

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕНЗОРА ХИМИЧЕСКОГО СДВИГА ^{77}Se В КРИСТАЛЛЕ СЕЛЕНИСТОЙ КИСЛОТЫ

А.Г. Лундин, Ю.Н. Москвич, А.А. Суховский

С помощью кросс-поляризации ядер ^{77}Se протонами получены спектры ЯМР высокого разрешения ^{77}Se в кристалле селенистой кислоты. Определены главные компоненты и направляющие косинусы тензора химического экранирования ядер ^{77}Se .

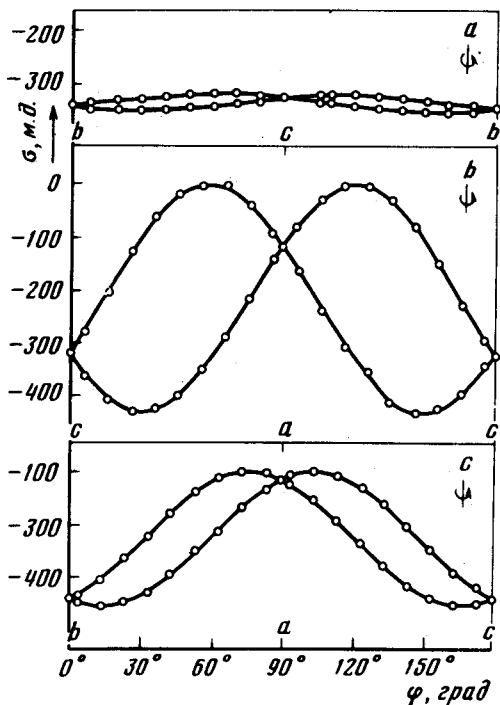
Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) редких ядер в твердых телах успешно изучается методом двойного импульсного резонанса, предложенным Пайнсом, Джибби и Уо [1]. В настоящее время изучено магнитное экранирование ядер ^{13}C , ^{29}Si , ^{15}N , имеющих малое естественное содержание, в большом количестве соединений [2], во многих из них определены тензоры химического сдвига (ХС). Экранирование ядер ^{77}Se (естественное распространение 7,5%) помимо жидкостей изучалось лишь в монокристалле металлического селена методом ЯМР широких линий [3]. В данной работе, по-видимому, впервые получены и исследованы спектры ЯМР высокого разрешения ядер ^{77}Se в твердом теле — монокристалле селенистой кислоты H_2SeO_3 .

Селенистая кислота имеет ромбическую структуру с четырьмя молекулами в элементарной ячейке ($a = 9,132\text{Å}$, $b = 5,988\text{Å}$, $c = 5,091\text{Å}$) [4]. Пространственная группа $P2_12_12_1$. Группа SeO_3 связывается в кристалле четырьмя различными водородными связями и значительно искажена. В соответствии с симметрией кристалла в общем случае спектр ЯМР ^{77}Se должен состоять из четырех линий, а при вращении вокруг осей a , b , c — из двух линий, сливающихся в одну при направлениях магнитного поля вдоль осей a , b и c .

Монокристаллы селенистой кислоты выращивались из насыщенного водного раствора. Ориентирование кристаллов проводилось с помощью рентгеновского дифрактометра. Для записи спектров ЯМР использовались кристаллы диаметром 9 мм и длиной 5 — 10 мм. Ориентационная зависимость ХС линий ЯМР ^{77}Se снималась путем вращения кристаллов вокруг кристаллографических осей a , b , c через 5° при комнатной температуре. Для уменьшения времени спин-решеточной релаксации T_1 кристаллы были облучены источником ^{60}Co дозой ~ 5 Мрад. Спектры ЯМР ^{77}Se были записаны на широкополосном импульсном спектрометре двойного резонанса лабораторного изготовления в поле 14,09 кэ. Величина магнитного поля радиочастотного импульса для протонов составляла 8 э и была достаточной для подавления диполь-дипольного взаимодействия $^1\text{H} - ^{77}\text{Se}$. Время кросс-поляризации равнялось 4 мсек. Ширина отдельной линии ЯМР ^{77}Se была 80 гц. В качестве метки использовалась концентрированная селеновая кислота H_2SeO_4 .

Ориентационные зависимости ХС ядер ^{77}Se приведены на рисунке. Как ожидалось спектры ЯМР ядер селена при вращении вокруг кристаллографических осей состоят из двух линий и с учетом симметрии крис-

талла соответствуют одной структурно-неэквивалентной группе SeO_3 . Анализ экспериментальных ориентационных зависимостей ХС проводился по обычной методике [3, 5], диагонализация тензора ХС осуществлялась с помощью ЭВМ. Полученные главные значения тензора экранирования и их направляющие косинусы приведены в таблице.



Ориентационная зависимость положений линий ЯМР ^{77}Se в кристалле селенистой кислоты при вращении вокруг трех кристаллографических осей. Химический сдвиг указан относительно жидкой селеновой кислоты H_2SeO_4

Тензор ХС ядер ^{77}Se в кристалле селенистой кислоты

Главные компоненты тензора (в м. д.) относительно жидкой H_2SeO_4			Направляющие косинусы относительно кристаллографических осей	
σ_{11}	- 450	0,506	0,357	0,785
σ_{22}	- 333	- 0,075	0,925	- 0,372
σ_{33}	1	0,859	- 0,129	- 0,495
$\bar{\sigma}$	- 261	—	—	—

Ввиду малой ширины спектральных линий экспериментальная ошибка для главных значений тензора незначительна и составляет ± 2 м. д., для их направлений 1° . Значение ХС водного 30% раствора H_2SeO_3 равно $- 270 \pm 4$ м. д., что довольно близко изотропному среднему $\bar{\sigma}$ полученного тензора. Отметим, что в таблице приведены главные значения компонент тензора ХС, связанного с одной из четырех SeO_3 групп в элементарной ячейке. В соответствии с симметрией кристалла,

основываясь лишь на угловой зависимости спектров ЯМР, нельзя приписать полученный тензор какой-либо конкретной SeO_3 группе. Имеется четыре различных варианта ориентации главных осей тензора ^{77}Se относительно каждой группы SeO_3 . Поскольку ни в одном из этих вариантов нет хорошего совпадения направлений главных осей с направлениями связей в SeO_3 группе или другими выделенными направлениями, то для окончательного выбора требуются дополнительные теоретические исследования экранирования ^{77}Se в селенистой кислоте, а также экспериментальные данные по магнитному экранированию в других кристаллах различной симметрии (желательно триклинной), содержащих группы SeO_3 . Авторы благодарны О.В. Фалалееву за полезные обсуждения.

Институт физики
им. Л.В.Киренского
Академии наук СССР
Сибирское отделение

Поступила в редакцию
15 апреля 1978 г.

Литература

- [1] A.Pines, M.G.Gibby, J.S.Waugh. J.Chem. Phys., **59**, 569, 1973.
 - [2] M.Mehring. "High Resolution NMR Spectroscopy in Solids", vol. 11 of "NMR Basic Principles and Progress", ed. by P.Kiehl, E.Fluck and R.Kosfeld, New York, 1976.
 - [3] A.Koma. Phys. Stat. Sol. (b)., **56**, 655, 1973.
 - [4] F.Krebs Larsen, M.S.Lehmann, I.Stofte. Acta Chem. Scand., **25**, 1233, 1971.
 - [5] U.Haeberlen. "High Resolution NMR in Solids, Selective Averaging", Supplement 1 to "Advances in Magnetic Resonance", ed. by J.S.Waugh, New York, 1976.
-