

О ВЛИЯНИИ ПРИМЕСЕЙ, ИСКАЖАЮЩИХ РЕШЕТКУ, НА СПЕКТРЫ ПРОТОННОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Э.П.Зеев, А.Г.Лундин

При исследовании протонного магнитного резонанса (ПМР) в синтезированном в лаборатории гексацианоосмиате калия $K_4 Os(CN)_6 \cdot 3H_2O$ было обнаружено, что спектры поликристаллических образцов, записанные при комнатной температуре (рис.1), резко отличаются от спектров изоморфного ферроцианида калия $K_4 Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, изучавшегося ранее. Исследование центрального пика в спектре показало, что он имеет ширину не более сотых долей эрстеда и может быть поэтому объяснен только наличием диффузии молекул воды в решетке кристалла. (Большая ширина централь-

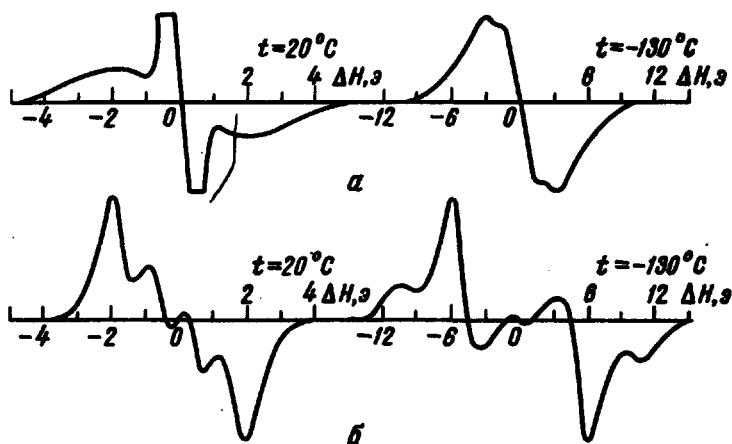


Рис.1. Спектры ПМР (производные линий поглощения) поликристаллического $K_4 Os(CN)_6 \cdot 3H_2O$ при различных температурах, указанных на рисунке *a* — до очистки, *b* — после очистки

ного максимума на рис.1 вызвана большой модуляцией, примененной здесь для того, чтобы прописать слабые "крылья" спектра.) Можно было предположить, что эта диффузия связана с наличием свободной или слабо связанной воды, адсорбированной образцом, однако тщательная сушка образцов не изменила вида спектров.

При охлаждении образцов, с целью "вымораживания" подвижности молекул воды, интенсивность узкого центрального пика мало изменялась до $\sim -59^\circ C$, где в интервале температур в несколько градусов он исчезал. Но и ниже этой температуры в спектрах сохранялся заметный центральный максимум и спектр, как это видно из рис.1, даже при температуре $-130^\circ C$ существенно отличается от характерных спектров (см. [1]) гидратов с "жесткой решеткой". Температурный ход кривой вторых моментов (S_2) также свидетельствовал о том, что с понижением температуры подвиж-

ность молекул воды убывает очень медленно (рис.2, кривая *a*) и при температуре -130°C величина S_2 значительно меньше значений, характеризующих молекулы воды в "жесткой решетке".

Было высказано предположение, что столь высокая подвижность молекул воды вызвана примесями, искажающими решетку кристалла. Анализ образцов показал, что они могли содержать несколько процентов приме-

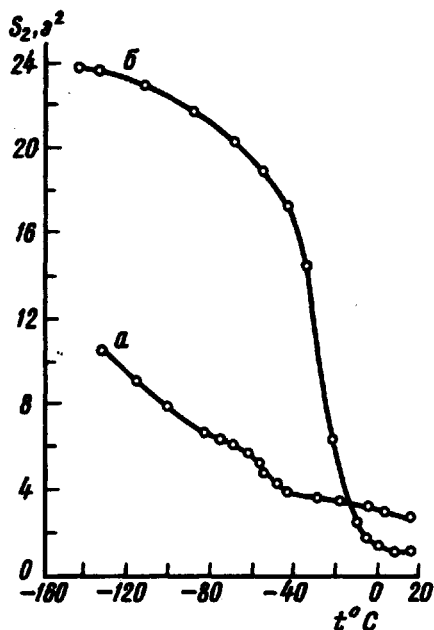


Рис.2. Температурные зависимости вторых моментов $\text{K}_4\text{Os}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *a* – до очистки, *б* – после пятикратной перекристаллизации

сей, в основном KCN. В связи с этим были записаны спектры ПМР $\text{K}_4\text{Os}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и изоморфных соединений $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_4\text{Ru}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при различном содержании примесей. Очистка образцов производилась путем их многократной (до 5–6 раз) перекристаллизации. После нескольких циклов перекристаллизации ферроцианид калия, имеющий обычно желтый цвет, приобретал светлую окраску со слабым желтым оттенком, а гексацианоосмиат калия – белый цвет с легким голубоватым оттенком.

После очистки образцов вид спектра и кривая температурной зависимости вторых моментов, как это видно из рис.1 и 2 существенно изменились. Отметим, что спектры всех трех исследованных соединений при комнатной температуре после тщательной очистки приобретают одинаковую форму, подобную приведенной на рис.1, *б*. При низкой температуре спектры всех трех соединений подобны приведенному на рис.1, *б*, для соответствующей температуры.

На рис.3 приведены температурные зависимости S_2 для коммерческого (квалификации ХЧ) и очищенного путем двух и пятикратной перекристаллизации ферроцианида калия. Видно, что по мере очистки образцов тем-

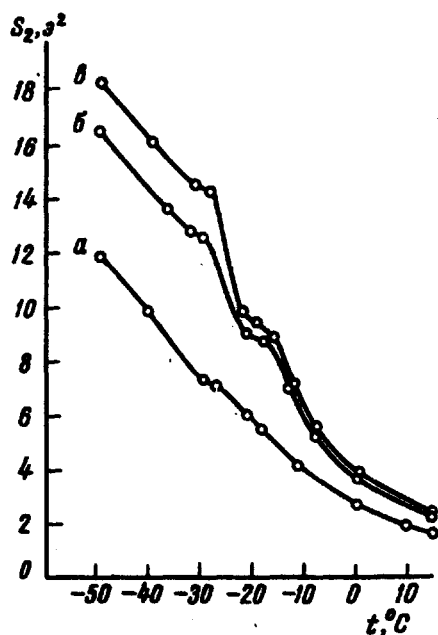


Рис.3. Температурные зависимости вторых моментов $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *a* – образец марки ХЧ, *б* – после двухкратной перекристаллизации, *в* – после пятикратной перекристаллизации

пературный интервал, в котором происходит изменение S_2 , значительно сужается, при чем в точке сегнетоэлектрического фазового перехода ($-24,5^\circ\text{C}$) скачек второго момента носит все более выраженный характер. В связи в этом следует отметить, что различия в форме спектров и характере кривых температурных зависимостей вторых моментов, приводимых для поликристаллического ферроцианида калия в различных работах [2–4] связаны, по-видимому, именно с наличием небольших количеств примесей в исследованных образцах.

Влияние примесей на спектры ЯМР ядер со спином $l > 1/2$, обладающих квадрупольным моментом хорошо известно [5,6] и объясняется тем, что атомы примеси, вакансии и другие дефекты решетки, приводят к появлению различных по величине градиентов электрического поля в месте локализации резонирующих ядер, а также уменьшением времени релаксации, вызванном большой скоростью диффузии в дефектном кристалле.

Описанное выше сильное влияние относительно малых количеств примесей на спектры протонного магнитного резонанса наблюдается впер-

вые. Причина этого явления заключается, по-видимому, в хорошо известном увеличении диффузионной подвижности (в данном случае молекул H_2O) в кристалле, обладающем дефектами.

Институт физики Сибирского отделения
Академии наук СССР

Поступило в редакцию
9 января 1967 г.

Литература

- [1] Э.Эндрю. Ядерный магнитный резонанс. ИЛ, Москва, 1957.
- [2] А.Г.Лундин, Г.М.Михайлов, С.П.Габуда. ДАН, **136**, 864, 1961.
- [3] R.Blinс, M.Brenman, J.Waugh. J.Chem. Phys. **35**, 1770, 1961.
- [4] R.Kiriyama, H.Kiriyama, T.Wada, Niizeki, H.Hirabayashi. J.Phys. Soc. Japan, **19**, 540, 1964.
- [5] M.N.Cohen, F.Reif. Solid State Physics, **5**, 321, 1957.
- [6] М.И.Корнфельд, В.В.Леманов. ЖЭТФ, **41**, 1454, 1961.