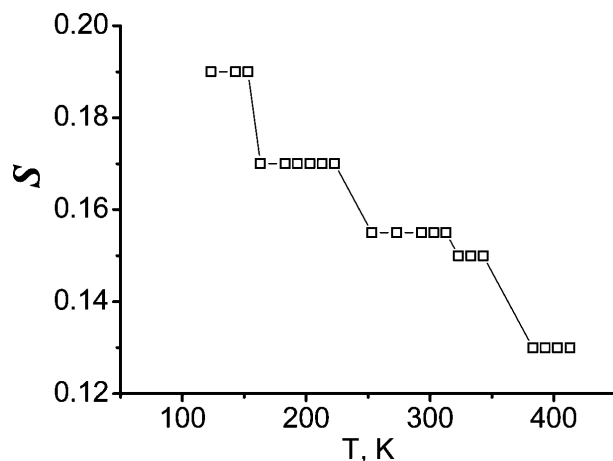


Рис. 5.14: Температурная зависимость параметра упорядоченности  $S$ .

находится в хорошем согласии с ранее полученными результатами [55, 56].

При температуре  $T > 373$  К происходит последнее изменение формы линии спектра:  $Q_{eff}$  падает до минимального значения, а параметр асимметрии  $\eta$  до нуля для обеих  $CD_2$  и  $CD_3$  групп. По всей видимости, при  $T = 373$  доступный объем для молекулы достигает своего максимума и молекулы переходят в наиболее разупорядоченное состояние в системе каналов ZSM-5 цеолита.  $\eta = 0$  по видимому указывает на то, что одно из движений испытываемых молекулой трансформируется в свободное анизотропное вращение вдоль выделенной оси, что согласуется с результатами экспериментов по нейтронному рассеянию [46].

## 5.2.2 Анализ спин решеточной $^2H$ ЯМР релаксации

В пределе быстрого обмена форма линии  $^2H$  ЯМР содержит информацию только о геометрии движения и определить скорости и характерные активационные барьеры становится невозможным. Измерение времени спин-решеточной релаксации позволяет решить эту задачу. Поскольку форма линии анизотропна, то и спин-решеточная релаксация также может проявлять определенную угловую зависимость, что несколько затрудняет анализ экспериментальных данных. Чтобы обойти это неудобство спин-решеточная релаксация обеих  $CD_2$  и  $CD_3$  групп измерялась только для определенного положения в спектре соответствующего полярному углу  $\theta = 90^\circ$  (для одного из переходов, вклад второго перехода в данной области спектра). Данное положение в спектре особенно удобно, поскольку дает хорошее отношение сигнал/шум и интенсивность определяется в основном вкладом от одного перехода. Экспериментальные результаты, совместно с моделированием представ-

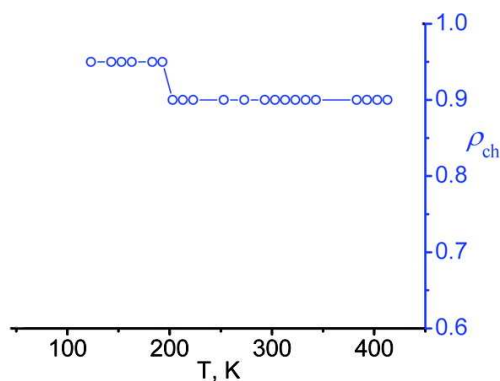


Рис. 5.15: Температурная зависимость относительной населенности молекул  $n$ -бутана в каналах.

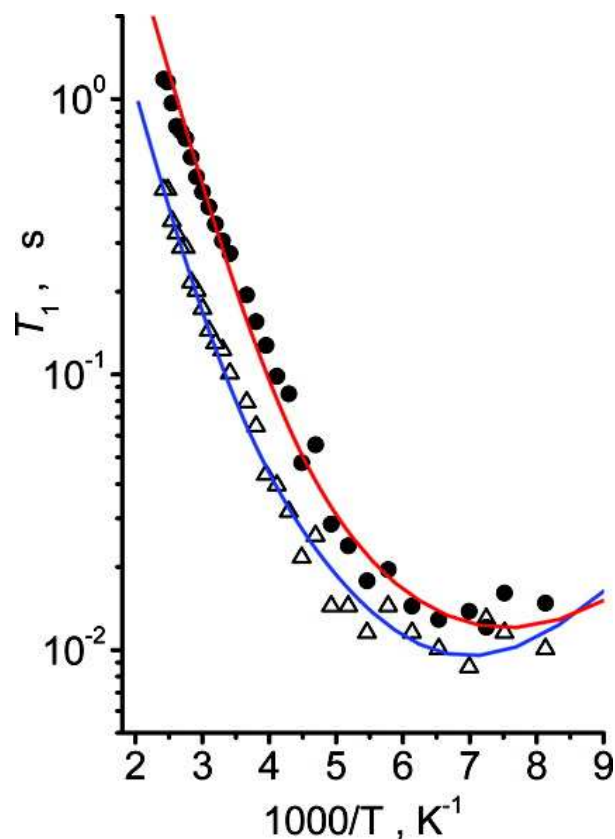


Рис. 5.16: Температурная зависимость времен спин-решеточной релаксации для области частот в спектрах соответствующих  $\theta = 90^\circ$ : ( $\Delta$ ) для  $CD_2$  групп, ( $\bullet$ ) для  $CD_3$  групп. Моделирование на основании выбранной модели представлено сплошной линией.

лены на Рис. 5.16.

Простейший анализ, сделанный на основе модели независимого подхода, показывает, что обе экспериментальные кривые можно описать двумя  $\sim \tau / (1 + \omega^2 \tau^2)$  членами с двумя различными, зависящими от температуры по закону Аррениуса, временами корреляции  $\tau$ . Действительно, обе температурные зависимости имеют две характерных области: с  $\sim 123$  К до  $\sim 173$  К релаксация, в пределах экспериментальной погрешности, практически не зависит от температуры, тогда как во второй области, где  $T > 173$  К, кривая температурной зависимости характеризуется достаточно быстрым ростом с большим углом наклона. Вторая область указывает на наличие движения со сравнительно большой энергией активации, тогда как широкая область со слабой температурной зависимостью указывает на присутствие второго низкоэнергетического движения.

Теперь, необходимо понять, с какими видами движения можно соотнести наблюдаемые времена корреляции. Нейтронное рассеяние указывает на присутствие трансляционной диффузии и одноосного вращения молекулы в канале [46], а  $^2\text{H}$  ЯМР спектро-



скопия на внутримолекулярную конформационную изомеризацию и вращение метильных групп. Спин-решеточная релаксация определяется в основном движениями с  $\tau_C \approx \omega_I^{-1} \approx 10^{-8} - 10^{-9}$  с. Из данных нейтронного рассеяния можно оценить, что в области низких температур релаксация будет определяться в основном именно трансляционной диффузией (при  $T \approx 150$  К,  $\tau_d \approx 10^{-9}$  с.) [46, 113]. Анизотропное вращение вдоль оси канала гораздо быстрее [46] и даже при  $T = 120$  К характеризуется  $\tau_R \ll 10^{-9}$  с. По-видимому это вообще самое быстрое движение в системе, которое оказывает влияние на спин-решеточную релаксацию только в качестве усредняющего фактора для константы квадрупольного взаимодействия. Внутримолекулярные движения характеризуются большими активационными барьерами и обычно проявляют себя при более высоких температурах [92, 113].

Для численного расчета температурной зависимости времен релаксации была использована следующая модель (схематично представленная на Рис. 5.17).  $CD_2$  группы вовлечены в конформационную изомеризацию, которая формализуется как обмен по трем положениям с неравными населенностями каждого из состояний. Далее идет свободное одноосное вращение и в конце прыжковый обмен между каналами (формализуется как обмен по 4-м положениям). В случае  $CD_3$  групп до конформационной изомеризации необходимо ввести дополнительную степень свободы описывающую вращение метильной группы относительно C-C связи. В результате, спин-решеточная релаксация описывается уже упомянутыми ранее формулами:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{4} \pi^2 Q_0^2 (J_1(\omega_I) + 4J_2(2\omega_I)) \quad (5.9)$$

При этом, функция спектральной плотности зависит от выбранного угла наблюдения (от выбранного положения в спектре):

$$J_m(\omega) = 2 \sum_{a,a',b,b',c,c'=-2}^{+2} D_{m,a}(\phi, \theta 0)^* D_{m,a'}(\phi, \theta 0) C_{ab,a'b'}^D C_{bc,b'c'}^R C_{0c,0c'}^{int} \quad (5.10)$$

здесь  $\theta, \phi$  это полярные углы наблюдения характеризующие выбранную область в спектральной плотности, в которой измерялась спин-решеточная релаксация.  $C_{ab,a'b'}^D C_{bc,b'c'}^R C_{0c,0c'}^{int}(\omega)$  это Фурье-преобразование свертки ориентационных корреляционных функций характеристичных для каждого типа движения (здесь, как и везде выше принимается, что движения можно считать статистически независимыми). Функция  $C_{bc,b'c'}^R$  равна константе, чья величина оценивается из величины эффективной константы квадрупольного взаимодействия. Функции для трансляционной диффузии ( $C_{ab,a'b'}^D$ ) и для конформационной изомеризации ( $C_{ec,ec'}^{int}$ ) были вычислены на основе ранее описанного формализма (см. 3.4). В процессе численного расчета предполагалось, что все молекулы находятся в каналах и что все каналы являются эквивалентными.

Как видно из Рис. 5.16 данная модель дает хорошее согласие с экспериментом. Численные параметры модели представлены на Таблице 5.3 Так, активационные барьеры для внутримолекулярных движений составляют  $\sim 12$  кДж моль $^{-1}$ , а предэкспоненциальные факторы  $\sim 10^{-12}$  с, данные величины характерны для внутримолекулярной динамики линейных углеводов в газовой фазе [113]. Второе движение характеризуется неболь-

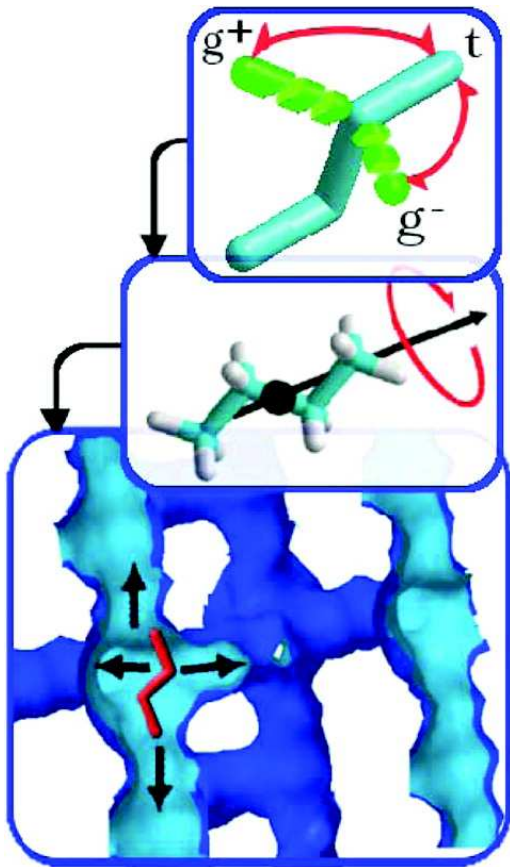


Рис. 5.17: Схематичное представление иерархии видов движений  $CD_2$  групп  $n$ -бутана в порах цеолита ZSM-5:  $n$ -бутан вовлечен в конформационную изомеризацию, далее в анизотропное свободное вращение вдоль оси канала (предполагается что движение быстрое даже на шкале времен  $T_1$  релаксации). На масштабе размера нескольких ячеек цеолита молекула вовлечена в трансляционную прыжковую диффузию, таким образом, что переориентация молекулы происходит через обмен между каналами цеолита. Изображение системы каналов цеолита взято из Базы Цеолитных Структур (Database of Zeolite Structures) [78].

шим барьером  $\sim 5$  кДж моль $^{-1}$  и предэкспоненциальным множителем  $\sim 10^{-11}$  с. Эти значения находятся в очень хорошем согласии с параметрами трансляционной диффузии найденными в работе [46]. Эффективная константа взаимодействия  $Q_{eff} \approx 85$  кГц, что ниже базового значения для  $Q_0 \approx 170$  кГц. Таким образом быстрое одноосное вращение сокращает эффективную константу квадрупольного взаимодействия приблизительно в 2 раза.

### 5.2.3 Заключение

Исходя из полученных результатов можно сделать следующие выводы о динамике молекулы  $n$ -бутана в пора цеолита ZSM-5: в экспериментально доступном температурном диапазоне, молекула  $n$ -бутана высоко подвижна. Внутримолекулярные движения пред-

Таблица 5.3: Результаты моделирования  $T_1$   $^2\text{H}$  ЯМР релаксации  $n$ -бутана адсорбированного в цеолите ZSM-5.

	$Q_{eff}$ , кГц	$E_{ci0}$ , кДж моль $^{-1}$	$\tau_{ci0} \times 10^{12}$ , с	$E_D$ , кДж моль $^{-1}$	$\tau_{D0} \times 10^{11}$ , с
CD <sub>2</sub> группы	85	12	1.0	5	6
CD <sub>3</sub> группы	85	11	0.5	5	6

<sup>a</sup> Погрешность определения параметров составляла:  $Q_{eff} \pm 8$  кГц; для активационных барьеров  $E_{ci}$ ,  $E_D \sim 10\%$ ; для всех предэкспонентов  $\sim 40\%$ .

ставлены конформационной изомеризацией и вращением метильных групп, с характерными временами  $\tau \approx 4-8 \times 10^{11}$  с. (при  $T = 300$  К) и активационными барьерами  $E_{ci} \approx 11-12$  кДж моль $^{-1}$ . При этом равновесная населенность транс/гош конформеров высокочувствительна к эффекту ограниченного объема пор и различается для позиций в каналах и на пересечениях. Это позволило показать, что распределение адсорбированных молекул в цеолите неравномерно: большая часть молекул находится в каналах избегая пересечений.

Быстрая переориентация молекулы, как целого, это сложное анизотропное движение, состоящее из прыжковой анизотропной диффузии через обмен между соседними каналами с характерным временем  $\tau_D \approx 3.7 \times 10^{-10}$  с (при  $T = 300$  К) и активационным барьером  $E_D \approx 5$  кДж моль $^{-1}$  и второго, вращательного движения которое, возможно соответствует одноосному вращению молекулы вдоль оси канала. Влияние движений молекулы, как целого, на форму линии  $^2\text{H}$  ЯМР спектров было описано в рамках концепции параметра упорядоченности  $S$ . Параметр упорядоченности  $S$  это геометрический фактор показывающий насколько эффективно адсорбированная молекула использует внутренний объем пор цеолита. Ненулевое значение  $S$  указывает на то, что свободная вращательная диффузия молекулы  $n$ -бутана полностью подавлена малым размером пор цеолита ZSM-5. В процессе нагрева  $S$  падает от 0.19 до 0.15 ступенчатым образом, что по видимому указывает на присутствие дополнительных внутренних барьеров на внутренней потенциальной поверхности цеолита, которые дополнительно ограничивают движение молекулы при достаточно низкой температуре.

# Глава 6

## Структурная подвижность каркаса гибридных пористых материалов MIL-47 и MIL-53

Основной задачей на данном этапе исследования было изучение динамики органических фрагментов структуры пористых металлоорганических каркасов MIL-47(V) и MIL-53(Cr). Органические фрагменты, связывающие металлические центры в данных материалах представлены фрагментами терефталевой кислоты  $C_6H_4$ . Динамика  $C_6H_4$  фенильных групп, как основных составляющих в терефталевом фрагменте, исследовалась для материалов, прошедших процедуру активации и следовательно имеющих одинаковую кристаллографическую структуру (т.е. MIL-53(Cr) находился в фазе LP, с раскрытыми порами). Представленные ниже результаты были описаны в работах [120] и [121].

### 6.1 $^2H$ ЯМР спектроскопия твердого тела

Для изучения низкочастотной динамики  $C_6H_4$  фрагментов структур MIL-47(V) и MIL-53(Cr), была снята температурная зависимость формы линии  $^2H$  ЯМР спектра в широком температурном диапазоне от 103 К до 483 К, для материалов с полностью дейтерированными молекулярными фрагментами  $C_6D_4$  (см. Рис. 6.1 и 6.2). Экспериментальные данные показывают, что форма линии спектра существенно изменяется с ростом температуры. Однако, форма линии существенно искажена влиянием парамагнитных центров и не может быть адекватно описана без учета электрон-ядерного диполь-дипольного взаимодействия [90] (см. 3.4). Численный расчет показал, что для обоих материалов оказалось достаточным учесть ближайшие 8 парамагнитных центров (см. Рис. 6.3). Сила влияния парамагнитных центров зависит как от полного электронного спина катиона (для MIL47:  $V^{4+}$ ,  $S = 1/2$ ; для MIL53:  $Cr^{3+}$ ,  $S = 3/2$ ), так и от расстояния между диполями. Геометрические параметры (Эйлеровы углы и расстояния) были взяты из имеющихся в литературе кристаллографических данных [63, 76]. Кроме спинового состояния, диполь-дипольное взаимодействие зависит от эффективного  $g$ -тензора парамагнитного центра. Поскольку структура парамагнитных центров представлена высокосимметричным октаэдральным полем лигандов, то было предположено, что  $g$ -тензор является аксиально симметричным с главной компонентой  $ZZ$  направленной вдоль направления M-O (M=V, Cr) треуголь-

ника М-О-М (см. Рис. 6.3). Величина изотропной составляющей  $g$ -тензора ранее была оценена из измерений магнитной восприимчивости, для обоих материалов  $g_{iso} \approx 2$  [63, 76]. Проведенные дополнительно измерения методом электронного парамагнитного резонанса подтвердили эти значения.

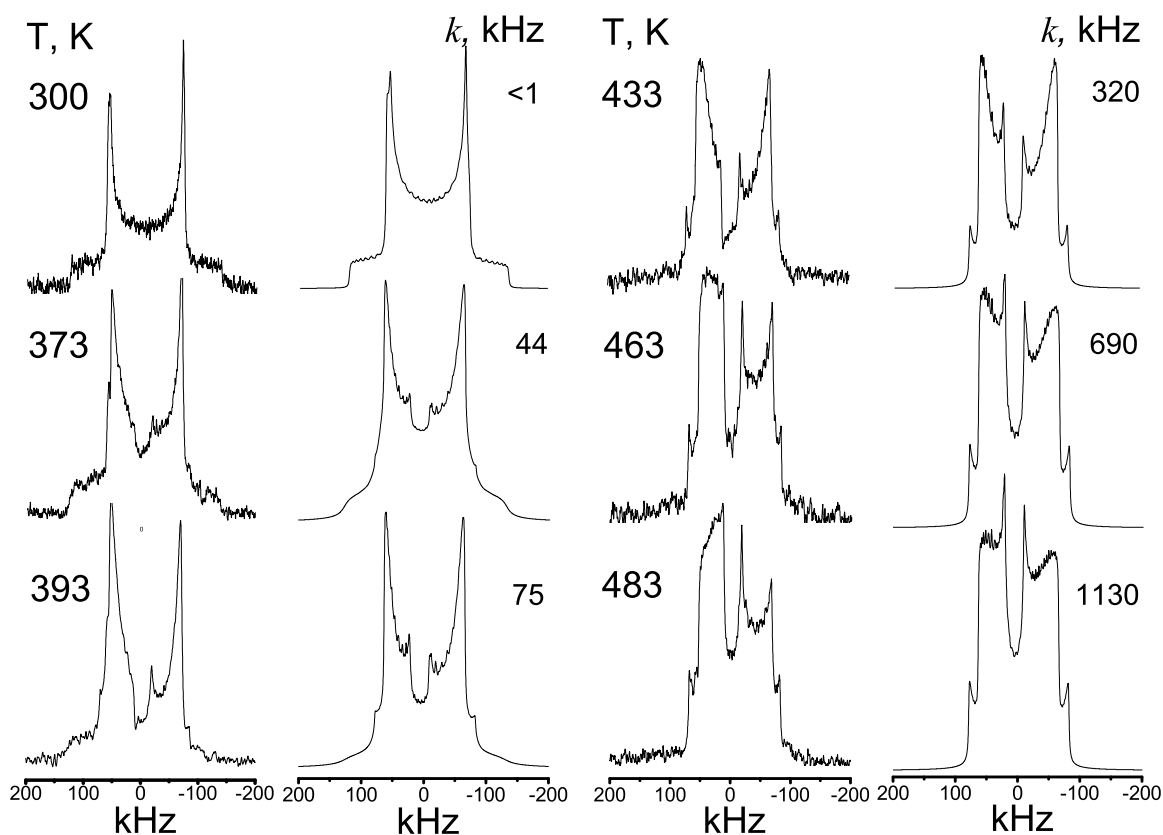


Рис. 6.1: Экспериментальные и рассчитанные спектры  $C_6D_4$  фрагментов структуры MIL-47(V),  $k$  - константа скорости  $180^\circ$  прыжков относительно  $C_2$  оси симметрии фрагмента.

Численный расчет  $^2H$  ЯМР спектров, с учетом диполь-дипольного возмущения не только показал согласие в величине изотропной составляющей эффективного  $g$ -тензора, но и позволил определить анизотропию главных осей  $g$ -тензора парамагнитных центров и  $Cr^{3+}$ : оказалось, что в MIL-47  $g$ -тензор  $V^{4+}$  близок к сферически симметричному ( $g_{xx} = g_{yy} = \sqrt{3.8}$ ,  $g_{zz} = \sqrt{4.4}$ ;  $g_{iso} = 2$ ), а для MIL-53  $g$ -тензор  $Cr^{3+}$  характеризуется более сильной анизотропией ( $g_{xx} = g_{yy} = \sqrt{3.2}$ ,  $g_{zz} = \sqrt{5.6}$ ;  $g_{iso} = 2$ ). Как уже говорилось, ориентация ZZ компоненты  $g$ -тензора задавалась направлением М-О (М=V, Cr) треугольника М-О-М. Это позволило для жесткого каркаса MIL-47(V) однозначно задать ориентацию  $g$ -тензора (фактически вектора в силу аксиальной симметрии) относительно молекулярной оси симметрии  $C_6D_4$  фрагмента  $C_2$ . В случае MIL-53(Cr) образец имеет две структурные фазы, с раскрытыми (LP) и сжатыми (NP) порами. Эксперимент ставился таким образом, что материал находился изначально в фазе с раскрытыми порами. Таким образом, ориентация  $g$ -тензора задавалась геометрией именно LP фазы (аналогичной по структуре геометрии MIL-47). Такой подход позволил очень хорошо описать

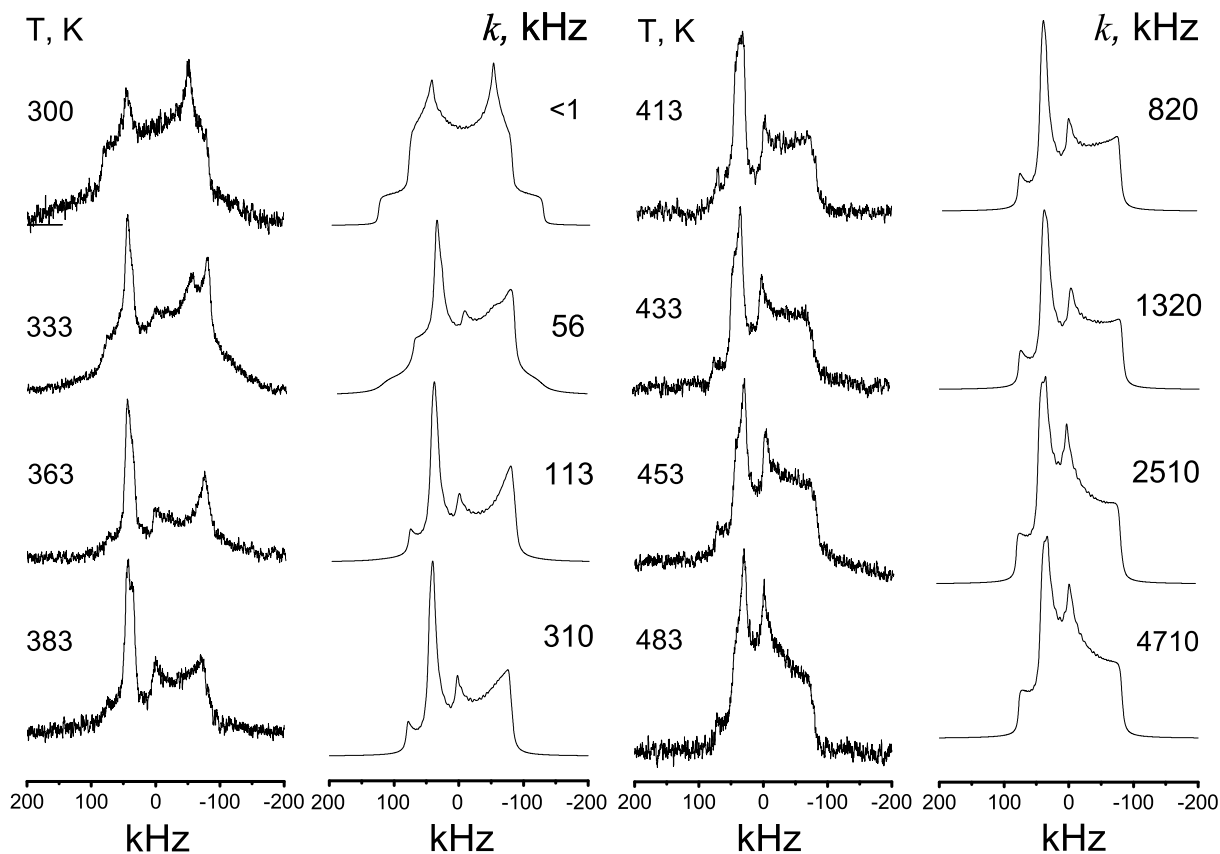


Рис. 6.2: Экспериментальные и рассчитанные спектры  $C_6D_4$  фрагментов структуры MIL-53(Cr),  $k$  - константа скорости  $180^\circ$  прыжков относительно  $C_2$  оси симметрии фрагмента.

экспериментальные спектры для температур  $T \geq 363$  К, однако для лучшего согласия с экспериментом, для температур  $T \leq 363$  оказалось необходимым уменьшить угол между вектором М-О треугольника М-О-М и оси симметрии  $C_6D_4$  фрагмента  $C_2$  на  $15^\circ$ . По всей видимости это означает, что для  $T \leq 363$  структура MIL-53(Cr) начинает перестраиваться, но детальных структурных исследований выше  $T = 300$  К на данный момент в литературе не существует.

Несмотря на присутствие диполь-дипольного возмущения, изменение формы линии  $^2H$  ЯМР спектров с ростом температуры все также отражает динамику С-Д связи:  $C_6D_4$  фрагменты в подобной структуре могут испытывать только торсионные движения относительно оси  $C_2$  симметрии. Таковые могут быть трех видов: обмен по двум положениям относительно оси симметрии (т.е.  $180^\circ$  прыжки), свободное вращение вокруг оси симметрии, либо ограниченная либрация относительно все той же оси [116]. Численный расчет экспериментальных спектров показал (см. Рис. 6.1 и 6.2), что в обоих материалах реализуется именно первая возможность (т.е.  $180^\circ$  прыжки).

В обоих случаях спектр формируется одним сигналом. Ниже  $T = 300$  К форма линии сигнала имеет характерный вид для неподвижного  $C_6D_4$  фрагмента. Выше  $T = 300$  К

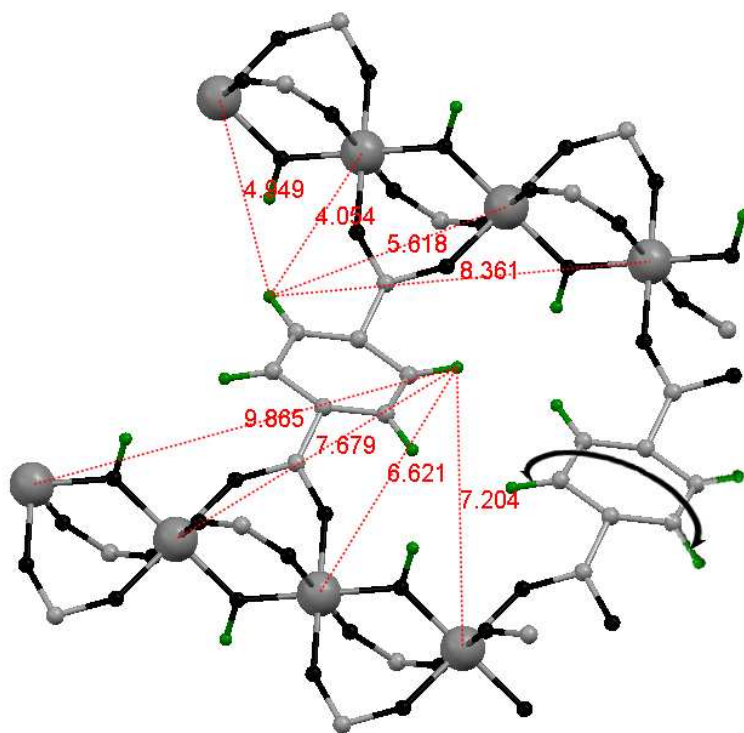


Рис. 6.3: Фрагмент структуры MIL-53(Cr), использовавшийся для получения геометрической информации для описания диполь-дипольного взаимодействия, расстояния даны в Å. Справа показано, каким образом бензольный фрагмент испытывает 180° прыжки относительно  $C_2$  оси симметрии.

форма линии отражает все более быструю вращательную динамику. Температурная зависимость скорости 180°-х прыжков показывает, что это обычный Аррениусовский процесс (см. Рис. 6.4). Для MIL-47(V) константа скорости прыжков  $k$  характеризуется активационным барьером  $E_V = 45$  кДж моль<sup>-1</sup> и предэкспоненциальным фактором  $k_{V0} = 0.88 \times 10^{11}$  с<sup>-1</sup>, а для MIL-53(Cr)  $E_{Cr} = 41$  кДж моль<sup>-1</sup> и  $k_{Cr0} = 1.26 \times 10^{11}$  с<sup>-1</sup>. Погрешность в оценке Аррениусовских параметров лежит в пределах 5%.

Таким образом видно, что скорость и активационный барьер для двух материалов зависит от природы иона металла. Чувствительность фенильного кольца к локальной структуре становится еще более явной, если сравнить полученные значения с аналогичными данными для гибридного материала MOF-5 [57, 72]: активационный барьер близок к полученным в данной работе значениям, но скорость 180°-х прыжков в обоих MIL-47 и MIL-53 как минимум на порядок медленнее чем в MOF-5.

Для температур ниже 300 К фенильные фрагменты в обоих материалах неподвижны в шкале времени <sup>2</sup>H ЯМР и константа квадрупольного взаимодействия  $Q_0 \sim 170$  кГц, а  $\eta \sim 0$ , которые являются типичными значениями для C-D связи в бензольном кольце [116, 122]. Это не столь тривиальный результат для MIL-53, так как сила диполь-дипольного взаимодействия для данных парамагнитных центров в  $\sim 5$  раз выше, чем для MIL-47 и 8 ближайших парамагнитных катионов создают почти симметричное искажение формы линии <sup>2</sup>H ЯМР спектров.

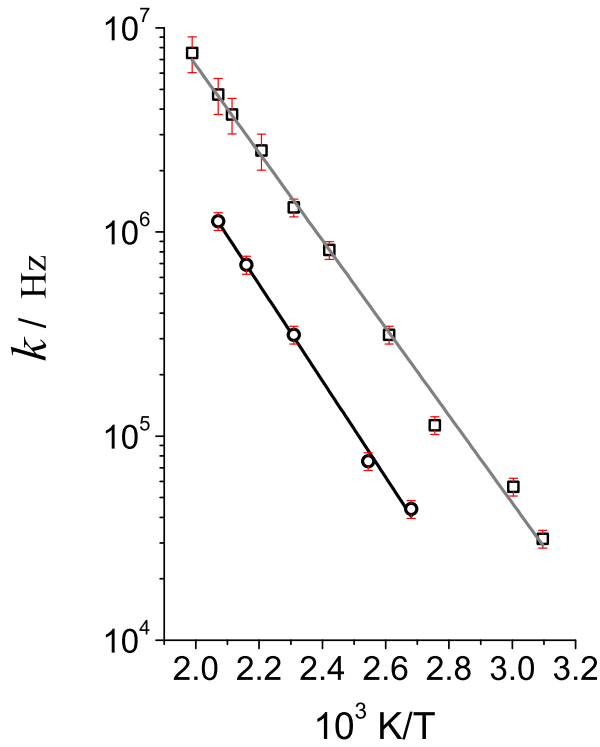


Рис. 6.4: Аррениусовская зависимость константы 180°-х прыжков  $k$  в MIL-47(V) ( $\circ$ ) и MIL-53(Cr) ( $\square$ ).

## 6.2 Квазиупругое рассеяние нейтронов

Для исследования высокочастотной динамики каркасов MIL-47(V) и MIL53(Cr), методами нейтронного рассеяния, были использованы полностью протонированные материалы. Эксперименты проводились с использованием двух длин волн рассеиваемых нейтронов: 5 Å и 8 Å, т.е. с энергией в 3.27 и 1.28 мэВ соответственно. Большая энергия рассеиваемых нейтронов позволяет исследовать колебательные моды в более широком диапазоне энергий, тогда как меньшая энергия дает лучшее разрешение упругого пика рассеяния (22 против 113 мкэВ). Спектры квазиупругого рассеяния показывают, что даже при максимальном разрешении оба материала MIL-53(Cr) и MIL-47(V) характеризуются только упругим пиком рассеяния для всех волновых векторов (см. Рис. 6.5а). Это означает, что в шкале времени  $10^{-12} - 10^{-9}$  с, высокоамплитудные движения отсутствуют, что согласуется с выше описанными результатами  $^2\text{H}$  ЯМР спектроскопии. Увеличение оси ординат показывает, что рядом с упругим пиком рассеяния в спектре присутствует пик низкочастотных колебаний (см. Рис. 6.5). Спектр соответствует  $S(2\theta, \omega)$  в области набора энергии нейтронов и, следовательно, соответствует отрицательному переносу энергии. Представленные спектры не корректировались на фактор заселенности Бозе-Эйнштейна. В MIL-47(V) основной пик приходится на 5.2 мэВ при  $T = 200$  К, менее интенсивный пик приходится на 4 мэВ, и плечо на позиции 6.3 мэВ (см. Рис. 6.5b). Также присутствует пик на позиции 10.5 мэВ, но в  $S(2\theta, \omega)$  представлении его интенсивность крайне мала. Температурная зависимость интенсивности наблюдаемых пиков полностью обратима при циклическом из-



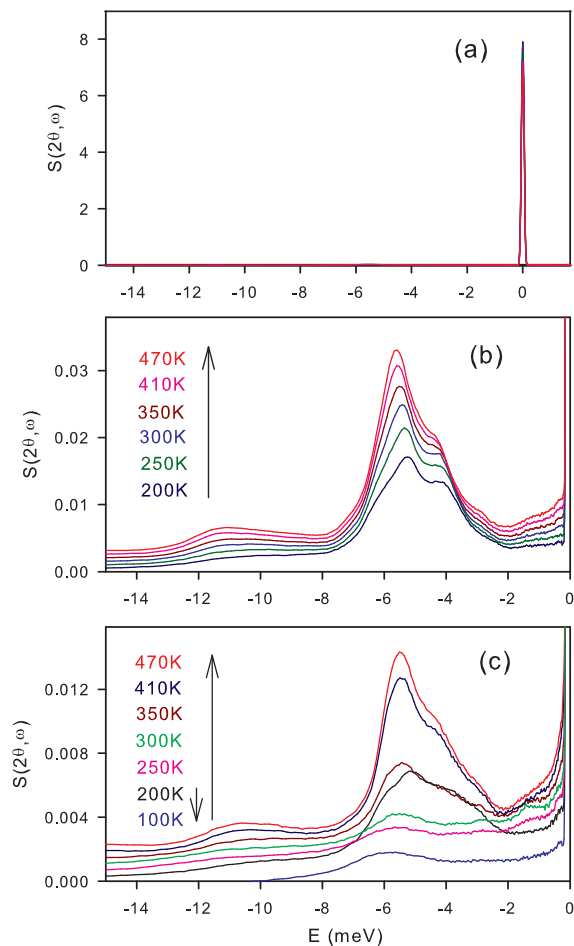


Рис. 6.5: Низкочастотные спектры неупругого рассеяния полученные для различных температур для MIL-47(V), (a) и (b), шкалы по ординате различны; и для MIL-53(Cr), (c). Все детекторы были суммированы для получения неупругого спектра.

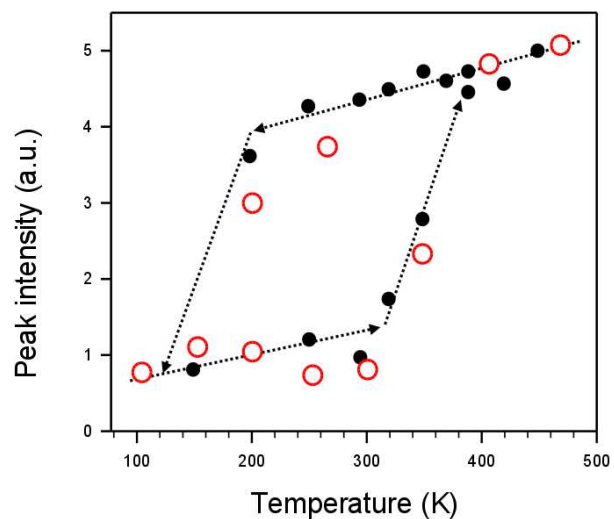


Рис. 6.6: Диаграмма структурного гистерезиса для MIL-53(Cr) (данные этой работы, красные пустые круги) и для MIL-53(Al) (данные работы [66], черные сплошные точки).

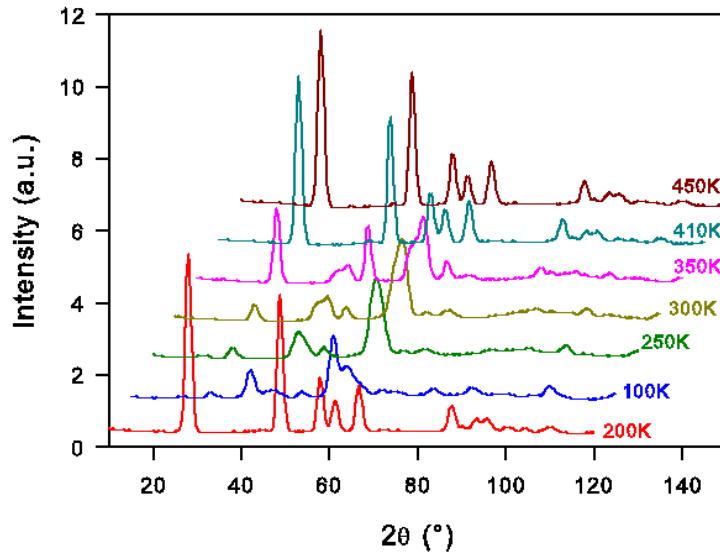


Рис. 6.7: Упругая диффракция нейтронов для MIL-53(Cr) полученная во время температурного цикла одновременно со спектрами неупругого рассеяния, показанными на Рис. 6.5(c).

менении температуры от 100 до 400 К. В случае MIL-53(Cr) наблюдается более сложная, картина, похожая на ранее представленную в работе [66], где исследовался схожий материал MIL-53(Al). В представленных в данной работе экспериментах инструментальное разрешение несколько лучше. При  $T = 200$  К, основной пик наблюдается на 5.1 мэВ, двумя плечами на 3.8 и 5.9 мэВ. Температурные циклы измеренные для MIL-53(Cr) показали (см. Рис. 6.5c), что после охлаждения с 200 К до 100 К и обратного нагрева до 250 К, интенсивность колебательного пика не восстанавливается до прежнего уровня. Необходимо нагреть образец по-крайней мере до 350 К, чтобы достигнуть начальной интенсивности. Этот результат указывает на наличие достаточно большого эффекта гистерезиса. Как показано на Рис. 6.6, изменение интенсивности в течении температурного цикла (складывая все вклады от 2 до 7 мэВ) практически совпадает с результатами для MIL-53(Al), представленными в работе [66]. Различие лишь в том, что зависимость для MIL-53(Cr) при нагреве несколько более сложная чем это наблюдается в MIL-53(Al). Следует отметить, что интенсивности представленные на Рис. 6.6, не были нормализованы на поправку заселенности уровней, поэтому реальный гистерезис должен быть, повидимому практически горизонтальной формы (это было сделано для того, чтобы можно было легко сравнивать данные этой работы с данными работы [66]). Переход из фазы с раскрытыми порами в фазу с сжатыми порами (LP-NP переход) так был прослежен путем измерения диффрактограм (см. Рис. 6.7). После медленного охлаждения до 100 К, образец практически полностью переходит в NP фазу с сжатыми порами, полное восстановление до LP фазы с раскрытыми порами происходит только при 410 К. Таким образом экспериментальные данные показывают, что низкочастотные либрационные моды  $C_6H_4$  фрагментов в MIL-47(V) и MIL-53(Cr) близки, при этом для гибкого MIL-53 эти колебательные моды напрямую свя-

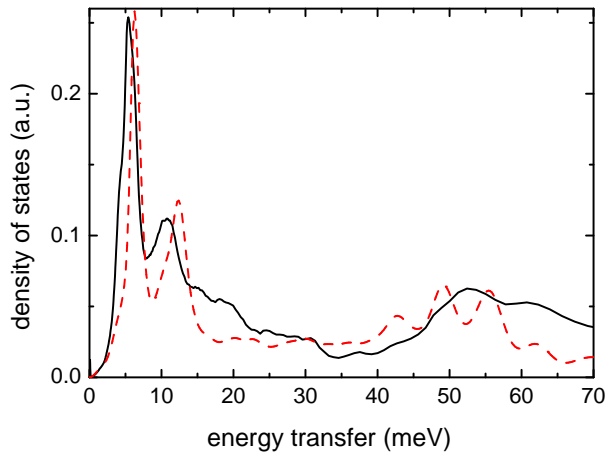


Рис. 6.8: Плотность состояний для MIL-47(V) измеренные неупругим рассеянием нейтронов при 200 К (черная сплошная линия), и рассчитанная ab-initio (красная прерывистая линия).

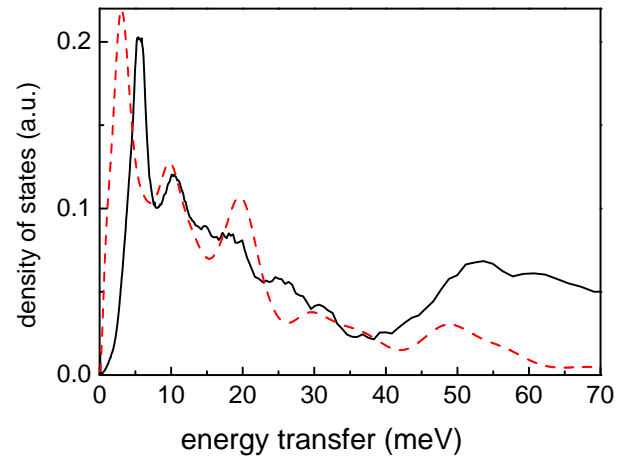


Рис. 6.9: Плотность состояний для MIL-53(Cr)-LP измеренные неупругим рассеянием нейтронов при 200 К (черная сплошная линия), и рассчитанная Ab-initio (красная прерывистая линия).

заны с фазовым переходом из LP в NP фазу и демонстрируют явления гистерезиса в процессе циклического изменения температуры. Для того чтобы соотнести наблюдаемые спектры в области неупругого рассеяния с колебательными модами структуры MIL-47(V) и MIL-53(Cr) были проведены Ab-initio расчеты. Расчеты были выполнены Мари Плазане (Marie Plazanet), CNRS, Гренобль, Франция. Все расчеты производились используя PAW формализм для метода функционала плотности (DFT) в приближении обобщенного градиента (GGA). Расчеты проводились при помощи пакета VASP [123–126]. При оптимизации структуры использовались экспериментальные кристаллографические данные. Расчет фононов оптимизированной структуры производился, используя код PHONON [127], после чего вводилась инструментальная функция разрешения прибора (IN5 и IN1). Для получения функции плотности состояний результаты численного расчета обрабатывались при помощи модуля GDOS пакета LAMP.

Для MIL-47(V) оптимизированная структура несколько отличается от экспериментальной [76]. Искажение сжимает объем элементарной ячейки примерно на 2.4 %. Спин-поляризованные расчеты указывают на стабильность низкотемпературной антиферромагнитной фазы. Это согласуется с измерениями магнитной восприимчивости в MIL-47(V) [76]. Вычисленная намагниченность на ванадиевых центрах  $\approx 0.8\mu_B$  находится в согласии со степенью окисления ванадия  $V^{4+}$  (3d1) в MIL-47(V). Тем не менее, магнитные свойства не являются определяющими при расчете фононов, в действительности наиболее важным является угол поворота  $C_6H_4$  фрагмента относительно  $C_2$  оси вращения. Достаточно небольшого отклонения угла поворота от оптимального положения, чтобы характерные частоты либрации были отрицательными. Приемлемое согласие с экспериментом было получено при использовании суперячейки состоящей из  $2 \times 1 \times 1$  элементарной ячейки и максимального отклонения атомов (в процессе колебаний) от положения равновесия в 0.015

Å. Таким образом только три частоты являются отрицательными: -3.1, -1.47 и -0.61 мэВ. Первая соответствует динамическому искажению поры (дыхание поры), остальные две соответствуют трансляционным модам колебаний кристалла. Вращательный барьер для 180°-х прыжков C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> фрагмента оценен как 588 мэВ, что находится в разумном согласии с результатами <sup>2</sup>H ЯМР эксперимента в 466 мэВ (45 кДж моль<sup>-1</sup>). На Рис. 6.8 представлены экспериментальные и рассчитанные спектры неупругого рассеяния для MIL-47(V) при  $T = 200$  К. Первый экспериментальный пик находится на 5.2 мэВ, а рассчитанный на 6.3 мэВ, определяется в основном либрацией C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> фрагмента. Данная мода частично замешана с деформацией поры. Второй пик (10.5 мэВ экспериментальное положение, 12.4 мэВ рассчитанное) соотносится с деформацией поры индуцированной вибрацией кислородов и внеплоскостными колебаниями бензольного кольца. Колебания в и вне плоскости O-V связей, совместно с более высокими модами деформации поры формируют спектр в области между 13 мэВ и 20 мэВ. Более высоким частотам соответствуют деформации бензольного кольца внутри плоскости (43 мэВ) и внеплоскостной деформации (49 мэВ и 56 мэВ). Подобные деформационные моды также наблюдались для MIL-53(Al) в работе [66].

Расчеты для LP фазы MIL-53(Cr) требуют большего внимания. Спин-поляризованные расчеты приводят к антиферромагнитной структуре, более низкой по энергии на 0.42 мэВ чем ферромагнитная. Однако, спиновая конфигурация легко меняется от антиферромагнитной к ферромагнитной при введении атомных смещений необходимых для расчета фононов. Подобная нестабильность расчетов возможно указывает на спин-решеточное взаимодействие, но первоначально приводит к широкому разбросу энергий искаженных сдвигами структур и к отрицательным частотам фононов. Без учета спиновой поляризации оптимизация приводит к структуре сжатой поре схожей с NP фазой. Чтобы обойти эту трудность, только атомные положения были подвержены оптимизации, тогда как параметры элементарной ячейки приравнивались к экспериментальным значениям. При таком подходе, оптимизированное положение атомов несильно отличается от экспериментальных [63]. Таким образом нормальные моды были рассчитаны используя одну элементарную ячейку и максимальными атомными отклонениями в 0.05 Å. На Рис. 6.9 представлены экспериментальные и рассчитанные спектры неупругого рассеяния для MIL-53(Cr) при  $T = 200$  К. Рассчитанные спектры находятся в приемлемом согласии с экспериментом. Вращательный барьер для 180°-х прыжков C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> фрагмента близок к величине для MIL-47(V) и составляет 569 мэВ. Однако расчет для антиферромагнитной конфигурации дает гораздо меньшую величину в 350 мэВ, что гораздо ближе к экспериментальному значению в 424 мэВ (41 кДж моль<sup>-1</sup>). Это также указывает на то, что спин-решеточное взаимодействие играет существенную роль для структуры данного материала. Спектры неупругого рассеяния полученные на IN1-BeF при  $T = 10$  К, были рассчитаны аналогичным образом, т.е. с оптимизацией атомных положений, но без спиновой поляризации. Результаты представленные на Рис. 6.10, показывают хорошее согласие с экспериментом. Либрационные колебания бензольного кольца находятся на позиции в 4.5 мэВ. Моды на 45, 50 и 55 мэВ соответствуют деформации бензольного кольца вне плоскости, в полном

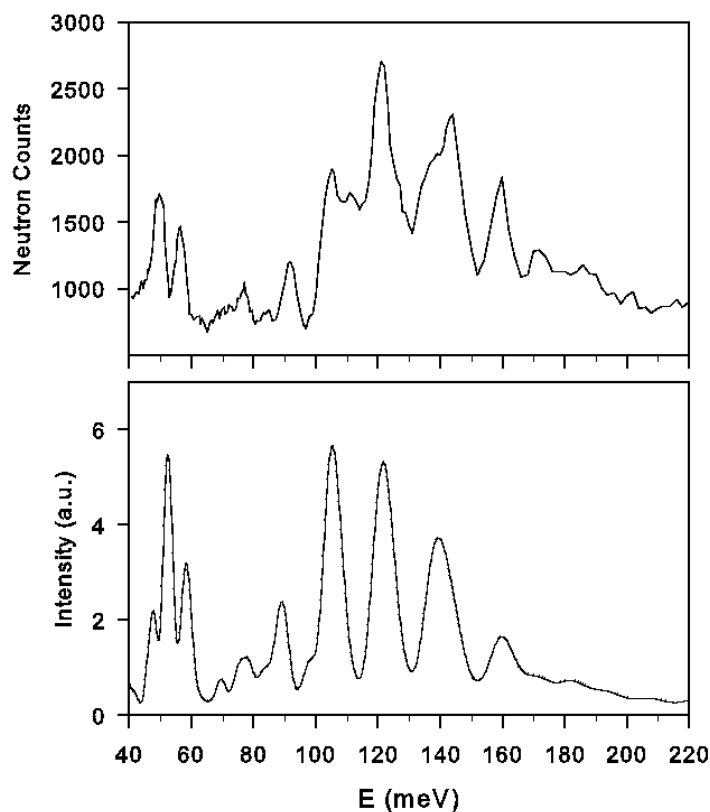


Рис. 6.10: Спектр неупругого рассеяния: измеренный на IN1-BeF (сверху) и рассчитанный (снизу), для MIL-53(Cr) в NP фазе при 10 К.

согласии с наблюдениями для MIL-53(Al) и MIL-47(V).

### 6.3 Заключение

$^2\text{H}$  ЯМР эксперименты позволили показать, что  $\text{C}_6\text{H}_4$  фрагменты в MIL-47(V) и MIL-53(Cr) вовлечены в сравнительно медленное вращательное движение:  $180^\circ$ -е прыжки относительно  $C_2$  оси симметрии бензольного кольца. Движение бензольных колец в гибком MIL-53(Cr) заметно быстрее, чем в жестком MIL-47(V) и характеризуются меньшим активационным барьером. Это указывает на то, что органические фрагменты в металлоорганических каркасах могут быть чувствительными маркерами свойств структуры этих материалов. На малых временах, характерных для локальной динамики адсорбированных в МОК молекул,  $\text{C}_6\text{H}_4$  фрагменты могут считаться неподвижными, однако для таких макроскопических медленных процессов как адсорбция или разделение небольших молекул, например  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  или  $\text{CH}_4$ , их движение может оказывать заметное влияние.

Колебательные моды  $\text{C}_6\text{H}_4$  фрагментов в MIL-47(V) и MIL-53(Cr) были также измерены неупругим рассеянием нейтронов. Либрационные колебания близки для двух материалов, при этом для гибкого MIL-53 эти колебательные моды напрямую связаны с фазовым переходом из LP в NP фазу и демонстрируют явления гистерезиса в процессе цикличе-

ского изменения температуры.. Низкочастотная динамика бензольных колец сопряженная с большими амплитудами смещений в данных материалах очень чувствительна к атомным положениям и магнитным свойствам структуры. Расчет барьера для вращательного движения  $C_6H_4$  фрагментов показывает разумное согласие с результатами  $^2H$  ЯМР экспериментов. Большая величина барьера обуславливает отсутствие заметного квазиупругого уширения спектра упругого рассеяния нейтронов.

## Выводы

Совместное использование методов нейтронного рассеяния и спектроскопии магнитного резонанса на ядрах дейтерия, предоставляя информацию о молекулярной динамике в широком временном и пространственном интервалах, позволило сделать следующие выводы о характере подвижности исследованных молекул в нано- и мезопористых материалах:

1. Как в массивных гидратах  $\text{CaCl}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ , так в диспергированных на силикагеле, молекулы воды испытывают два быстрых вида движения (с характерными временами  $10^{-10}$  с): внутримолекулярные прыжки на  $180^\circ$  относительно оси симметрии  $C_2$  и анизотропная переориентация самой оси симметрии молекулы воды. Установлено, что активационные барьеры движения определяются водородной связью молекул воды в гидратах. Кроме этого происходит медленная изотропная переориентация молекулы как целого (характерные времена  $10^{-6}$  с).
2. С помощью метода квазиупругого рассеяния нейтронов установлено, что коэффициент самодиффузии воды в селективных сорбентах воды (силикагель +  $\text{CaCl}_2$ ) увеличивается с повышением концентрации воды. Показано, что механизм диффузии сохраняется в широком временном и геометрическом масштабах. Гидраты  $\text{CaCl}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$  не формируют крупных изолированных частичек массивного гидрата в порах силикагеля, а покрывают внутреннюю поверхность пор, образуя непрерывную сеть аморфной соли для диффузии воды.
3. Показано, что молекулы линейных алканов  $n\text{-C}_6\text{-}n\text{-C}_{22}$  внутри пор цеолита 5А существуют в одном из двух взаимно переходящих состояний – свернутые (заблокированные) и растянутые (диффундирующие) молекулы. Скорость трансляционной диффузии растянутых молекул превосходит на 1-2 порядка быстрее вращательной диффузии. Доля одновременно вовлеченных в диффузию молекул зависит от отношения геометрии самой молекулы и размера пор цеолита 5А. Трансляционная диффузия немонотонно зависит от длины цепи алкана, максимальную скорость диффузии имеет алкан  $\text{C}_{12}$ , что экспериментально подтверждает наличие эффекта окна для линейных алканов в цеолите 5А.
4. Методом  $^2\text{H}$  ЯМР определено, что характерные значения барьеров для внутримолекулярного движения оставляют  $13$  кДж моль $^{-1}$  для диффундирующих молекул и слабо зависят от длины цепи алкана. Для свернутых молекул величина барьера нарастает с увеличением длины цепи от  $13$  до  $26$  кДж моль $^{-1}$  из-за постепенного

увеличения плотности упаковки свернутых молекул и усиления дисперсионных взаимодействий алкан/цеолит и алкан/алкан.

5. Определены параметры внутримолекулярного движения молекулы бутана внутри пор цеолита ZSM-5. Равновесная населенность транс/гаш конформеров различается для различных позиций в каналах и на их пересечениях, что обуславливает неравномерное распределение адсорбированных молекул в цеолите. Быстрая переориентация молекулы бутана происходит путем прыжковой анизотропной диффузии между соседними каналами и вращения молекулы относительно оси канала.
6. Методом  $^2\text{H}$  ЯМР установлено, что фенильные фрагменты в структуре металлоорганических полимеров MIL-47(V) и MIL-53(Cr) переориентируются посредством прыжков плоскости фенильного кольца вокруг оси симметрии  $C_2$  на  $180^\circ$  с характерным временем  $10^{-4} - 10^{-6}$  с. Скорость переориентации фенильного кольца в MIL-53(Cr) осуществляется на порядок быстрее по сравнению со скоростью в MIL-47(V). Методом нейтронного рассеяния обнаружено, что низкочастотные либрационные колебания идентичны для двух материалов. Обнаружено явление гистерезиса для структурного фазового перехода в процессе изменения температуры.



# Литература

1. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 5th Edition. New York: Wiley, 2007.
2. Aristov Yu. I. Novel materials for adsorptive heat pumping and storage: screening and nanotailoring of sorption properties // J. Chem. Engn. Japan. 2007. Vol. 40, no. 13. Pp. 1241–1251.
3. Aristov Yu. I., Glaznev I. S., Freni A., Restuccia G. Kinetics of water sorption on SWS-1L (calcium chloride confined to mesoporous silica gel): Influence of grain size and temperature // Chem. Engn. Sci. 2005. Vol. 125. P. 367.
4. Aristov Yu. I., Tokarev M.M., Cacciola G., Restuccia G. Selective water sorbents for multiple applications: 1. CaCl<sub>2</sub> confined in mesopores of the silica gel: sorption properties // React. Kinet. Catal. Lett. 1996. Vol. 59, no. 2. Pp. 325–334.
5. Simonova I. A., Aristov Yu. I. Sorption properties of calcium nitrate dispersed in silica gel: the effect of pore size // Rus. J. Phys. Chem. 2005. Vol. 79, no. 8. Pp. 1307–1311.
6. Токарев М.М., Козлова С.Г., Габуда С.П., Аристов Ю.И. // Журнал Структурной Химии. 1998. Vol. 39, no. 2. Pp. 261–266.
7. Leclaire A., Borel M. Le dichlorure de calcium dihydrate // Acta Cryst. 1977. Vol. B33. Pp. 1608–1610.
8. Thewalt U., Bugg C.E. Crystal structure of calcium chloride tetrahydrate // Acta Cryst. 1973. Vol. B29. P. 615.
9. Leclaire Andre, Borel Marie-Madeleine. Le dichlorure et le dibromure de Calcium hexahydrates // Acta Cryst. 1977. Vol. B33. Pp. 2938–2940.
10. Agron P.A., Busing W.R. Calcium and strontium dichloride hexahydrates by neutron diffraction // Acta Cryst. 1986. Vol. C42. Pp. 141–143.
11. Emons Hans Heinz. Structure and properties of molten salt hydrates // Electrochimica Acta. 1988. Vol. 33. P. 1243.
12. Brovchenko I., Oleinikova A. P. Interfacial and Confined Water. New York and London: ELSEVIER, 1971.

13. Dash J.G., Rempel A.W., Wettlaufer J.S. The physics of premelted ice and its geophysical consequences // *Rev. Mod. Phys.* 2006. Vol. 78, no. 3. P. 695.
14. Li J. Hydrocarbons from Methanol // *J. Chem. Phys.* 1996. Vol. 16. P. 6733.
15. Tayal V.P., Srivastava B.K., Khndelwal D.P. Librational modes of water in nickel formate dihydrate // *Appl. Spectrosc. Rev.* 1980. Vol. 16, no. 1. P. 43.
16. Parker S.F., Shankland K., Sprunt J.C., Jayasooriya U.A. The nine modes of complexed water // *Spect. Acta A.* 1997. Vol. 53. P. 2333.
17. Plazanet M., Glaznev I. S., Stepanov A. G. et al. Dynamics of hydrated water in CaCl<sub>2</sub> complexes // *Chem. Phys. Lett.* 2006. Vol. 419, no. 1-3. Pp. 111–114.
18. Chiba T. Deuteron Magnetic Resonance Study of Barium Chlorate Monohydrate // *J. Chem. Phys.* 1963. Vol. 39, no. 4. Pp. 947–953.
19. Chiba T. Deuteron Magnetic Resonance Study of Some Crystals Containing an O—D...O Bond // *J. Chem. Phys.* 1964. Vol. 41, no. 5. Pp. 1352–1358.
20. Long Joanna R., Ebelhaeuser Rainer, Griffin R. G. 2H NMR Line Shapes and Spin-Lattice Relaxation in Ba(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. // *J. Phys. Chem. A.* 1997. Vol. 101, no. 6. Pp. 988–994.
21. Wittebort R. J., Olejniczak E.T., Griffin R. G. Analysis of deuterium nuclear magnetic resonance line shapes in anisotropic media // *J. Chem. Phys.* 1987. Vol. 86. Pp. 5411–5420.
22. Stepanov A. G., Shegai T. O., Luzgin M. V. et al. Deuterium Solid-State NMR Study of the Dynamic Behavior of Deuterons and Water Molecules in Solid D<sub>3</sub>PW12O<sub>40</sub> // *J. Phys. Chem. B.* 2003. Vol. 107, no. 45. Pp. 12438–12443.
23. Габуда С.П., Лундин А.Г. // *ЖЭТФ.* 1968. Vol. 57. Pp. 1066–1071.
24. Karger J., Ruthven D. M. *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids.* New York: Wiley-Interscience, 1992.
25. Chen N. Y., Degnan T. F., Jr., Smith C. M. *Molecular Transport and Reactions in Zeolites. Design and Application of Shape Selective Catalysts.* Weinheim: VCH Publishers, Inc., 1994.
26. Yang R. T. *Gas Separation in Adsorption Processes.* Stoneham, MA: Butterworth Publishers, 1987.
27. Bee M. *Quasielastic neutron scattering.* Adam Hilger, Bristol, 1988.
28. Mezei F. (Editor). *Neutron Spin Echo.* Berlin: Springer-Verlag, 1979. Vol. 128 of *Lect. Notes Phys.*

29. Theodorou D. N., Snurr R. Q., Bell A. T. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*. 1996. Vol. 7.
30. Auerbach S. M. *Theory and Simulation of Jump Dynamics, Diffusion and Phase Equilibrium in Nanopores* // *Int. Rev. Phys. Chem.* 2000. Vol. 19. P. 155.
31. Dubbeldam D., Calero S., Maesen T. L. M., Smit B. *Incommensurate Diffusion in Confined Systems* // *Phys. Rev. Lett.* 2003. Vol. 90, no. 24. P. 245901.
32. Geil B., Isfort O., Boddenberg B. et al. *Reorientational and translational dynamics of benzene in zeolite NaY as studied by one- and two-dimensional exchange spectroscopy and static-field-gradient nuclear magnetic resonance* // *J. Chem. Phys.* 2002. Vol. 116. P. 2184.
33. Saengsawang Oraphan, Schuring Andreas, Remsungnen Tawun et al. *Rotational Motion of Pentane in the Flat  $\gamma$  Cages of Zeolite KFI* // *J. Phys. Chem. C.* 2008. Vol. 112. Pp. 5922–5929.
34. Zorine Vadim E., Magusin Pieter C. M. M., Santen Rutger A. van. *Rotational Motion of Alkanes on Zeolite ZK-5 Studied from 1H-13C NMR Cross-Relaxation* // *J. Phys. Chem. B.* 2004. Vol. 108. Pp. 5600–5608.
35. Stepanov Alexander G., Alkaev Maxim M., Shubin Alexander A. *Molecular Dynamics of Isobutyl Alcohol Inside Zeolite H-ZSM-5 as Studied by Deuterium Solid-State NMR Spectroscopy.* // *J. Phys. Chem. B.* 2000. Vol. 104, no. 32. Pp. 7677–7685.
36. Stepanov Alexander G., Alkaev Maxim M., Shubin Alexander A. et al. *Dynamics of Isobutane inside Zeolite ZSM-5. A Study with Deuterium Solid-State NMR* // *J. Phys. Chem. B.* 2002. Vol. 106, no. 39. Pp. 10114–10120.
37. Stepanov A. G., Shegai T. O., Luzgin M. V., Jovic H. *Comparison of the Dynamics of h-Hexane in ZSM-5 and 5A Zeolite Structures* // *Eur. Phys. J. E.* 2003. Vol. 12, no. 1. Pp. 57–61.
38. Stepanov Alexander G., Shubin Alexander A., Luzgin Mikhail V. et al. *Dynamics of n-Hexane Inside Silicalite, as Studied by 2H NMR* // *J. Phys. Chem. B.* 2003. Vol. 107, no. 29. Pp. 7095–7101.
39. Stepanov A. G., Shubin A. A., Luzgin M. V. et al. *Molecular dynamics of n-octane inside zeolite ZSM-5 as studied by deuterium solid-state NMR and quasi-elastic neutron scattering* // *J. Phys. Chem. B.* 1998. Vol. 102, no. 52. Pp. 10860–10870.
40. Gorring R. L. *Diffusion of Normal Paraffins in Zeolite T. Occurrence of Window Effect* // *J. Catal.* 1973. Vol. 31. Pp. 13–26.

41. Chen N. Y., Lucki S. J., Mower E. B. Cage effect on product distribution from cracking over crystalline aluminosilicate zeolites // *J. Catal.* 1969. Vol. 13. Pp. 329–332.
42. Baerlocher C., Meier W. M., Olson D. H. *Atlas of Zeolite Framework Types*. Fifth revised edition. Amsterdam: Elsevier, 2001.
43. Dubbeldam D., Smit B. Computer Simulation of Incommensurate Diffusion in Zeolites: Understanding Window Effects // *J. Phys. Chem. B.* 2003. Vol. 107, no. 44. Pp. 12138–12152.
44. Jobic H., Methivier A., Ehlers G. et al. Accelerated Diffusion of Long-Chain Alkanes between Nanosized Cavities // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2004. Vol. 43. Pp. 364–366.
45. Jobic H., Theodorou D. N. Diffusion of Long n-Alkanes in Silicalite. A Comparison between Neutron Scattering Experiments and Hierarchical Simulation Results // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110. Pp. 1964–1967.
46. Jobic H., Bee M., Caro J. Translational Mobility of n-Butane and n-Hexane in ZSM-5 Measured by Quasi-elastic neutron Scattering // *Proceedings 9th International Zeolite Conference, Montreal, 1992* / Ed. by H. J. B. T. M. M. J. von Ballmoos, R. Boston: Butterworth-Heinemann, 1993. Vol. II. P. 121. Translational mobility of n-butane and n-hexane in ZSM-5 measured by Quasi-Elastic Neutron scattering.
47. Millot B., Methivier A., Jobic H. et al. Permeation of linear and branched alkanes in ZSM-5 supported membranes. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2000. Vol. 38, no. 1. Pp. 85–95.
48. Jobic H. Diffusion of linear and branched alkanes in ZSM-5. A quasi-elastic neutron scattering study // *J. Mol. Catal. A.* 2000. Vol. 158. P. 135.
49. Jobic H., Laloue N., Laroche C. et al. Influence of Isotherm Inflection on the Loading Dependence of the Diffusivities of n-Hexane and n-Heptane in MFI Zeolite. Quasi-Elastic Neutron Scattering Experiments Supplemented by Molecular Simulations // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110. Pp. 2195–2201.
50. Leroy F., Rousseau B., Fuchs A.H. Self-diffusion of n-alkanes in silicalite using molecular dynamics simulation: A comparison between rigid and flexible frameworks // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004. Vol. 6. P. 775.
51. Leroy F., Jobic H. Influence of extra-framework cations on the diffusion of alkanes in silicalite: Comparison between quasi-elastic neutron scattering and molecular simulations // *Chem. Phys. Lett.* 2005. Vol. 406. P. 375.
52. Maginn Edward J., Bell Alexis T., Theodorou Doros N. Sorption Thermodynamics, Siting, and Conformation of Long n-Alkanes in Silicalite As Predicted by Configurational-Bias Monte Carlo Integration // *J. Phys. Chem.* 1995. Vol. 99. Pp. 2057 – 2079.

53. Maginn Edward J., Bell Alexis T., Theodorou Doros N. Dynamics of Long n-Alkanes in Silicalite: A Hierarchical Simulation Approach. // *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100, no. 17. Pp. 7155–73.
54. Vasenkov S., Bohlmann W., Galvosas P. et al. PFG NMR Study of Diffusion in MFI-Type Zeolites: Evidence of the Existence of Intracrystalline Transport Barriers // *J. Phys. Chem. B.* 2001. Vol. 105. Pp. 5922–5927.
55. June R. L., Bell A. T., Theodorou D. N. Prediction of low occupancy Sorption of Alkanes in Silicalite // *J. Phys. Chem.* 1990. Vol. 94, no. 4. Pp. 1508–1516.
56. June R. L., Bell A. T., Theodorou D. N. Molecular Dynamics Studies of Butane and hexane in Silicalite // *J. Phys. Chem.* 1992. Vol. 96. Pp. 1051–1060.
57. Li H., Eddaoudi M., O’Keeffe M., Yaghi O.M. Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Framework // *Nature.* 1999. Vol. 402. P. 276.
58. Kitagawa S., Kitaura R., Noro S. Functional Porous Coordination Polymers // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. Vol. 43. P. 2334.
59. Bradshaw D., Claridge J. B., Cussen E. J. et al. Design, Chirality, and Flexibility in Nanoporous Molecule-Based Materials // *Acc. Chem. Res.* 2005. Vol. 38. P. 273.
60. Ferey G. Hybrid porous solids: past, present, future // *Chem. Soc. Rev.* 2008. Vol. 37. P. 191.
61. Farrusseng D., Aguado S., Pinel C. Metal-Organic Frameworks: Opportunities for Catalysis // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. Vol. 48. P. 7502.
62. Ferey G., Serre C. Large breathing effects in three-dimensional porous hybrid matter: facts, analyses, rules and consequences // *Chem. Soc. Rev.* 2009. Vol. 38. P. 1380.
63. Serre C., Millange F., Thouvenot C. et al. Very large breathing effect in the first nanoporous chromium(III)-based solids: MIL-53 or CrIII(OH)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>,HO<sub>2</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>Hx,H<sub>2</sub>O<sub>y</sub> // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. Vol. 124. P. 13519.
64. Llewellyn P. L., Maurin G., Devic T. et al. Prediction of the Conditions for Breathing of Metal Organic Framework Materials Using a Combination of X-ray Powder Diffraction, Microcalorimetry, and Molecular Simulation // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130. P. 12808.
65. Boutin A., Springuel-Huet M. A., Nossov A. et al. Breathing Transitions in MIL-53(Al) Metal-Organic Framework Upon Xenon Adsorption, // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. Vol. 48. P. 8314.
66. Liu Y., Her J. H., Dailly A. et al. Reversible structural transition in MIL-53 with large temperature hysteresis // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130. P. 11813.

67. Greathouse J. A., Allendorf M. D. Force field validation for molecular dynamics simulations of IRMOF-1 and other isorecticular zinc carboxylate coordination polymers // *J. Phys. Chem. C*. 2008. Vol. 112. P. 5795.
68. Tafipolsky M., Amirjalayer S., Schmid R. Ab initio parametrized MM3 force field for the metal-organic framework MOF-5 // *J. Comput. Chem.* 2007. Vol. 28. P. 1169.
69. Zhou W., Yildirim T. Lattice Dynamics of Metal-Organic Frameworks: Neutron Inelastic Scattering and First-Principles Calculations // *Phys. Rev. B*. 2006. Vol. 74. P. 180301.
70. Jobic H., Theodorou D. N. Quasi-elastic neutron scattering and molecular dynamics simulation as complementary techniques for studying diffusion in zeolites // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2007. Vol. 102. P. 21.
71. Gonzalez J., Devi R. N., Tunstall D. P. et al. Deuterium NMR studies of framework and guest mobility in the metal-organic framework compound MOF-5,  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)_3$  // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2005. Vol. 84. P. 97.
72. Gould S. L., Tranchemontagne D., Yaghi O. M., Garcia-Garibay M. A. The Amphidynamic Character of Crystalline MOF-5: Rotational Dynamics in a Free-Volume Environment // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130. P. 3246.
73. Salles F., Jobic H., Maurin G. et al. Experimental evidence supported by simulations of a very high H-2 diffusion in metal organic framework materials // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 100, no. 24.
74. Rosenbach N., Jobic H., Ghoufi A. et al. Quasi-elastic neutron scattering and molecular dynamics study of methane diffusion in metal organic frameworks MIL-47(V) and MIL-53(Cr) // *Angew. Chem. -Int. Edit.* 2008. Vol. 47, no. 35. Pp. 6611–6615.
75. Salles F., Jobic H., Ghoufi A. et al. Transport Diffusivity of CO<sub>2</sub> in the Highly Flexible Metal-Organic Framework MIL-53(Cr) // *Angew. Chem. Int. Ed.* Vol. 48. P. 8335.
76. Barthelet K., Marrot J., Riou D., Ferey G. A Breathing Hybrid Organic-Inorganic Solid with Very Large Pores and High Magnetic Characteristics // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002. Vol. 41, no. 2. Pp. 281–284.
77. Romannikov V. N., Mastikhin V. M., Hocevar S., Drzaj B. Laws observed in the synthesis of zeolites having the structure of H-ZSM-5 and varying chemical composition // *Zeolites*. 1983. Vol. 3. Pp. 311–320.
78. Baerloche Ch., McCusker L.B. // Database of Zeolite Structures: <http://www.iza-structure.org/databases/>.
79. Ferey G., Mellot-Draznieks C., Serre C. et al. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area // *Science*. 2005. Vol. 309, no. 5743. Pp. 2040–2042.

80. Powles J. G., Strange J. H. Zero Time Resolution Nuclear Magnetic Resonance Transients in Solids // Proc. Phys. Soc. Vol. 82. P. 6.
81. Davis J. H., Jeffery K. R., Bloom M. et al. Quadrupolar echo deuteron magnetic resonance spectroscopy in ordered hydrocarbon chains. // Chem. Phys. Lett. Vol. 42. P. 390.
82. Farrar T. C., Becker E.D. Pulse and Fourier Transform NMR. Introduction to Theory and Methods. New York and London: Academic Press, 1971.
83. Antonijevic S., Wimperis S. Refocussing of chemical and paramagnetic shift anisotropies in  $^2\text{H}$  NMR using the quadrupolar-echo experiment // J. Magn. Reson. 2003. Vol. 164. P. 343.
84. 100 and More Basic NMR Experiments: A Practical Course by Siegmur Braun, Stefan Berger, Hans-Otto Kalinowski. New York: Wiley, John & Sons, Incorporated, 1996.
85. Abragam A. The Principles of Nuclear Magnetism. Oxford: Oxford University Press, 1961.
86. Spiess H. W. // Dynamic NMR Spectroscopy. Berlin: Springer-Verlag, 1978. Vol. 15. Pp. 55–214.
87. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая Механика, нерелятивистская теория. Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2001.
88. Ernst R. R., Bodenhausen G., Wokaun A. Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions. Oxford: Oxford University, 1987.
89. Macho V., Brombacher L., Spiess H.W. The NMR-WEBLAB: an internet approach to NMR lineshape analysis // Appl. Magn. Reson. 2001. Vol. 20, no. 3. Pp. 405–432.
90. Mizuno Motohiro, Itakura Naohisa, Endo Kazunaka. Effects of strong paramagnetic interactions on solid-state deuterium NMR spectra // Chem. Phys. Lett. Vol. 416. P. 358–363.
91. Torchia D. A., Szabo A. Spin-Lattice Relaxation in Solids // J. Magn. Reson. 1982. Vol. 49. Pp. 107–121.
92. Wittebort R. J., Szabo A. Theory of NMR relaxation in macromolecules: Restricted diffusion and jump models for multiple internal rotations in amino acid side chains // J. Chem. Phys. 1978. Vol. 69. P. 1722.
93. Schmidt-Rohr K., Spiess H. W. Multidimensional Solid-State NMR and Polymers. London: Academic Press, 1994.
94. Kolokolov D. I., Glaznev I. S., Aristov Y. I. et al. Water dynamics in bulk and dispersed in silica  $\text{CaCl}_2$  hydrates studied by  $^2\text{H}$ -NMR // J. Phys. Chem. C. 2008. Vol. 112, no. 33. Pp. 12853–12860.

95. Kolokolov D. I., Glaznev I. S., Aristov Y. I. et al. Water dynamics in bulk and dispersed in silica  $\text{CaCl}_2$  hydrates studied by neutron scattering methods // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009. Vol. 125. P. 46–50.
96. Soda Gen, Chiba Takehiko. Deuteron Magnetic Resonance Study of Cupric Formate Tetrahydrate  $\text{Cu}(\text{DCOO})_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$  // *J. Phys. Chem.* 1968. Vol. 50, no. 1.
97. Wittebort R. J., Usha M.G., Ruben D.J. et al. Observation of molecular reorientation in ice by proton and deuterium magnetic resonance // *J. Am. Chem. Soc.* 1988. Vol. 110, no. 17. Pp. 5668–5671.
98. Лебедев В.В. Флуктуационные эффекты в макрофизике. Москва: МЦНМО, 2004.
99. Kats E.I., Lebedev V.V., Muratov A.R. Weak crystallization theory // *Physics Report*. Vol. 228. Pp. 1–91.
100. Beck B., Villanueva-Garibay J.A., Muller K., Roduner E.  $^2\text{H}$  NMR study of dynamics, ordering, and phase transition in ferroelectric pyridinium tetrafluoroborate // *Chem. Mater.* 2003. Vol. 15. Pp. 1739–1748.
101. Hindman J. C., Svirnick.A. Relaxation Processes in Water - Spin-Lattice Relaxation of  $\text{D}_2\text{O}$  in Supercooled Water // *Journal of Physical Chemistry*. 1973. Vol. 77, no. 20. Pp. 2487–2489.
102. Teixeira M., Bellissent-Funel M.-C., Chen S.H., Dianoux A.J. Experimental Determination of the nature of diffusive motions of water molecules at low temperatures // *Phys. Rev. A*. 1985. Vol. 31, no. 3. Pp. 1913–1917.
103. Pimentel G.C., McClellan A.L. *The Hydrogen Bond*. New York: Freeman, 1960.
104. Schmider J., Muller K.  $^2\text{H}$  NMR investigations of the hexadecane/urea inclusion compound // *J. Phys. Chem. A*. 1998. Vol. 102. Pp. 1181–1193.
105. Lim Ae Ran, Jeong S. Y.  $^1\text{H}$  and  $^2\text{H}$  NMR relaxation study on the phase transition of  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  and  $(\text{NH}_4)_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$  single crystals // *J. Phys. Condens. Mat.* 2006. Vol. 18. Pp. 6759–6768.
106. Tang X. P., Wang J.C., Cary L.W. et al. A  $^{13}\text{C}$  NMR study of the molecular Dynamics and Phase transition of confined Benzene inside Titanate Nanotubes // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. Pp. 9255–9259.
107. Singwi K.S., Sjolander A. Diffusive Motions in Water and Cold Neutron Scattering // *Phys. Rev.* Vol. 119. P. 863.
108. Aristov Y.I., Glaznev I.S., Gordeeva L.G. et al. *NATO-ASI Series, Series II*. Springer, 2006.



109. Kolokolov D. I., Arzumanov S. S., Stepanov A. G., Jobic H. Dynamics of linear n-C-6-n-C-22 alkanes inside 5A zeolite studied by H-2 NMR // *J. Phys. Chem. C.* 2007. Vol. 111, no. 11. Pp. 4393–4403.
110. Boddenberg B., Beerwerth B. Proton and Deuteron Magnetic Resonance Relaxation of Benzene Adsorbed on Alumina and on a Platinum/Alumina Catalyst // *J. Phys. Chem.* 1989. Vol. 93, no. 4. Pp. 1440–1447.
111. Meirovitch E., Rananavare S.B., Freed J. H. Comments of the Interpretation of Dynamics Deuterium NMR Spectra from, Solid Inclusion Compounds // *J. Phys. Chem.* 1987. Vol. 91. Pp. 5014–5020.
112. Schwartz L. J., Meirovitch E., Ripmeester J. A., Freed J. H. Quadrupole Echo Study of Internal Motions in Polycrystalline Media // *J. Phys. Chem.* 1983. Vol. 87. Pp. 4453–4467.
113. Morrison R. T., Boyd R. N. *Organic Chemistry.* Boston: Allyn & Bacon, Inc., 1970.
114. Kolokolov D. I., Jobic H., Stepanov A. G. Mobility of n-Butane in ZSM-5 Zeolite Studied by 2H NMR // *J. Phys. Chem. C.* 2009. Vol. 114. P. 2958–2966.
115. Jelinski L.W. // *Annual Review of Materials Science.* 1985. Vol. 15. Pp. 359–377.
116. Jelinski L. W. Deuterium NMR of Solid Polymers // *High Resolution NMR Spectroscopy of Synthetic Polymers in Bulk (Methods and Stereochemical Analysis)* / Ed. by R. A. Komoroski. New York: VCH Publishers, 1986. Vol. 7. P. 335.
117. Meirovitch E., Samulski E. T., Leed A. et al. Deuterium NMR study of the structure and dynamic of the side chains of several solid polyglutamates // *J. Phys. Chem.* 1987. Vol. 91, no. 18. Pp. 4840–4851.
118. Feldhoff A., Caro J., Jobic H. et al. Intracrystalline Transport Resistance in Nanoporous Zeolite X // *ChemPhysChem.* 2009. Vol. 10. P. 2429.
119. Millot B., Methivier A., Jobic H. Adsorption of n-Alkanes on Silicalite Crystals. A Temperature-Programmed Desorption Study // *J. Phys. Chem. B.* 1998. Vol. 102. Pp. 3210–3215.
120. Kolokolov D. I., Jobic H., Stepanov A. G. et al. Dynamics of benzene rings in MIL-53(Cr) and MIL-47(V) frameworks studied by 2H NMR // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. Vol. in press.
121. Kolokolov D. I., Jobic H., Stepanov A. G. et al. Comparison of the dynamics of MIL-53(Cr) and MIL-47(V) frameworks using neutron scattering and DFT methods // *The European Physical Journal Special Topics.* 2010. Vol. in press.
122. Rinne M., Depireux J. Nuclear quadrupole coupling constant of deuterium bound to carbon in organic molecules // *Adv. Nucl. Quadrupole Reson.* 1974. Vol. 1. Pp. 357–374.

123. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium // Phys. Rev. B, <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>. Vol. 49. P. 14251.
124. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals // Phys. Rev. B. Vol. 47. P. 558.
125. Kresse G., Furthmuller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // Comput. Mater. Sci. Vol. 6. P. 15.
126. Kresse G., Furthmuller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. Vol. 54. P. 11169.
127. Parlinski K. Tracer Study of the Isomerization of Paraffins on Bifunctional Catalysts // Neutrons and numerical methods / Ed. by M. Johnson, G. Kearley, H. Buttner. Vol. 479. American Institute of Physics Conference Proceedings, <http://www.wolf.ifj.edu.pl/phonon>, 1999. P. 121.