

## ОБЗОРЫ

УДК 544.2

Посвящается 80-летию профессора С.П. Габуды

МОДЕЛЬ С.П. ГАБУДЫ УСРЕДНЕНИЯ ЛОКАЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ  
В ЯМР ТВЕРДОГО ТЕЛА. ПОДВИЖНОСТЬ АТОМОВ И МОЛЕКУЛС.Г. Козлова<sup>1</sup>, Н.А. Сергеев<sup>2</sup>, В.М. Бузник<sup>3,4</sup><sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: sgk@niic.nsc.ru

<sup>2</sup>Institute of Physics, University of Szczecin, Poland<sup>3</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва, Россия<sup>4</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия

Статья поступила 15 сентября 2015 г.

В обзоре представлены основные результаты исследований проф. С.П. Габуды, посвященные изучению подвижности атомов и молекул методом ЯМР. Изложены основные принципы предложенной им модели усреднения локальных магнитных полей в условиях атомной и молекулярной подвижности, которая позволяет связать параметры этих полей со структурными особенностями подвижности атомов и молекул и межмолекулярными взаимодействиями. Рассмотрены ионные и молекулярные кристаллы, цеолиты, молекулярные сита, гидратированные белки и др. Обсуждаются фазовые переходы в гостевых подсистемах, эффекты динамической разупорядоченности и влияние коррелированного движения электронов на подвижность атомов и молекул и их локализацию.

DOI: 10.15372/JSC20160201

**Ключевые слова:** ЯМР, подвижность атомов и молекул, твердое тело.

## ВВЕДЕНИЕ

Основой метода ЯМР ядер со спином  $I = 1/2$  является измерение локальных магнитных полей на ядрах, источником которых являются магнитные моменты других ядер и электронов, электронных орбитальных токов и др. [ 1, 2 ]. Внутренняя подвижность атомов приводит к усреднению и, как следствие, уменьшению локальных магнитных полей на резонирующих ядрах, если корреляционная частота движения ядер  $\nu_c$  больше, чем ширина линии ЯМР ( $\nu_c \geq 10^4$  Гц) [ 3 ]. В диамагнитных кристаллах, где электронные моменты спарены и их воздействие исключено, основным источником локальных магнитных полей ( $h^{loc}$ ) являются магнитные моменты соседних атомных ядер ( $\mu$ ) исследуемого твердотельного образца. Например, для кристаллогидратов спектры ЯМР на ядрах атомов водорода молекул воды резонансная линия имеет форму дублета Пейка [ 4 ] с расщеплением  $2h^{loc}$ , обусловленным внутримолекулярным дипольным взаимодействием магнитных моментов ядер двух протонов [ 4 ]. Характерная форма спектров ЯМР  $^1\text{H}$  для "неподвижных" молекул воды в поликристалле (например, в поликристалле гипса) представлена на рис. 1 (слева). Максимальное расщепление  $2h^{loc}$  ( $z$ -компонент) в дублетах таких спектров достигает 21—22 Гц [ 4 ]. В центре рисунка показан ЯМР спектр молекул воды при их интенсивной подвижности в кристаллической решетке ( $2h^{loc}$  составляет менее 10 Гц) [ 5—8 ]. Справа приведен типичный спектр жидкости, представляющий узкую одиночную линию ( $\langle h^{loc} \rangle = 0$ ). Отметим также, что такая же линия может встретиться и в кристаллической

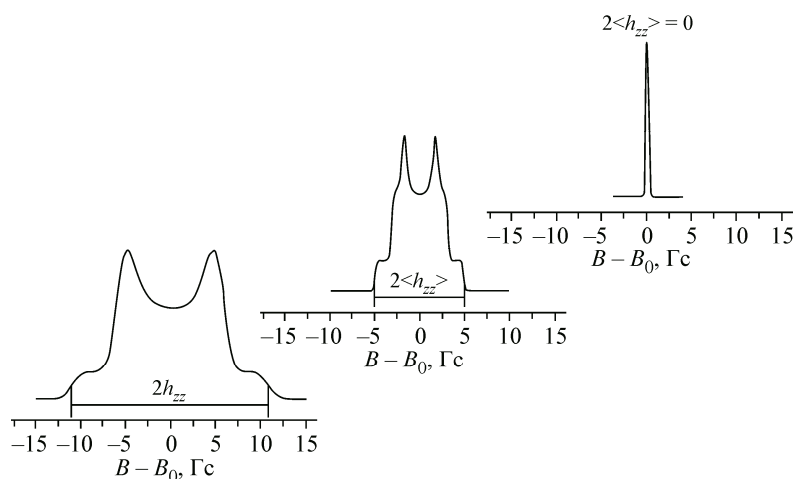


Рис. 1. Сопоставление типичного спектра ЯМР  $^1\text{H}$  в поликристаллах для молекул воды при их интенсивной подвижности в кристаллической решетке (в центре) с аналогичными спектрами гомогенных состояний (твердого и жидкого).  
 $2h_{zz}$  —  $z$ -компонент  $2h^{\text{loc}}$

решетке. Причина заключается в том, что при наличии внутренней подвижности на резонирующее ядро в кристалле экспериментально фиксируется не мгновенное локальное магнитное поле  $h^{\text{loc}}$ , а среднее по времени локальное магнитное поле  $\langle h^{\text{loc}} \rangle$ . Оно определяется конкретным механизмом движения, поэтому из анализа значений  $\langle h^{\text{loc}} \rangle$  и их угловой зависимости по отношению к внешнему магнитному полю можно определить траекторию движения молекул воды в различных гидратированных объектах.

Попытки интерпретации узких дублетов, регистрируемых в кристаллогидратах при высоких температурах, предпринимались неоднократно [5–9]. В [5] сужение спектра в гидратах связывали с появлением у молекул воды двух степеней свободы: вращения вокруг оси симметрии второго порядка молекулы и одновременной прецессии этой оси вокруг некоторого выделенного направления в кристалле. Угол прецессии определяет величину усредненного дублетного расщепления  $2\langle h^{\text{loc}} \rangle$ . В работах [6, 9] предлагалась модель свободного анизотропного вращательного движения молекул воды, характеризуемого непрерывной функцией распределения вероятностей различных ориентаций векторов, соединяющих магнитные моменты ядер атомов водорода в молекуле воды ( $\mathbf{p}$ — $\mathbf{p}$  векторы), относительно осей кристалла. Вид этой функции определяет как величину, так и угловую зависимость  $2\langle h^{\text{loc}} \rangle$ . В работе [7] предполагалось, что функция распределения вероятностей различных ориентаций  $\mathbf{p}$ — $\mathbf{p}$  вектора отлична от нуля лишь для некоторых фиксированных относительно кристалла направлений кристаллической решетки, как для реориентационного движения. Отмеченные модели удовлетворительно объясняют лишь часть экспериментальных фактов, связанных с возникновением узких дублетов. При этом приходится вводить различные предположения о том, например, что ансамбль из молекул воды в кристалле очень слабо связан с кристаллической решеткой и ведет себя как почти свободная система вращающихся молекул. Для объяснения единственного дублета в системах с несколькими структурно-неэквивалентными молекулами воды при  $\nu_c \geq 10^4$  Гц приходится предполагать, что характер движения идентичен для всех молекул воды и совершенно не зависит от их ближайшего окружения.

В работе [10] С.П. Габуда и А.Г. Лундин одними из первых обратили внимание на то, что угловые зависимости всех наблюдаемых в кристаллогидратах суженных дублетов можно отнести к одной из трех зависимостей:

$$2\langle h^{\text{loc}} \rangle = A(3\cos^2\gamma - 1) + B\sin^2\gamma\cos^2\varphi, \quad (1)$$

$$2\langle h^{\text{loc}} \rangle = C(3\cos^2\gamma - 1), \quad (2)$$

$$2\langle h^{\text{loc}} \rangle = 0. \quad (3)$$

В (1) и (2) углы  $\gamma$  и  $\varphi$  — сферические углы, определяющие ориентацию вектора магнитного поля;  $A, B, C$  — структурные параметры, не зависящие от  $\gamma$  и  $\varphi$ .

С.П. Габуда впервые показал [ 11 ], что наличие только трех возможных угловых зависимостей суженных дублетов связано с симметрией расположения в  $\mathbf{p}$ — $\mathbf{p}$  векторов движущейся в кристалле молекулы воды. Он предложил также простую и физически наглядную модель расчета суженных дублетных расщеплений, в основу которой положен вакансионный механизм диффузии молекул воды [ 10, 11 ]. Эта модель усреднения локальных магнитных полей (модель Габуды) позволила связать основные характеристики спектров ЯМР кристалла при наличии подвижности с характеристиками спектров ЯМР в "отсутствии" внутренней подвижности [ 10, 11 ]. "Отсутствие" подвижности имеет здесь условный смысл и относится к состоянию, в котором температура кристалла понижена настолько, что средняя частота движения молекул  $\nu_c \ll 10^4$  Гц и их движение уже не влияет на спектр ЯМР (т.е. нет усреднения  $h^{\text{loc}}$ ).

### ЯМР СПЕКТРЫ И МОДЕЛЬ С.П. ГАБУДЫ УСРЕДНЕНИЯ ЛОКАЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ

#### Основные принципы модели

Как сказано выше, для большинства кристаллов, в которых механизм диффузии воды является вакансионным, при частоте диффузионных прыжков молекул порядка  $10^4$ — $10^6$  Гц происходит динамическое сужение спектров ЯМР [ 12 ]. В каждой из занимаемых в процессе диффузии равновесных позиций молекула воды ориентирована определенным для данного узла образом (например, чтобы возник локальный минимум энергии для позиции молекулы за счет образования водородных связей, взаимодействия между ионами и полярными группами молекул или флуктуациями их электронной плотности и др. механизмы). Если время перехода из одного узла в другой много меньше времени жизни молекулы в каждом узле, то усреднение по времени  $h^{\text{loc}}$  сведется к среднему значению  $\langle h^{\text{loc}} \rangle$  для ансамбля молекул в соответствии с их положением и ориентацией  $\mathbf{p}$ — $\mathbf{p}$  векторов. Если  $\mathbf{p}$ — $\mathbf{p}$  вектор в процессе диффузии принимает  $m$  допустимых структурной положений, каждое из которых характеризуется относительным весом  $p_i$  ( $p_i$  — статистическая вероятность заселения  $i$ -го узла, удовлетворяющая условию  $\sum_{i=1}^m p_i = 1$ ) и локальным магнитным полем  $h_i^{\text{loc}}$ , то среднее значение внутримолекулярной части локального поля описывается выражением [ 10 ]:

$$\langle h^{\text{loc}} \rangle = \sum_{i=1}^m p_i h_i^{\text{loc}}, \quad (4)$$

где

$$h_i^{\text{loc}} = \pm \frac{3\gamma\hbar}{4} \frac{3\cos^2\theta_i - 1}{R_i^3}. \quad (5)$$

Здесь  $R_i$  — расстояние между двумя магнитными моментами протонов молекулы воды;  $\theta_i$  — угол между направлениями внешнего магнитного поля и  $\mathbf{p}$ — $\mathbf{p}$  вектора в  $i$ -ом положении. Выражение (4) представляет в общем виде взаимосвязь усредненного значения локального поля  $\langle h^{\text{loc}} \rangle$  со структурными параметрами  $R_i$ ,  $p_i$  и  $\theta_i$ , которые определяют локализацию молекул воды в кристалле и ее механизм диффузии. Важно отметить, что  $\langle h^{\text{loc}} \rangle$  непосредственно связано с  $R_i$ ,  $p_i$  и  $\theta_i$ , которые могут быть определены из спектров ЯМР при низких температурах. При низких температурах, когда диффузия идет медленно, каждое из допустимых структурно-неэквивалентных положений молекулы воды ( $m$ ) дает свой дублет ( $i$ ). Относительные интенсивности  $p_i$  и угловые зависимости этих дублетов определяются по экспериментальным ЯМР спектрам.

Межмолекулярная часть  $\langle h^{\text{loc}} \rangle$  определяется аналогично (4) и в основном влияет только на ширину компонент спектральной линии [ 13, 14 ], так как расстояния между магнитными моментами много больше значений  $R_i$ .

### Усредненные локальные магнитные поля и симметрия кристаллов

Выражение (4) представляет взаимосвязь усредненного значения локального магнитного поля со структурными параметрами  $R_i$ ,  $p_i$  и  $\theta_i$ . Важно подчеркнуть, что выражение (5), входящее в (4), получено в предположении, что ось  $z$  прямоугольной системы координат выбрана в кристалле вдоль направления внешнего магнитного поля  $H_0$  [4]. При изменении ориентации кристалла во внешнем магнитном поле углы  $\theta_i$  варьируются между направлением внешнего магнитного поля и  $\mathbf{p}-\mathbf{p}$  векторами в  $i$ -ых положениях молекулы воды, что создает определенные трудности при вычислении  $\langle h^{\text{loc}} \rangle$  по формулам (4) и (5). Кроме этого, как было показано в [11, 15], характер угловой зависимости суженного дублета определяется симметрией взаимного расположения  $\mathbf{p}-\mathbf{p}$  векторов диффундирующей молекулы воды, которая однозначно связана с симметрией кристалла. Для выяснения этой зависимости удобно воспользоваться тензором магнитного диполь-дипольного взаимодействия ( $D_{kl}$ ) [15]:

$$D_{kl}^i = (3r_k^i r_l^i - \delta_{kl}) / \mathbf{R}_i^3 = \frac{1}{\mathbf{R}_i^3} \begin{pmatrix} 3x_i^2 - 1 & 3x_i y_i & 3x_i z_i \\ 3x_i y_i & 3y_i^2 - 1 & 3y_i z_i \\ 3x_i z_i & 3y_i z_i & 3z_i^2 - 1 \end{pmatrix}, \quad (6)$$

где  $k, l = x, y, z$ ;  $\delta_{kl}$  — символ Кронекера и  $r_x^i \equiv x_i$ ,  $r_y^i \equiv y_i$ ,  $r_z^i \equiv z_i$  — направляющие косинусы межъядерного вектора  $\mathbf{R}_i$ .

Легко проверить, что тензор  $D_{kl}^i$  является аксиально-симметричным со следом, равным нулю

$$D_{xx}^i + D_{yy}^i + D_{zz}^i = 0. \quad (7)$$

Поскольку в системе координат, в которой внешнее магнитное поле направлено вдоль оси  $z$ , имеем  $\cos \theta_i \equiv r_z^i$ , из формул (5) и (4) находим

$$h_i^{\text{loc}} = \pm \frac{3\gamma\hbar}{4} D_{zz}^i, \quad (8)$$

$$2\langle h^{\text{loc}} \rangle = W \langle D_{zz} \rangle, \quad (9)$$

где  $W = 3\gamma\hbar/2$  и

$$\langle D_{zz} \rangle = \sum_{i=1}^m p_i D_{zz}^i. \quad (10)$$

Если выбрать жестко связанную с кристаллом прямоугольную систему координат ( $x, y, z$ ) и использовать формулу преобразования компонент тензора второго ранга при переходе от одной прямоугольной системы координат к другой, приходим к выражению [15]:

$$D_{zz}^i = \sum_{k,l=x,y,z} h_k D_{kl}^i h_l. \quad (11)$$

Здесь  $h_k, h_l$  — направляющие косинусы вектора постоянного магнитного поля в жестко связанной с кристаллом системе координат ( $x, y, z$ ). Компоненты  $D_{kl}^i$  тензора диполь-дипольного взаимодействия в (11) также определены в системе координат ( $x, y, z$ ).

В процессе диффузии, как отмечалось выше, когда молекула воды последовательно занимает  $m$  допустимых мест локализации (каждое с вероятностью  $p_i$ ) в течение времени много меньшего, чем время спин-спиновой релаксации, локальные магнитные поля на протонах усредняются по всем  $m$  положениям, что приводит к замене нескольких дублетов в спектре ЯМР на один суженный дублет.

Учитывая (9)—(11), получаем следующее выражение, описывающее ориентационную зависимость дублета, суженного в результате движения молекул воды:

$$2\langle h^{\text{loc}} \rangle = W \sum_{k,l=x,y,z} h_k \langle D_{kl} \rangle h_l, \quad (12)$$

где

$$\langle D_{kl} \rangle = \sum_{i=1}^m p_i D_{kl}^i. \quad (13)$$

$\langle D_{kl} \rangle$  представляет собой усредненный по траектории движения молекулы воды тензор диполь-дипольного взаимодействия. Отметим, что предложенный С.П. Габудой подход удобно применять и в тех случаях, когда необходимо производить усреднение локального поля, в частности при рассмотрении процесса реориентации и колебаний молекул в кристаллах.

В реальной ситуации тензоры  $D_{kl}^i$  в (13) предварительно должны быть усреднены по колебательному движению молекул, как показано в [ 16, 17 ], так как реальные молекулы в кристалле качаются около положения равновесия с частотой  $\sim 10^{12}$  Гц, что приводит к дополнительному усреднению расщеплений  $2h^{\text{loc}}$ .

В формуле (12), в отличие от (5), при изменении ориентации кристалла во внешнем магнитном поле изменяются только направляющие косинусы вектора постоянного магнитного поля в жестко связанной с кристаллом системе координат  $(x, y, z)$ . Компоненты усредненного тензора  $\langle D_{kl} \rangle$  не зависят от ориентации внешнего магнитного поля. Это позволяет достаточно просто провести анализ влияния симметрии взаимного расположения  $\mathbf{p}$ — $\mathbf{p}$  векторов диффундирующей молекулы воды, которая однозначно связана с симметрией кристалла, на характер угловой зависимости суженного дублета [ 11, 15 ].

Каждому  $i$ -му положению молекулы воды в кристалле (за исключением молекул, связанных трансляцией или инверсией) соответствует свой тензор диполь-дипольного взаимодействия  $D_{kl}^i$ , причем тензоры, соответствующие структурно-эквивалентным молекулам, переводятся друг в друга преобразованиями симметрии кристалла. Тензор  $\langle D_{kl} \rangle$  должен отражать симметрию взаимного расположения фиксированных позиций, последовательно занимаемых  $\mathbf{p}$ — $\mathbf{p}$  вектором при диффузии, и это налагает на него определенные ограничения [ 11, 15 ].

Если фиксированные положения  $\mathbf{p}$ — $\mathbf{p}$  вектора связаны элементами симметрии одной из низших сингоний (триклинной, моноклинной, ромбической), тензор  $\langle D_{kl} \rangle$  является "трехосным" и в системе его главных осей, т.е. системы координат, в которой недиагональные элементы  $\langle D_{kl} \rangle = 0$  для  $k \neq l$ , ориентационная зависимость дублетного расщепления имеет вид

$$\begin{aligned} 2\langle h^{\text{loc}} \rangle &= W(\langle D_{xx} \rangle h_x^2 + \langle D_{yy} \rangle h_y^2 + \langle D_{zz} \rangle h_z^2) = \\ &= \frac{1}{2} W[(\langle D_{xx} \rangle - \langle D_{yy} \rangle) \sin^2 \gamma \cos 2\varphi + \langle D_{zz} \rangle (3 \cos^2 \gamma - 1)]. \end{aligned} \quad (14)$$

Учтено, что  $h_x = \cos\varphi \sin\gamma$ ;  $h_y = \sin\varphi \sin\gamma$  и  $h_z = \cos\gamma$ ;  $\gamma$  и  $\varphi$  — сферические координаты направления магнитного поля  $H_0$ .

Тензор  $\langle D_{kl} \rangle$  аксиально-симметричен, если симметрия положений, по которым диффундирует молекула воды, соответствует средней сингонии (тригональной, тетрагональной, гексагональной). При этом  $\langle D_{xx} \rangle = \langle D_{yy} \rangle$  и согласно (12)

$$2\langle h^{\text{loc}} \rangle = \frac{1}{2} W \langle D_{zz} \rangle (3 \cos^2 \gamma - 1). \quad (15)$$

В случае кубической симметрии позиций, по которым диффундирует молекула воды, усредненный тензор  $\langle D_{kl} \rangle = 0$ , что приводит к одиночной линии в спектре ЯМР для любой ориентации магнитного поля

$$2\langle h^{\text{loc}} \rangle = 0. \quad (16)$$

Формула (14) совпадает с предложенной в работе [ 18 ] для реориентации вокруг оси второго порядка, а формула (15) — с формулой Гутовского и Пейка [ 12 ] для случая оси  $n$ -го порядка ( $n > 2$ ).

Во многих случаях занимаемые в процессе диффузии положения  $\mathbf{p}$ — $\mathbf{p}$  векторов связаны со всеми элементами симметрии кристалла. Возможны ситуации, когда такая взаимосвязь отсутствует, если, например, между некоторыми положениями, связанными элементами симметрии, имеется очень высокий потенциальный барьер, благодаря которому данная позиция может не

заниматься диффундирующей молекулой ( $p_i \approx 0$ ). Таким образом, экспериментальное определение характера угловой зависимости  $2h^{loc}$  существенно для выяснения путей, по которым идет диффузия. С другой стороны, опытные значения коэффициентов  $\langle D_{zz} \rangle$  и  $(\langle D_{yy} \rangle - \langle D_{xx} \rangle)$  также несут важную информацию о расположении молекул в местах их локализации, равно как и об амплитуде колебательного движения. (В настоящем обзоре вместо обозначений  $\langle D_{zz} \rangle$ ,  $\langle D_{yy} \rangle$  и  $\langle D_{xx} \rangle$  используется  $\langle h_{xx}^{loc} \rangle$ ,  $\langle h_{yy}^{loc} \rangle$  и  $\langle h_{zz}^{loc} \rangle$ .)

Формулы (14), (15) и (16) позволяют получить выражения, описывающие форму спектра ЯМР поликристаллического образца при наличии молекулярной подвижности. В [11, 15] было показано, что если угловая зависимость положения спектральной линии описывается тензором второго ранга, как это имеет место в рассматриваемом случае, с главными компонентами  $\langle D_{zz} \rangle \leq \langle D_{yy} \rangle \leq \langle D_{xx} \rangle$ , то контур спектра ЯМР порошка без учета ширины индивидуальной компоненты ( $\delta$ -функции)  $g(B_c)$  имеет вид [15]

$$g(B_c) = \begin{cases} 0 & \text{при } B_c \leq \frac{1}{2}W\langle D_{zz} \rangle, \\ \frac{1}{\sqrt{\Delta_{xc}\Delta_{yz}}} K\left(\sqrt{\frac{\Delta_{xy}\Delta_{cz}}{\Delta_{xc}\Delta_{yz}}}\right) & \text{при } \frac{1}{2}W\langle D_{zz} \rangle \leq B_c \leq \frac{1}{2}W\langle D_{yy} \rangle, \\ \frac{1}{\sqrt{\Delta_{cz}\Delta_{xy}}} K\left(\sqrt{\frac{\Delta_{xc}\Delta_{yz}}{\Delta_{cz}\Delta_{xy}}}\right) & \text{при } \frac{1}{2}W\langle D_{yy} \rangle \leq B_c \leq \frac{1}{2}W\langle D_{xx} \rangle, \\ 0 & \text{при } B_c \geq \frac{1}{2}W\langle D_{xx} \rangle, \end{cases} \quad (17)$$

где  $B_c = B - B_0$  — положение спектральной линии в единицах поля магнитного, отсчитываемого от резонансного поля  $B_0$ ;  $\Delta_{kc} = \frac{1}{2}W\langle D_{kk} \rangle - B_c$ ;  $\Delta_{kl} = \frac{1}{2}W(\langle D_{kk} \rangle - \langle D_{ll} \rangle)$ ;  $K(\dots)$  — полный эллиптический интеграл.

На рис. 2 представлены спектры ЯМР поликристаллических образцов, содержащих диффундирующие молекулы воды.

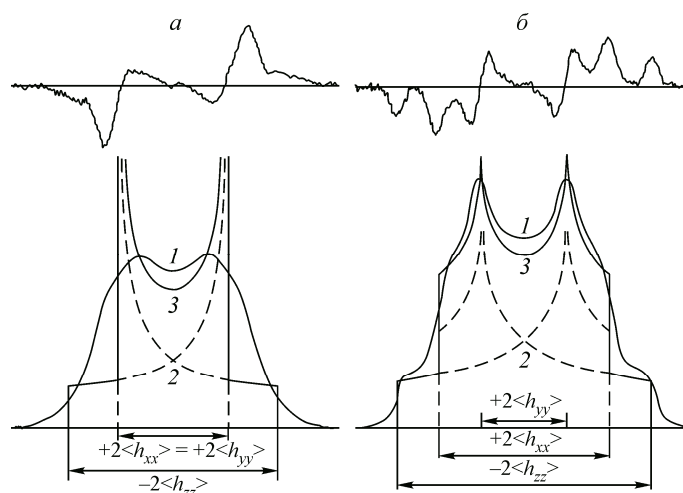


Рис. 2. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (внизу — поглощение;верху — первые производные спектра поглощения): аксиально-симметричное усредненное локальное магнитное поле ( $\eta = 0$ ) (а); трехосное усредненное локальное магнитное поле ( $\eta = 0,33$ ) (б).

Экспериментальная линия поглощения (1), теоретические рассчитанные кривые (2) и их сумма (3), соответствующие формулам (14) и (15)



Выражения (4)—(17) были использованы в работах С.П. Габуды и его коллег при исследованиях особенностей структурной локализации, механизмов внутренней подвижности молекул и их взаимодействий в ионных и молекулярных кристаллах [19—32], в минералах [33—57], при фазовых превращениях в кристаллах [58—69], а также гидратированных белках [70—78] и катализаторах [79—81]. Следует отметить, что формулы (4)—(17) можно использовать не только для анализа диффузионной подвижности молекул воды, но и для других молекул, характеризующихся ярко выраженными внутримолекулярными диполь-дипольными взаимодействиями магнитных моментов ядер, формирующими дублетные расщепления. В частности, изучалась диффузия молекул HF, NH<sub>3</sub> и BrF<sub>3</sub> [30, 82—84], *n*-парафинов [80], C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>BrCl<sub>2</sub> [81, 85], (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CNH [22], (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>NCHO и (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>CO [86, 87]. С детальным описанием предложенной модели и дальнейшим ее развитием можно познакомиться в ряде оригинальных статей, представленных в данном обзоре и монографиях [8, 13, 14, 88, 89].

Ниже приведен анализ некоторых работ профессора С.П. Габуды, показывающих перспективность его модели в изучении структурных и динамических свойств, а также фазовых переходов в различных объектах, включая биологические. Отметим, что в последнее время состояние молекул воды, диффундирующих по структурным позициям кристаллов, С.П. Габуда определял как состояние наножидкости в условиях квантового ограничения.

## УСРЕДНЕНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ В ГИДРАТИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ

### *Кристаллогидраты и минералы*

**Гидратированные сегнетоэлектрики.** В исторически первом сегнетоэлектрике, которым оказалось соединение KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O (сегнетова соль), присутствует кристаллизационная вода. Возникновение спонтанной поляризации И.В. Курчатов (1933 г.) связывал с упорядочением дипольных моментов воды, однако существующие методы исследования не позволяли установить наличие соответствующей молекулярной подвижности как в параэлектрическом состоянии, так и в сегнетоэлектрической фазе. Кроме этого исследования структуры других сегнетоэлектриков, обнаруженных позднее, показали, что в большинстве случаев возникновение спонтанной поляризации сопровождается изменением положений всех атомов в структуре, чаще всего вообще не содержащей воды. В связи с этим теории сегнетоэлектриков с вращающимися молекулами-диполями уступили место более адекватным, но среди многочисленных сегнетоэлектриков обнаружено семейство кристаллогидратов, в которых по данным ЯМР <sup>1</sup>H молекулы воды подвижны, и к ним применима модель упорядочения дипольных моментов [19—24, 27—29]. Например, свойства сегнетоэлектриков семейства ферроцианида калия K<sub>4</sub>M(CN)<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O (M = Fe, Mn, Ru и Os) обусловлены упорядочением дипольных моментов молекул воды [8, 19, 27—29]. Определение направлений **p**—**p** векторов на основании данных ЯМР и исследование процесса диффузии молекул воды позволили однозначно установить систему дипольных моментов и предсказать направление спонтанной поляризации. Показано, что сегнетоэлектрическое поведение K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O может быть связано с системой дипольных моментов одного из двух структурно неэквивалентных типов молекул H<sub>2</sub>O.

Другой тип сегнетоэлектриков рассмотрен на примере колемантита и гуанидина сульфата алюминия. Показано, что в первом случае роль триггера играют молекулы воды [4], во втором случае — ионы гуанидония [C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> [22]. Детально изучены перемещения "триггерных" групп, приводящие к переполяризации кристаллов.

**ЯМР анализ воды в берилле.** Одна из характерных особенностей минерала берилла с идеализированной формулой Al<sub>2</sub>Be<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>·*x*H<sub>2</sub>O — систематическое присутствие в его составе переменных количеств (*x*) молекул воды, содержание которой может достигать трех весовых процентов или около одной молекулы на формульную единицу. Данные о конкретной локализации воды и форме связи в кристаллической структуре берилла и изотипного ему кордиерита до сих пор дискуссионны.

При исследовании методом ЯМР <sup>1</sup>H (рис. 3) четырех образцов берилла с разным химическим составом было показано, что в структуре могут существовать три структурно неэквива-

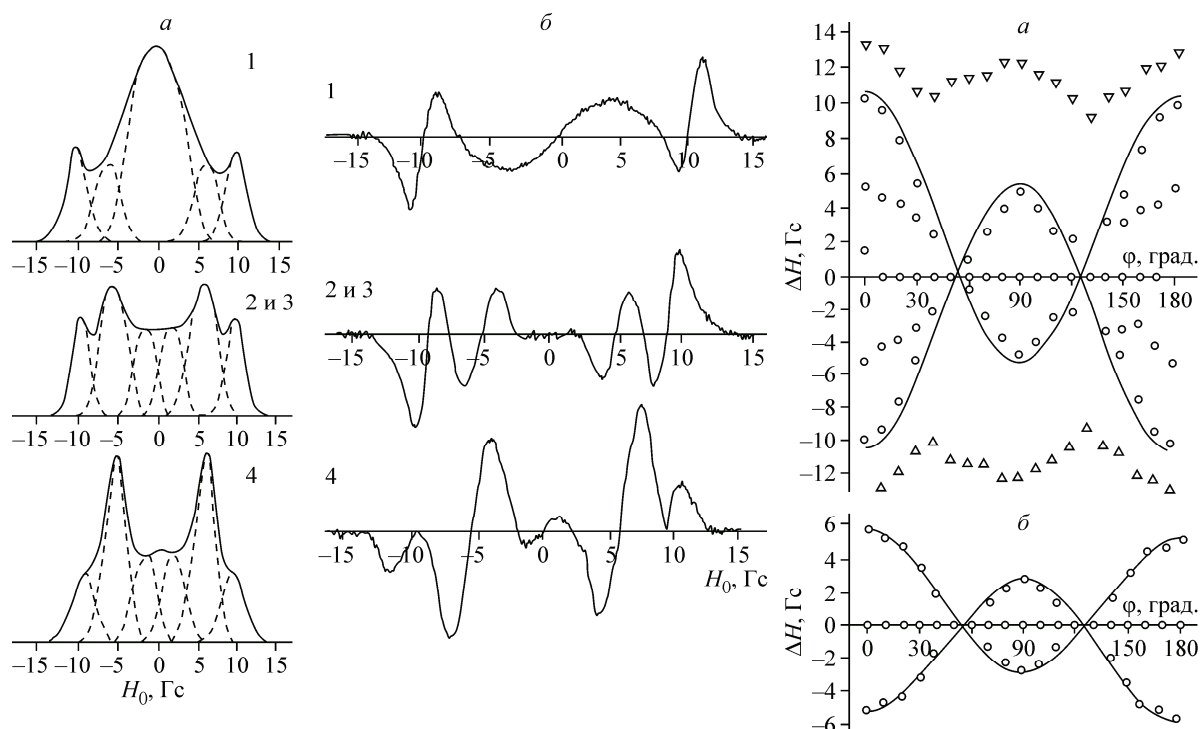


Рис. 3. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  монокристаллов берилла: линии поглощения (а) и первые производные линий поглощения (б) при 77 К (слева). Угловые зависимости дублетных расщеплений (кружки) и полных ширин (треугольники) спектров монокристаллов бериллия при вращении вокруг оси [100]: при — 196 °С (сплошная линия проведена согласно уравнению Пейка [4]) (а); при 20 °С (сплошная кривая проведена согласно преобразованному уравнению (4):  $\Delta H = \frac{3}{2} \mu r^{-3} (3 \cos^2 \delta \cdot \cos^2 \varphi - 1)$  при  $\delta = 0^\circ$ ) (б). 1—4 — номер образца берилла с разным составом [ см. в 44 ]

лентных молекулы воды: протон-протонные векторы которых: а) перпендикулярны оси шестого порядка с  $-(\text{H}_2\text{O})_I$ ; б) параллельны ей  $-(\text{H}_2\text{O})_{II}$  и в) ориентированы под углом  $\sim 60^\circ$  к ней  $-(\text{H}_2\text{O})_{III}$ , также имеются изолированные протоны в форме  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  [44]. Три структурно-неэквивалентных типа молекул воды видны из спектров ЯМР, полученных при 77 К на монокристаллах берилла. На каждом спектре по три линии от молекул воды с разными расщеплениями  $2\langle h^{\text{loc}} \rangle$  (см. рис. 3). Особенности ЯМР  $^1\text{H}$  спектров при комнатной температуре указывают на реориентацию вокруг оси  $c$  молекул  $(\text{H}_2\text{O})_I$  и на обмен местами (диффузию)  $(\text{H}_2\text{O})_{II}$  и  $(\text{H}_2\text{O})_{III}$ . Количественные соотношения выявленных типов воды для бериллов зависят от их химического состава (см. рис. 3).

ЯМР  $^1\text{H}$  анализ воды в берилле является ярким примером применения модели (4) для определения ориентации молекул воды в кристаллогидратах. Некоторую дискуссию может вызвать только присутствие или третьего типа воды  $(\text{H}_2\text{O})_{III}$ , или  $\text{OH}^-$ -групп [44].

**Характер подвижности молекул воды в десмине.** Десмин (стильбит)  $\text{Na}_2\text{Ca}_4[\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72}] \times 28\text{H}_2\text{O}$  — минерал из семейства слоистых цеолитов, пространственная группа симметрии  $C2/m$ , параметры моноклинной ячейки  $a = 13,64$ ,  $b = 18,24$ ,  $c = 11,27 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 128^\circ$ . В работе [43] методом ЯМР исследован природный кристалл десмина при вращении его вокруг трех взаимно перпендикулярных осей —  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ , причем оси  $X$  и  $Y$  совпадали с осями  $a$  и  $b$ , а  $Z = c \sin \beta$ . Ориентационные зависимости положений компонент дублета при 77 К описываются формулой Пейка [4]. Из анализа спектров ЯМР  $^1\text{H}$  (величин расщеплений между компонентами и их интенсивностей, рис. 4), записанных при 77 К, было найдено, что в десмине  $p_1 = 3/7$  всех  $\mathbf{p}$ -векторов ориентированы параллельно направлению [001],  $p_2 = 3/7$  — параллельно [010] и  $p_3 =$



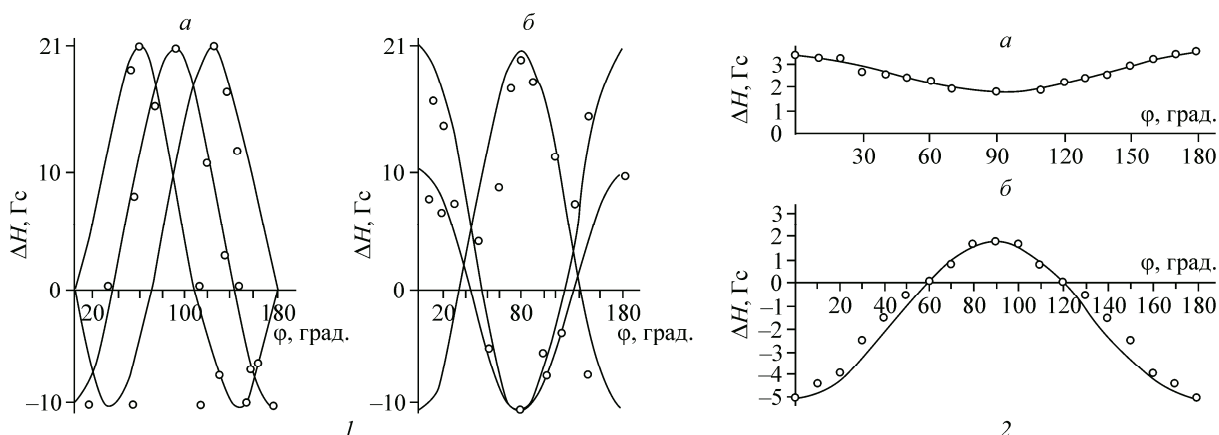


Рис. 4. Угловые зависимости дублетных расщеплений  $\Delta H$  спектров ЯМР  $^1\text{H}$  десмина при 77 К. (1): вращение вокруг оси X (отсчет углов от оси Z) (а), вращение вокруг оси Z (отсчет углов от оси Y) (б). Угловые зависимости дублетных расщеплений  $2\langle h^{\text{loc}} \rangle$  спектров ЯМР  $^1\text{H}$  десмина при 290 К: сплошная линия — зависимость, рассчитанная по уравнению (4). (2): кристалл вращается вокруг оси Z (отсчет углов от Y) (а), кристалл вращается вокруг оси Y (отсчет углов от Z) (б)

= 1/7 — под углом  $\pm 55^\circ$  к направлению [100] в плоскости (001). При повышении температуры происходит преобразование спектров ЯМР, и выше 250 К спектр ЯМР характеризуется одним дублетным расщеплением  $2\langle h^{\text{loc}} \rangle$  (см. рис. 4).

Результаты вычисления с точностью до постоянного множителя совпадают с экспериментальными данными, полученными при комнатной температуре [6]. Теоретическое значение величины  $3/2\mu R^{-3} \approx 1,5$  Гс, вычисленное по формулам (4) и (5), больше опытного  $\sim 0,85$  Гс. Причина различия связывается с вкладом "избыточных колебаний" [90]. Выражение (4) хорошо описывает высокотемпературную угловую зависимость  $2\langle h^{\text{loc}} \rangle$  при использовании геометрических характеристик  $\mathbf{p}-\mathbf{p}$  векторов, полученных при 77 К. Отсюда следует, что температурные изменения спектров в десмине при температурах выше 200 К объясняются трансляционной диффузией молекул воды по регулярным узлам решетки, в каждом из которых расположение  $\mathbf{p}-\mathbf{p}$  векторов совпадает с найденным расположением при 77 К.

**Характер подвижности молекул воды в гейландите и клиноптилолите.** Гейландит  $\text{NaCa}_4(\text{Si}_{27}\text{Al}_9)\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  — цеолит, пространственная группа симметрии  $C2/m$ , параметры моноклинной ячейки  $a = 7,44$ ,  $b = 16,84$ ,  $c = 15,88$  Å,  $\beta = 91,4^\circ$ . Экспериментальные спектры ЯМР [16] при 77 К показали, что в структуре этого кристалла  $2/5(p_1)$  всех  $\mathbf{p}-\mathbf{p}$  векторов ориентированных параллельно [010],  $2/5(p_2)$  лежат в плоскости (001) под углами  $\pm 35^\circ$  к [010] и  $1/5(p_3)$  — в плоскости (001) под углами  $\pm 55^\circ$  к направлению [010]. Угловая часть выражения (4), рассчитанная с представленными параметрами  $p_i$  и углами для ориентации  $\mathbf{p}-\mathbf{p}$  векторов, полностью совпадает с экспериментальной высокотемпературной угловой зависимостью  $2\langle h^{\text{loc}} \rangle$  и является аксиально-симметричной ( $\eta = 0$ ) с осью симметрии [010]. Это, казалось бы, не отвечает ни морфологии кристалла, ни его структуре с моноклинной ячейкой. Но, как показывает анализ, аксиальная симметрия  $2\langle h^{\text{loc}} \rangle$  является случайным следствием специфического расположения молекул воды в данной структуре и дополнительного механизма усреднения локальных магнитных полей из-за либрационных колебаний [16, 90].

Позднее, при исследовании монокристаллических образцов клиноптилолита  $\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ca}[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$  и гейландита  $\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ , которые характеризуются тем же типом топологии алюмокремнекислородных каркасов и пространственной группой симметрии  $C2/m$ , но имеют другое отношение Al/Si и другой состав внекаркасных обменных катионов, было показано, что при температурах ниже 170 К наблюдается фиксированное, но различное для этих двух минералов и предыдущего образца гейландита распределение воды по

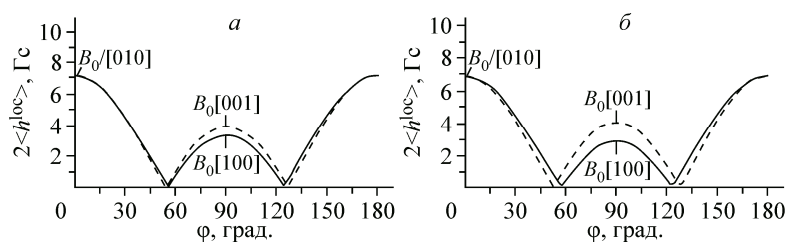


Рис. 5. Угловые зависимости дублетных расщеплений спектров ЯМР  $^1\text{H}$  гейландита (290 К) (а) и клиноптилолита (290 К) (б), полученные при вращении образцов вокруг осей [100] (штриховые) и [001] (сплошные кривые).  $B_0$  — внешнее магнитное поле

структурным позициям. Однако при высоких температурах (рис. 5) полученные экспериментальные зависимости почти не различаются для двух кристаллов, степень отклонения угловых зависимостей от одноосной или аксиальной симметрии относительно невелика. Ее значение для гейландита составляет  $\eta = (\Delta B[001] - \Delta B[100]) / \Delta B[010] \approx 0,05$ , для клиноптилолита степень неаксиальности  $\eta = (\Delta B[001] - \Delta B[100]) / \Delta B[010]$  составила  $\sim 0,15$ . Таким образом, из почти аксиальной симметрии угловой зависимости спектров ЯМР высокотемпературной фазы рассматриваемых систем следует вывод о почти изотропной реориентации молекул воды в восьмикратных позициях, располагающихся по обе стороны плоскостей (010) гейландита (в клиноптилолите — четырехкратные). Полученный результат указывает на некоторую "размороженность" дипольного момента молекул воды выше 270 К. Отметим, что это является одним из условий для возникновения эффекта микроволнового поглощения как в гейландите, так и в клиноптилолите [57].

**Характер подвижности молекул воды в натролите.** Натролит  $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — цеолит, пространственная группа симметрии  $Fdd2$ , параметры ромбической ячейки  $a_0 = 18,3$ ,  $b_0 = 18,6$ ,  $c_0 = 6,57 \text{ \AA}$ , но усредненные локальные магнитные поля в нем не только не соответствуют трехосному эллипсоиду, но даже усреднены почти до нуля. Причина этого выявлена при изучении расположения молекул воды. Найдено, что  $\mathbf{p}-\mathbf{p}$  вектора молекул воды в натролите располагаются в плоскостях (110) и  $(\bar{1}\bar{1}0)$  под углами  $\pm 35^\circ$  к плоскости (001). Отсюда следует, что угол между  $\mathbf{p}-\mathbf{p}$  векторами всех молекул воды и осью  $c$  структуры близок к магическому ( $54^\circ 44'$ ), следовательно, при диффузии неизбежно усреднение  $\langle h^{loc} \rangle$  почти до нуля [33, 37, 53].

Таким образом, симметрия тензора  $\langle h^{loc} \rangle$  на протонах диффундирующих молекул воды отражает симметрию кристалла. Возможны только некоторые специфические случаи, связанные с особенностями расположений  $\mathbf{p}-\mathbf{p}$  векторов по отношению к внешнему магнитному полю.

#### Гидратные слои глинистых минералов

Реальная структура слоев воды в глинистых минералах более сложная [91], чтобы воспользоваться методами и подходами исследования кристаллогидратов и цеолитов. Например, слои воды между силикатными слоями монтмориллонита  $\{\text{Al}_4[\text{Si}_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}\}$  содержат одно- и двухзарядные катионы. Рентгеноструктурный анализ последовательных стадий гидратации монтмориллонита  $\{\text{Al}_4[\text{Si}_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}\}$ , прослеживаемых по величине параметра  $c$  (перпендикулярно плоскости слоев), указывает на то, что между силикатными слоями может располагаться 0, 1, 2, 3, 4 и более слоев молекул воды. Молекулы воды в слоях образуют гексагональную упаковку, они соединены между собой и с поверхностью силикатных групп водородными связями.

В связи с этим для глинистых минералов была предложена общая схема для позиций молекул воды: Т-позиции, в которых молекулы воды характеризуются тетраэдрической координацией с другими молекулами воды, по аналогии с позициями молекул воды во льду, и эти позиции должны быть, если между силикатными слоями находится несколько слоев из молекул воды;

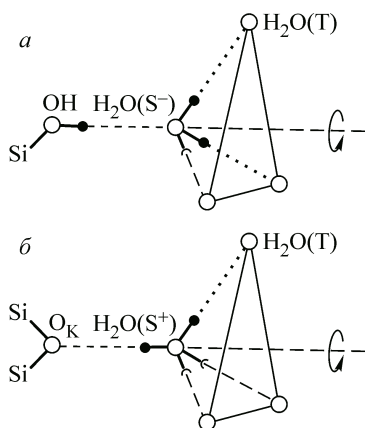


Рис. 6. Схема расположения молекул воды: адсорбированная на поверхностном центре типа  $S^-$  (ОН-группа) (а); адсорбированная на поверхностном центре типа  $S^+$  (ион  $O^{2-}$ ) (б)

$S^+$  и  $S^-$  — поверхностные позиции, которые создают атомы кислорода или гидроксила для координации к ним молекул воды на поверхности силикатных слоев глины; C — позиции в сфере катионов, входящих в состав глин; I — позиции для воды в пространственных междоузлиях. При диффузии молекул воды усредненное локальное магнитное поле, согласно уравнению (4), должно иметь вид

$$\langle h^{loc} \rangle = p_1 \langle h(T) \rangle + p_2 \langle h(S^+) \rangle + p_3 \langle h(S^-) \rangle + p_4 \langle h(C) \rangle + p_5 \langle h(I) \rangle, \quad (18)$$

где  $p_1, p_2, p_3, p_4$  и  $p_5$  — вероятность занятия позиций T,  $S^+$ ,  $S^-$ , C и I при  $p_1 + p_2 + p_3 + p_4 + p_5 = 1$ . Как показал общий анализ особенностей позиций T,  $S^+$ ,  $S^-$ , C и I,  $\langle h^{loc} \rangle$  определяется только подвижностью молекул воды в позициях  $S^+$  и  $S^-$ , вклад остальных приводит к  $\langle h^{loc} \rangle = 0$ .

На рис. 6 представлены возможные координации молекул воды к позициям  $S^+$  и  $S^-$ . Если рассматриваются фторпроизводные глинистые минералы, то вклад в  $\langle h^{loc} \rangle$  от позиций молекул воды в  $S^+$ , связанных с гидроксилом, отсутствует. Но атомы фтора, как и кислорода, являются акцептором Н-связей воды, и все позиции  $S^+$  можно заменить на позиции  $S^-$ .

В позиции  $S^-$  в процессе реориентации молекулы воды в этой позиции  $\mathbf{p}-\mathbf{p}$  вектор все время остается параллельным плоскости расположения гидратного слоя. В случае размещения молекул воды в  $S^+$  позиции один из протонов молекулы постоянно ориентирован в направлении атома кислорода силикатного слоя, образуя Н-связь молекул воды с каркасом.

Если учесть ориентацию  $\mathbf{p}-\mathbf{p}$  векторов молекул воды в позициях  $S^+$  и  $S^-$ , то в итоге спектры ЯМР должны быть представлены узкими дублетами:

для монтмориллонитов и вермикулитов в ОН-форме

$$2\langle h^{loc} \rangle = 5,25 \text{ Гс } (p_2 - p_3)(3\cos^2\theta - 1), \quad (19)$$

для фтормонтмориллонитов и фторвермикулитов

$$2\langle h^{loc} \rangle = 5,25 \text{ Гс } (p_2 + p_3)(3\cos^2\theta - 1), \quad (20)$$

где  $\theta$  — угол между направлением магнитного поля и нормалью к плоскости слоя глинистого минерала. Отсюда видно, что для фторированных глинистых минералов можно ожидать больших значений дублетных расщеплений  $2\langle h^{loc} \rangle$ , чем для их аналогов ОН-форм.

Предложенная модель (18)—(20) диффузии молекул воды в межслоевом пространстве глинистых минералов способна правильно предсказать характер угловой зависимости дублетных расщеплений, величину расщеплений и их температурную зависимость, и вносит существенный вклад в понимание структуры гидратных слоев в глинах [8]. Применимость модели наглядно доказывается характером изменения дублетных расщеплений  $2\langle h^{loc} \rangle$  при регистрации спектров ЯМР  $^1\text{H}$  глинистых минералов и их фторированных аналогов: полуширина спектров для натриевой формы составляет 2,9 Гс и кальциевой  $>0,5$  Гс (расщепление не наблюдается) [92]. В случае фторированных аналогов спектры ЯМР  $^1\text{H}$  имеют хорошо разрешенную структуру, и максимальное расщепление при ориентации магнитного поля перпендикулярно плоскости слоев составляет  $\sim 9$  Гс (натриевая форма) и  $\sim 3$  Гс (кальциевая форма) [93], как это и показывают формулы (18)—(20).

Другими авторами данные ЯМР различных глинистых минералов интерпретировались в терминологии "анизотропного" вращения молекул воды, определялись углы прецессии и т.д. [93, 94]. Отметим, что для точного расчета величин  $\langle h^{loc} \rangle$  на протонах молекул воды необходимы данные о природе центров, удерживающих молекулы воды в межслоевом пространстве, поэтому модель (18) для характеристики спектров ЯМР  $^1\text{H}$  может давать существенную информацию уточнения строения адсорбционных поверхностей.

### Гидратные оболочки белков коллагенового типа

Фибриллярный белок коллаген составляет примерно треть всех полипептидов в организме животных и человека [95]. В сухожилиях содержание коллагена достигает 94, в коже — до 75, в костной ткани — около 50 %. Коллаген характеризуется высокой степенью молекулярной упорядоченности и кристалличности. Основной структурной единицей коллагена являются стержнеобразные молекулы тропоколлагена длиной  $\sim 2800 \text{ \AA}$  и диаметром  $\sim 14 \text{ \AA}$ . Молекула тропоколлагена представляет собой тройную спираль, состоящую из трех неидентичных полипептидных цепей, каждая из которых состоит примерно из 1040 аминокислотных остатков. Было показано [96], что структура коллагена формируется путем параллельной укладки трипептидных молекул тропоколлагена с продольным сдвигом на  $\sim 1/4$  их длины. В продольном направлении (ось  $c$  структуры коллагена) концевые группировки C и N соседних трехспиральных молекул не соприкасаются, а величина промежутков, или "щелей", составляет около  $340 \text{ \AA}$  в длину. Распределение подобных "вакансий" поперечным сечением около  $15 \text{ \AA}$  в супрамолекулярной структуре коллагена является строго упорядоченным, что проявляется в форме характерной поперечной исчерченности волокон коллагена с периодом  $c_0 = 640 \text{ \AA}$ , видимой на электронно-микроскопических снимках [96—98]. В состав нативного (неповрежденного) коллагена входит связанная вода, составляющая около  $2/3$  (или  $\sim 66 \%$ ) от полной массы сухожилия.

В связи с вышесказанным, диффузионная модель основана на предположении, что вся вода в коллагене по своим свойствам практически не отличается от свободной, строение которой выводится из структуры разупорядоченного льда. Исключение составляют лишь молекулы воды в монослое, пограничном между поверхностью белка и окружающим водным раствором. Для молекул данного слоя предполагается достаточно жесткая связь, прежде всего с активными центрами полипептида, допускающего только процессы обмена с молекулами в объеме гидратной оболочки. Диффузия молекул воды по всем позициям как в объеме, так и на поверхности усредняет  $h^{\text{loc}}$ :

$$\langle h^{\text{loc}} \rangle = p_1 \langle h(\text{T}) \rangle + p_2 \langle h(\text{S}^+) \rangle + p_3 \langle h(\text{S}^-) \rangle + p_4 \langle h(\text{I}) \rangle, \quad (21)$$

где  $p_1, p_2, p_3$  и  $p_4$  — вероятность занятия позиций T,  $\text{S}^+$ ,  $\text{S}^-$  и I при  $p_1 + p_2 + p_3 + p_4 = 1$ , как и для глинистых минералов, причем позиции  $\text{S}^+$  и  $\text{S}^-$  молекул воды вблизи групп, содержащих атомы кислорода и азота на поверхности белковых молекул. Альтернативной данной модели была модель анизотропного вращения молекул воды [99], неоднократно выдвигавшаяся для интерпретации ЯМР спектров не только воды в коллагене, но и кристаллогидратов, глины и цеолитов. По этой модели все молекулы воды в системе идентичны и ведут себя подобно молекулам в жидких кристаллах, в которых вращение молекул происходит преимущественно вокруг фиксированной в пространстве оси. Следует отметить, что в биологических тканях возможны различные химико-биологические реакции, влияющие на локальные магнитные поля, и диффузионная модель (4) и (21) движения молекул воды может быть "подавлена", но тем не менее диффузия молекул может присутствовать.

Как показали дальнейшие исследования, модель (4) с учетом (21) нашла свое подтверждение в работах [75—77], в которых было показано, что структура одной части связанной воды в разупорядоченных участках структуры коллагена относится к типу тектогидрата, включающего непрерывный трехмерный каркас из молекул воды с тетраэдрической координацией, характерной для льда и клатратных гидратов (рис. 7). Свойства другой части связанной воды близки к свойствам воды в цеолитах.

Значимость результата ЯМР исследований связана с ролью изученного объекта (коллагена) в биологии и медицине, поскольку коллаген составляет треть всех белков организма. Существуют так называемые "коллагеновые заболевания" (болезнь Альцгеймера, старческие изменения кожи и др.), молекулярные механизмы которых до конца не ясны. Разработанные подходы могут быть полезны для структурной визуализации некоторых стадий возникновения патологии и выявления возможных путей противодействия.

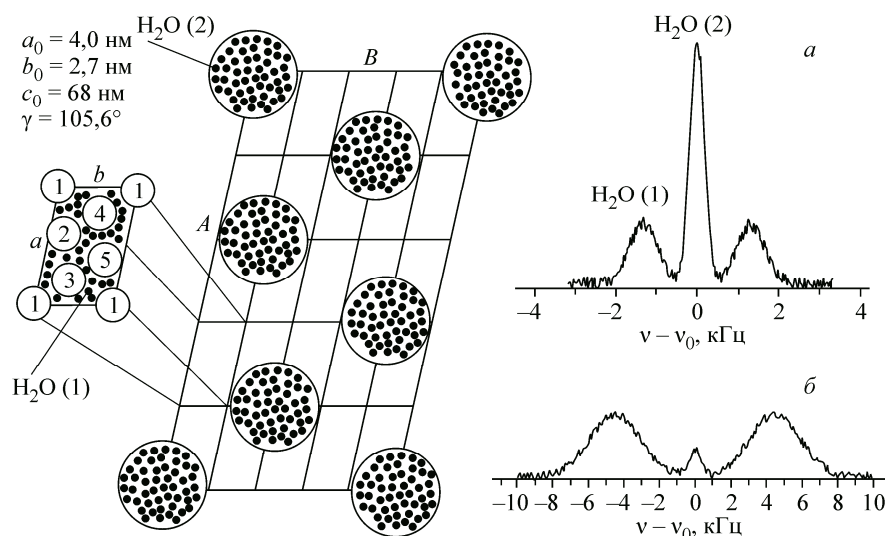


Рис. 7. Структура коллагена в проекции вдоль оси каналов, образованных параллельной укладкой трипептидных молекул; элементарная ячейка коллагена распадается на последовательность "плотных" (длиной  $0,46c_0$ ) и "рыхлых" участков ( $0,54c_0$ ). В первых участках просвет нанотруб составляет около  $0,7\text{--}1,0$  нм, во вторых  $\sim 3,5$  нм; нанотрубы заполнены жидкостью (водой) (слева). Спектры  $^2\text{H}$  ЯМР двух типов воды при  $+20$  °С (а), при  $-10$  °С подсистема  $\text{H}_2\text{O}$  (2) вымерзает (б) (справа)

#### ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ГОСТЕВЫХ ПОДСИСТЕМАХ ЦЕОЛИТОВ

Другое использование модели (4) оказалось эффективным для обнаружения и исследования фазовых переходов в подсистемах молекул-гостей в каркасных структурах при различных внешних условиях [55, 58—69]. Формула (4) показывает, что структурные превращения, связанные с появлением/исчезновением структурных позиций (их количество, структурный тип, а также симметрия кристалла), должны приводить к определенным изменениям в характеристиках  $\langle h^{\text{loc}} \rangle$ . В общем случае изменения могут обнаруживаться для всех компонент эллипсоида усредненных локальных полей  $\langle h^{\text{loc}} \rangle$  ( $\langle h_{xx}^{\text{loc}} \rangle$ ;  $\langle h_{yy}^{\text{loc}} \rangle$  и  $\langle h_{zz}^{\text{loc}} \rangle$ ), так как  $\text{Sp}\langle h_{ki} \rangle = 0$ . Таким образом, изучая зависимости  $\langle h_{ii}^{\text{loc}} \rangle$ , например от температуры, давления или концентрации молекул в пористых веществах, можно обнаружить структурные изменения молекулярных гостевых подсистем.

#### Фазовые переходы в шабазите

Кристаллическая структура природного цеолита шабазит  $\text{Ca}_2[\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  образована взаимным сцеплением сдвоенных шестерных колец состава  $[(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12})_2]^{4-}$ , формирующих жесткий трехмерный алюмокремнекислородный каркас с пр. гр.  $R\bar{3}m$  и параметрами решетки  $a = 9,40$  Å,  $\alpha = 94^\circ 15'$ . В больших полостях полностью гидратированной структуры располагаются группировки  $[2\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^{4+}$ , и в них ионы кальция входят в состав аквакомплексов. В полностью дегидратированном шабазите ионы  $\text{Ca}^{2+}$  размещаются в центрах шестерных колец, играющих роль ловушек для ионов кальция и других катионов, замещающих кальций в реакциях ионного обмена. В исследовании были использованы образцы шабазита из базальта месторождения р. Хилок, Забайкалье (Россия). Усредненный химический состав образцов (в расчете на одну элементарную ячейку) отвечает формуле  $(\text{Na}_{0,24}\text{K}_{0,10}\text{Ca}_{1,65})[\text{Al}_{3,79}\text{Si}_{8,25}\text{O}_{24}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 12,8$ ).

Методом ЯМР  $^1\text{H}$  изучали зависимость  $zz$ -компоненты локального магнитного поля на ядрах атомов водорода молекул воды от их концентрации  $1,5 \leq n \leq 12,8$  ( $n$  — количество молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в элементарной ячейке) [67, 68]. Показано, что при  $n > 1,8$  молекулы воды принимают



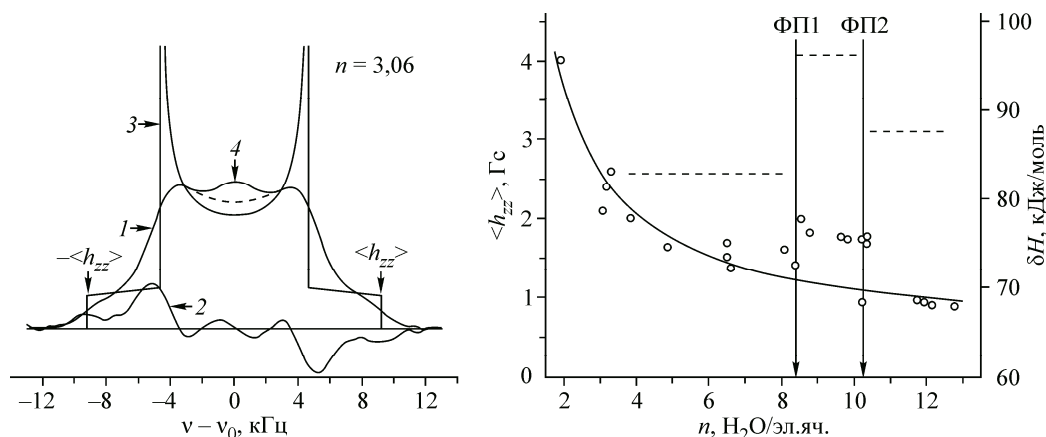


Рис. 8. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  поглощения (1) и первая производная (спектр (2)) частично обезвоженно-го шабазита; расчетный спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (3); центральная линия, связанная с кислотными центрами (4) (слева). Зависимость параметра порядка  $\langle h_{zz} \rangle$  от содержания воды в каналах ( $\circ$ ); сплошная линия — расчетная  $\langle h_{zz} \rangle$  зависимость от  $n$ ; штриховая линия — данные калориметрического исследования теплоты гидратации  $\delta H$  частично обезвоженных образцов шабазита. Стрелки указывают на структурные фазовые переходы, связанные с водной подсистемой (справа)

участие только в кольцевой диффузии вблизи ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , локализованных в шестерных алюмосиликатных кольцах структуры, а при  $n > 1,8$  наблюдается трансляционная диффузия  $\text{H}_2\text{O}$ . Изменение характера подвижности связывается с выходом части обменных катионов  $\text{Ca}^{2+}$  из ионных ловушек и с формированием аквакатионов  $[\text{Ca}(\text{OH}_2)_x]^{2+}$  в полостях цеолита. Бимодальный характер локализации молекул воды и ионов  $\text{Ca}^{2+}$  имеет место в пределах изменения содержания воды от  $n \approx 2$  до  $n \approx 8,5$ . При  $n = 8,55$  обнаружен концентрационный фазовый переход, связанный с упорядочением структуры гостевой подсистемы в виде аквакомплексов  $[\text{Ca}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ . Аналогичный переход при  $n = 10,25$  связан с формированием комплексов  $[\text{Ca}(\text{OH}_2)_5]^{2+}$ . Оба перехода сопровождаются тепловыми эффектами (рис. 8).

Полученные результаты о концентрационных фазовых переходах в шабазите свидетельствуют в пользу модели ступенчатого, дискретного характера заполнения цеолитовых пор молекулами воды, что может быть связано с существованием некоторого ряда устойчивых форм аквакомплексов обменных катионов.

#### Фазовые переходы в ломонтите и леонгардите

Ломонтит и леонгардит — цеолиты группы анальцима — представляют собой две в различной степени гидратированные модификации одного и того же вещества химического состава  $\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , пространственная группа  $C2/m$ , параметры элементарной ячейки:  $a = 14,90$ ,  $b = 13,17$ ,  $c = 7,55 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 111,5^\circ$ . Для исследования были использованы монокристалл и поликристаллические образцы ломонтита из месторождения р. Нидым, Россия. Усредненный химический состав образцов (в расчете на одну элементарную ячейку) отвечает формуле  $(\text{Na}_{0,23}\text{K}_{0,06}\text{Ca}_{3,85})[\text{Al}_{7,96}\text{Si}_{16,03}\text{O}_{48}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Методом ЯМР  $^1\text{H}$  изучали зависимость  $u$ -компоненты локального магнитного поля  $\langle h_{yy} \rangle$  на ядрах атомов водорода молекул воды от их концентрации  $10 \leq n \leq 18$  ( $n$  — количество молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в элементарной ячейке). Был обнаружен ряд фазовых переходов в обоих образцах (рис. 9).

Структурное превращение леонгардит  $\leftrightarrow$  ломонтит было обнаружено при  $n \approx 14,4$ . Структурные данные леонгардита (при  $n \approx 12$ ) показывают, что молекулы воды входят в состав группировок  $[\text{Ca}(\text{OH}_2)_3]^{2+}$ . При увеличении содержания воды (до  $n \approx 13,2$ —14) дополнительные молекулы воды располагаются в пространстве между указанными островными группировками, образуя с ними водородные мостики связей  $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{H}_2\text{O}$ . При этом конкуренция водородных связей  $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{H}_2\text{O}$  (взаимодействий гость—гость) с ион-дипольными взаимодействиями в группи-



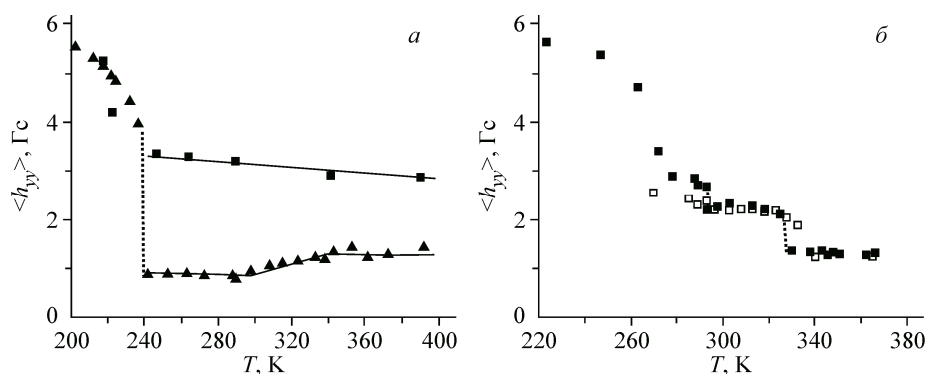


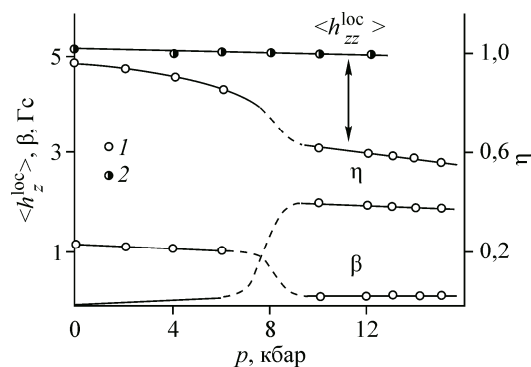
Рис. 9. Зависимость уу-компоненты локального магнитного поля  $\langle h_{yy} \rangle$  от температуры: для образцов леонгардита при  $n = 10,8$  (■) и  $n = 14,4$  (▲) (а); для образцов ломонтита при  $n = 18$  (■) и  $n = 16$  (□) (б).

Вертикальные линии показывают фазовые переходы

ровках  $[\text{Ca}(\text{OH}_2)_3]^{2+}$  (которые можно отнести к взаимодействиям гость—хозяин) приводит к разупорядочению [38, 63]. При дальнейшем насыщении системы водой до  $n \approx 18$  возникает новая, частично упорядоченная при нормальных условиях подрешетка молекул воды в структуре ломонтита. Подобное поведение можно связывать с относительно большей свободой размещения молекул воды в широких каналах структуры. При таком строении системы главную роль в размещении молекул воды играет соотношение сил связи гость—хозяин и гость—гость и его вариация при изменении содержания воды. Колебания молекул в подобной системе уже нельзя представлять моделью независимых осцилляторов. Математическое рассмотрение систем связанных осцилляторов [100] показывает, что при плавном увеличении сил связи между осцилляторами (для случая канальной системы — вследствие увеличения содержания воды) может скачкообразно возникать хаотическое поведение гостевых частиц и их разупорядочение. Внедрение дополнительных молекул и увеличение сил связи между ними может приводить к модуляции и к частично упорядоченным структурам, но разупорядоченность структуры является основной чертой подобной системы [100]. Описываемая модель напоминает поведение молекул в подсистеме гостей в ломонтите и, вероятно, может быть использована для интерпретации структурных перестроек и в других широкопористых канальных системах.

#### Фазовые переходы в натролите и эдингтоните при высоких давлениях

Особый интерес вызывают работы по исследованию подвижности молекул воды в цеолитах при проникновении воды в образец под давлением. Для натролита зависимости измеряемых по разработанной методике [8, 10, 15] параметров ЯМР спектров  $\langle h_{zz}^{\text{loc}} \rangle$ ,  $\eta$  и уширяющего параметра спектрального компонента спектра  $\beta$  представлены на рис. 10. Поликристаллические образцы натролита находились в ампуле из фторопласта, в которую заливалась "проникающая" ( $\text{H}_2\text{O}$ ) или "непроникающая" ( $\text{C}_4\text{F}_9$ ) $_2\text{O}$  в цеолит жидкость. Скачкообразное изменение параметров при 7—8 кбар свидетельствует о фазовом переходе, связанном с увеличением содержания воды в натролите [60]. Данный эксперимент служит первым примером явления набухания кристаллов.



Большая величина  $\eta$  указывает на то, что симметрия

Рис. 10. Зависимости параметров  $\langle h_{zz}^{\text{loc}} \rangle$ ,  $\eta$  и  $\beta$  спектров ЯМР  $^1\text{H}$  натролита от давления в проникающей (1) и непроникающей (2) средах.

В области фазового перехода (штриховые линии) параметры не определены

фазы натролита высокого давления не ниже ромбической. Обнаружено, что корреляционная частота (частота числа прыжков молекул воды в единицу времени, определенная из параметра  $\beta$ ) растет с увеличением давления. Объяснение этого факта основано на предположении, что в исходной решетке сухого образца природного натролита имеются пустые междуузлия (дополнительные позиции с вероятностью заполнения  $p_i$ ), заселяемые молекулами воды только под давлением. В этом случае в процесс диффузии включаются не только структурные позиции для молекул воды в натролите, но и междуузлия, заселяемые только под давлением [33, 50, 55, 60].

Обнаруженное увеличение молекулярной подвижности при высоких давлениях должно играть дополнительную роль в явлениях переноса в молекулярных порах и каналах в горных породах в глубинах Земли, в том числе и при высоких температурах.

### Взаимодействия $\text{NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ в порах цеолитов. *In situ* ЯМР $^1\text{H}$

Взаимодействие между молекулами аммония  $\text{NH}_3$  и воды  $\text{H}_2\text{O}$  в порах цеолитов изучено методом *in situ*  $^1\text{H}$  ЯМР [65, 69]. Порошки и монокристаллические образцы природных цеолитов, гейландита  $\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и клиноптилолита  $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}_{1/2})_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n$  — количество молекул воды), были использованы в качестве модельных систем. Интерпретация спектров была основана на модели (4) и на атласе спектров ЯМР  $^1\text{H}$  ионообменных форм клиноптилолитовых и гейландитовых туфов. Показано, что подсистема молекул воды в порах цеолитов активно поглощает  $\text{NH}_3$  из газовой фазы, и проникновение молекул  $\text{NH}_3$  в поры цеолитов сопровождается разупорядочением водородной подрешетки цеолитной воды и быстрым протонным обменом  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{NH}_4]^+ + [\text{OH}]^-$  с характерной корреляционной частотой  $\nu_c \approx 40$  кГц (рис. 11). Наиболее быстрой является реакция системы на  $\text{NH}_3$  для Na-клиноптилолита с отношением  $\text{Si}/\text{Al} = 5$ , наиболее медленной — для Ca-гейландита с отношением  $\text{Si}/\text{Al} = 2,8$  (рис. 12). Другая реакция взаимодействия между молекулами аммония  $\text{NH}_3$  и воды  $\text{H}_2\text{O}$  в порах цеолитов представлена взаимодействием  $[\text{NH}_4]^+$  с обменными катионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  цеолитной структуры. Медленный ионный обмен  $[\text{NH}_4]^+ \rightarrow [\text{Na}, \text{Ca}_{1/2}]^+$  и связывание  $[\text{NH}_4]^+$  в катионных позициях, а также ступенчатый выход  $(\text{Na}, \text{Ca} \text{ Ca}_{1/2})\text{OH}$  из пор к внешней поверхности цеолитных зерен были визуализированы с помощью ЯМР  $^1\text{H}$  (см. рис. 11). В дальнейшем это было подтверждено болгарскими учеными (Д.Г. Киров, Л.Г. Филизова).

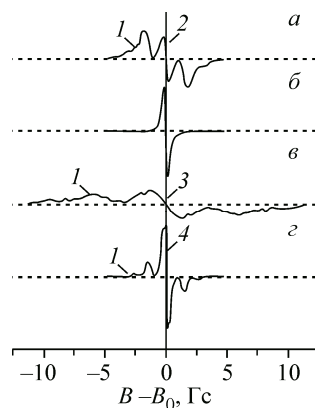


Рис. 11. Преобразование спектров ЯМР  $^1\text{H}$  (первые производные спектров поглощения) в клиноптилолитовом туфе в атмосфере паров аммония (73 мм рт. ст.): начальный образец,  $T = 290$  К (а);  $T = 290$  К, время экспозиции  $t = 30$  ч (б);  $T = 200$  К,  $t = 30$  ч (в);  $T = 290$  К,  $\text{NH}_4$ -ион-обменная форма клиноптилолита (г); сигнал от молекул воды в цеолите (1), сигнал от молекул воды в монтмориллоните (2), сигнал от  $\text{NH}_3$ -группа (3), сигнал от  $\text{NH}_4^+$ -группы (4)

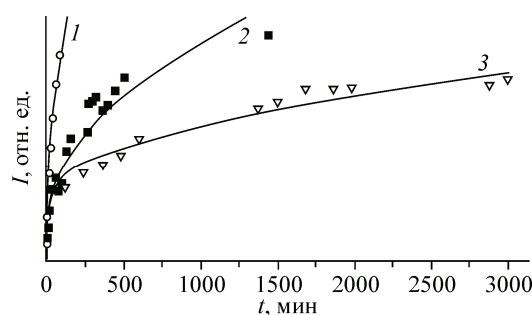


Рис. 12. Кинетика включения механизма быстрого протонного обмена в "цеолитной" воде под влиянием  $\text{NH}_3$ : Na-форма клиноптилолита (1), Cs-форма клиноптилолита (2), Ca-форма гейландита (3). I пропорционально интенсивности линии лоренцевой формы (см. рис. 11, б)

## ДИНАМИКА АТОМОВ ВОДОРОДА

## Тепловые колебания

Многочисленные эксперименты подтверждают справедливость модели (4), но имеются замечания, которые сводятся к тому, что она не учитывает колебания ядер, т.е. небольших вариаций  $R$  вблизи равновесного значения  $R_0$  и угла  $\theta$  вблизи некоторого равновесного  $\theta_0$ . Аналогичное замечание касается и формулы Пейка [4]. В молекулах  $\text{H}_2\text{O}$  в кристаллогидратах по данным нейтронографии межпротонное расстояние  $R_0 = 1,52 \text{ \AA}$ , что близко к значению  $R_0$  в парах воды. Следовательно, максимальное значение неусредненного диффузией локального магнитного поля  $2h^{\text{loc}} = 24,2 \text{ Гс}$ . Экспериментальные же значения близки к 20—21 Гс, что можно, казалось бы, интерпретировать увеличением  $R_0$  с 1,52 до 1,58—1,60  $\text{ \AA}$ . Для снятия указанных замечаний необходимо учитывать тепловые колебания молекул [101]:

$$\langle R \rangle_{\text{NMR}}^{-3} = R_0^{-3} (1 - 2,52 \langle \phi^2 \rangle), \quad (22)$$

где  $\langle \phi^2 \rangle$  — среднеквадратичное значение отклонения угла  $\theta$  и определяется как

$$\langle \phi^2 \rangle = hv/f [1/2 + (\exp(hv/kT) - 1)^{-1}],$$

где  $h$  — постоянная Планка;  $v$  — частота либрационных колебаний;  $f$  — соответствующая силовая постоянная;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура. Учет значений  $\langle \phi^2 \rangle$  в этом случае приходится делать оценочным образом, исходя из общих знаний о колебаниях. С другой стороны, эти же колебания приводят к некорректному измерению  $R_0$  и в дифракционных экспериментах [102]:

$$\langle R \rangle_X = R_0 \langle \cos \phi \rangle \approx R_0 (1 - \langle \phi^2 \rangle / 2). \quad (23)$$

Учитывая обе зависимости (22) и (23) и используя экспериментальные значения  $\langle R \rangle_{\text{NMR}}$  и  $\langle R \rangle_X$ , можно определить амплитуду тепловых колебаний  $\langle \phi^2 \rangle$  и истинное значение  $R_0$  [103].

Конвергенция дифракционных и ЯМР  $^1\text{H}$  данных в лавсоните

Лавсонит  $\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$  — минерал, характеризуется пространственной группой *Стст* при  $T = 298 \text{ К}$ , *Pтсн* при  $T = 233 \text{ К}$  и *P2\_1сн* ниже  $155 \text{ К}$ . Высокотемпературная фаза с пр. гр. *Стст* характеризуется разупорядоченным состоянием водородсодержащей подрешетки и является удобным объектом для использования уравнений (22) и (23), определения амплитуды тепловых колебаний  $\langle \phi^2 \rangle$  и истинного значения  $R_0$ . Рис. 13 показывает ожидаемые значения  $\langle \phi^2 \rangle$  для наблюдаемых дифракционных и ЯМР данных  $\langle R \rangle$  для молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Точка конвергенции  $R_0 = (1,44 \pm 0,04) \text{ \AA}$ , и  $\langle \phi_0^2 \rangle = (0,38 \pm 0,10) \text{ рад}^2$  [56].

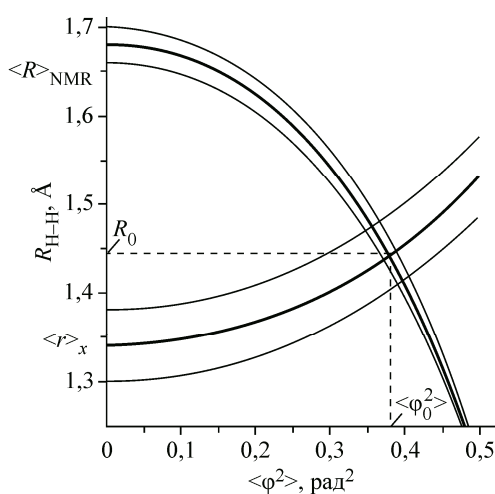


Рис. 13. Конвергенция дифракционных и ЯМР данных для  $R$  в лавсоните при учете  $\text{H}_2\text{O}$  либрации в соответствии с формулами (22) и (23)

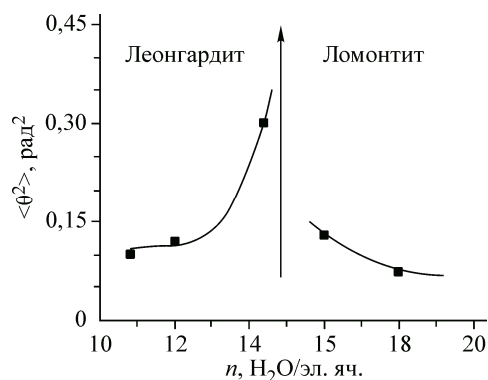


Рис. 14. Зависимость среднеквадратичной амплитуды угловых колебаний  $\langle \theta^2 \rangle$  от концентрации молекул воды в системе ломонит—леонгардит.

Стрелка указывает стремление  $\langle \theta^2 \rangle \approx \pi$

### Сопоставление данных нейтронной дифракции и ЯМР $^1\text{H}$ в эдингтоните

Эдингтонит  $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{19}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  — цеолит, при комнатной температуре характеризуется ромбической симметрией с пространственной группой  $P2_12_12$ . Исследования методами калориметрии [ 58 ], диэлектрической проницаемости [ 59 ] и ЯМР [ 40 ] обнаружили фазовый переход в области 200 К. Исследования методами нейтронной дифракции при сопоставлении с данными ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^2\text{H}$  показали, что низкотемпературная фаза является несоразмерной и связана со смещением одной позиции атома водорода молекул воды [ 54 ]. Использование формул (22) и (23) выявило аномальную среднеквадратичную амплитуду угловых колебаний для этой молекулы  $\langle f_0^2 \rangle = 0,1 \text{ рад}^2$ , тогда как для другой аналогичная амплитуда достигает  $\langle f_0^2 \rangle = 0,04 \text{ рад}^2$  [ 54 ].

### Зависимость амплитуды угловых колебаний от концентрации молекул воды

Интересной особенностью поведения молекул воды в системе ломонтит $\leftrightarrow$ леонгардит (см. стр. 243—244), оказалось то, что среднеквадратичная амплитуда угловых колебаний  $\langle \theta^2 \rangle$  зависит от концентрации  $n$  молекул воды (рис. 14). При концентрации воды  $n \sim 14,4$ , которая соответствует смеси двух фаз (ломонтит 40 % и леонгардит 60 %), параметр  $\langle \theta^2 \rangle$  достигает максимальной величины и указывает на максимальную степень флуктуаций молекул воды в окрестности фазового перехода ломонтит $\leftrightarrow$ леонгардит.

Зависимость  $\langle \theta^2 \rangle$  от концентрации  $n$  и давления водяных паров в окружающей среде является общим свойством поведения молекул воды в цеолитах. Для узкопористого цеолита натролита  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  это свойство было обнаружено при увеличении давления [ 50, 55, 60 ]. Такой же эффект наблюдается в гейландите  $\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$  (табл. 1) [ 103 ], в клиноптилолите  $\text{Na}_3\text{CaAl}_6\text{Si}_3\text{O}_{72}\cdot 21\text{H}_2\text{O}$  [ 64 ] и в других цеолитах, но не наблюдается в кристаллогидратах типа гипса [ 101 ].

Данный тип поведения амплитуды колебаний молекул воды, очевидно, связан с вхождением воды в каналы цеолита или с гидратацией. В этом убеждают и возрастание интенсивности сигналов ЯМР, и взвешивание гидратированных образцов. Для натролита при давлении выше 8 кбар общая интенсивность сигнала увеличивается на 50 % [ 55, 60 ], следовательно, эффект гидратации нельзя считать малым и можно говорить даже об аномальной гидратации. Характерно, что в отсутствие воды в окружающей среде (при использовании фторированного масла, молекулы которого не могут проникать в каналы цеолита) никаких изменений спектров ЯМР не происходит в том же интервале давлений [ 55, 60 ].

Наблюдаемый эффект увеличения амплитуды молекулярных колебаний молекул цеолитной воды при увеличении гидратации можно объяснить следующим. В структуре цеолитов молекулы воды расположены в потенциальных ямах [ 91 ]. Если все энергетически выгодные позиции заняты, то внедрение дополнительных молекул может происходить только за счет засе-

Т а б л и ц а 1

Характеристики спектров ЯМР  $^1\text{H}$  в монокристалле гейландита  
 $\text{Na}_{1,46}\text{K}_{0,23}\text{Ca}_{3,44}[\text{Al}_{8,55}\text{Si}_{23,44}\text{O}_{72}]\cdot 23,99\text{H}_2\text{O}$  (месторождение р. Нидым, Россия)

Образец	$2\langle h^{\text{loc}} \rangle$ , Гс	$\eta$	$\langle \theta^2 \rangle$ , рад <sup>2</sup>
Выдержанный 6 ч на воздухе при 373 К	8,3	0,093	0,12
Новосибирск, отн. влаж. 14 %, 298 К	7,9	0,070	0,15
Выдержанный в водяной атмосфере отн. влаж. 100 %, 298 К	7,2	0,069	0,22

Примечание.  $\langle \theta^2 \rangle$  — параметр разупорядоченности молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\eta = (2\langle h_{xx}^{\text{loc}} \rangle - 2\langle h_{zz}^{\text{loc}} \rangle) / 2\langle h_{yy}^{\text{loc}} \rangle$  — параметр асимметрии;  $2\langle h_{ii}^{\text{loc}} \rangle$  — дублетные расщепления при ориентации внешнего магнитного поля вдоль направлений  $x$ ,  $y$ ,  $z$ .

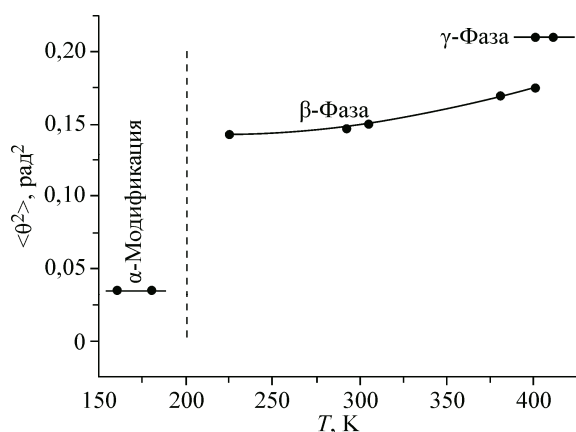


Рис. 15. Температурная зависимость параметра ориентационной разупорядоченности векторов  $\mathbf{p}-\mathbf{p}$  ( $\langle \theta^2 \rangle$ ) в структуре  $\text{K}_2\text{SnF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

ления междоузлий и частичного вытеснения ближайших молекул воды из энергетически выгодных позиций у дна потенциальных ям в менее выгодные. Поэтому наблюдаемое плавное уменьшение дублетного расщепления спектра ЯМР и связанное с этим увеличение амплитуды колебаний молекул воды отражает степень нарушения порядка — величину смещения молекул и увеличение их потенциальной энергии, происходящее за счет работы внешних сил.

Увеличение амплитуды молекулярных либраций может наблюдаться и при обезвоживании. Например, в кристалле моногидрата гексафторостанната калия  $\text{K}_2\text{SnF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при фазовом переходе из низкотемпературной  $\alpha$ -фазы в  $\beta$ -фазу в области  $\sim 200$  К возникает скачок в значениях  $\langle \theta^2 \rangle$ , которые увеличиваются с ростом температуры от 0,13 до 0,17 рад<sup>2</sup>, что существенно превышает величину этого параметра  $\langle \theta^2 \rangle = 0,01-0,03$  рад<sup>2</sup>, обычную для большинства кристаллогидратов [101] (рис. 15). При повышении температуры расщепление дублетов и их интенсивность уменьшаются, что указывает на дегидратацию образца и на увеличение амплитуды либраций остающихся молекул воды. В интервале  $\sim 400-410$  К спектры ЯМР  $^1\text{H}$  представляют собой суперпозицию двух дублетов, причем более узкому соответствует среднеквадратичная амплитуда либраций  $\langle \theta^2 \rangle \approx 0,21$ . Температурная зависимость интенсивности указанных дублетов позволяет предполагать, что узкий дублет относится к практически обезвоженной  $\gamma$ -фазе ( $\text{K}_2\text{SnF}_6 \cdot [*]$ , где знак  $[*]$  означает водную вакансию, в которой слабый сигнал от молекул воды продолжал наблюдаться). Результаты анализа угловой зависимости спектров ЯМР  $^1\text{H}$  в  $\text{K}_2\text{SnF}_6 \times \text{H}_2\text{O}$  и в практически обезвоженном  $\text{K}_2\text{SnF}_6 \cdot [*]$  свидетельствуют о том, что при нормальных условиях молекулы воды в этом кристалле ориентационно разупорядочены и не связаны водородными связями с анионами, и эта разупорядоченность растет при обезвоживании системы [32]. Аномальное увеличение амплитуды колебаний молекул воды объясняется степенью нарушения порядка из-за изменения межмолекулярных взаимодействий.

#### Электронные корреляции или вибронные взаимодействия

"Может ли движение электронов оказывать влияние на динамику атомов (вибронные взаимодействия), являться дополнительным механизмом к усреднению локальных магнитных полей и как его можно обнаружить и оценить?" (проф. С.П. Габуда)

#### Динамика атомов водорода в кристаллогидратах ванадатов

Ванадаты часто называют солями невыделенных ванадиевых кислот [104]. При повышенных температурах в кристаллогидратах ванадатов *ns*-элементов наблюдается выраженная протонная динамика, которую можно связывать с реакциями протонного обмена в твердом теле, сопровождаемыми образованием кислотных и щелочных группировок [88].

При исследовании электронной структуры гидратов ванадатов *s*-элементов и модельных молекул  $\text{HMO}_3$  и  $\text{H}_3\text{MO}_4$  ( $M = \text{V}, \text{P}, \text{As}$ ) [105] было обнаружено, что на качественном уровне значения температур ( $T$ ) фазовых переходов и процессов дегидратации в гидрованадатах и гидрофосфатах обратно пропорциональны значениям энергий возбуждения ( $\Delta E$ ) на первый вакантный уровень:

$$\text{HPO}_3: \Delta E = 5,05 \text{ эВ и } T = 123 \text{ К};$$

$$\text{HAsO}_3: \Delta E = 3,74 \text{ эВ и } T = 97 \text{ К};$$

$$\text{HVO}_3: \Delta E = 2,34 \text{ эВ и } T = 383 \text{ К}.$$



Т а б л и ц а 2

Энергии образования (эВ) молекул  $\text{HMO}_3$  и  $\text{H}_3\text{MO}_4$ 

Молекула	$\Delta(\text{LMP2})$	$\Delta(\text{RHF})$	$\delta = \Delta(\text{LMP2} - \text{RHF})$	ZPE	Молекула	$\Delta(\text{LMP2})$	$\Delta(\text{RHF})$	$\delta = \Delta(\text{LMP2} - \text{RHF})$	ZPE
$\text{HPO}_3$	-26,1	-20,9	-5,2	0,68	$\text{H}_3\text{PO}_4$	-39,4	-32,8	-6,6	1,34
$\text{HVO}_3$	-29,9	-15,9	-14,1	0,56	$\text{H}_3\text{VO}_4$	-42,4	-28,0	-14,5	1,19
$\text{HAsO}_3$	-22,9	-16,3	-6,6	0,54	$\text{H}_3\text{AsO}_4$	-35,9	-28,3	-7,6	1,24

В соответствии с теорией вибронных взаимодействий данный результат может указывать на существенную роль возбужденных электронных состояний в механизме возникновения протонной динамики и фазовых переходов в рассматриваемых системах [106]. Перемешивание основного и возбужденного состояний в подобных системах может вести к псевдовырождению в области переходного состояния, а также к спонтанному понижению симметрии и к фазовым переходам за счет псевдоэффекта Яна—Теллера.

В табл. 2 представлены энергетические вклады в электронную часть образования молекул (ZPE — энергия нулевых колебаний,  $\Delta(\text{RHF})$  — энергия, получаемая из уравнения Хартри—Фока,  $\Delta(\text{LMP2})$  — энергия корреляционных взаимодействий, рассчитывая локальным методом Меллера—Плессе второго порядка). Результаты расчетов демонстрируют наличие резкого увеличения вклада корреляционных взаимодействий при переходе от мета- и ортокислот фосфора и мышьяка к гипотетическим мета- и ортованадиевой кислотам. Найденный резкий рост вкладов электронных корреляций указывает на существенные изменения характера делокализации электронов в молекулах  $\text{HVO}_3$  и  $\text{H}_3\text{VO}_4$  по сравнению с молекулами  $\text{HPO}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Очевидно, что полученный результат связан с перемешиванием основного и возбужденных состояний или с формированием молекулярных орбиталей, в которых используются вакантные  $3p$ - и  $4p$ -орбитали ионов P и As и  $3d$ -орбитали ионов  $\text{V}^{5+}$ . Поскольку в последнем случае энергетические щели между вакантными  $3d$ -орбиталями и ближайшими по энергии заполненными состояниями оказываются наименьшими, перемешивание основного и возбужденных состояний в случае ванадатов оказывается наиболее существенным, что обеспечивает почти половину общей энергии связывания в гидрованадатах.

Согласно данным табл. 2, энергии связывания, рассчитанные ограниченным методом Хартри—Фока, модельных молекул  $\Delta(\text{RHF})$  могут рассматриваться в качестве значений, соответствующих переходным состояниям рассматриваемых систем, в которых вклад электронных корреляций как бы выключен. Переход в более устойчивые состояния, в которых учтены эффекты перемешивания состояний и электронных корреляций в рамках метода Меллера—Плессе, соответствует изменению некоторой обобщенной координаты. Для рассматриваемых систем наиболее существенными являются изменения величины углов  $\Delta\phi(\text{M—O—H})$ , сопровождающих переход в состояния с максимальными значениями энергий связывания. Было получено, что абсолютные значения  $\Delta\phi$  для арсенатов составляют  $2,43^\circ$ , для фосфатов  $2,53^\circ$  и ванадатов  $4,00^\circ$  и коррелируют со значениями температур начала протонной диффузии. Это является некоторым указанием для связи динамики атомов водорода в оксидных системах с электронными корреляционными взаимодействиями.

**Формулировка теоретической модели вибронного взаимодействия  
в водородсодержащих системах**

Таким образом, встает вопрос — могут ли электронные корреляции оказывать влияние на динамику атомов водорода? Для ответа на этот вопрос рассмотрена задача движения частиц в быстро осциллирующем поле (рис. 16). В предлагаемом подходе "медленная" система представлена атомами водорода, а "быстрая" — электронным движением "водородсодержащей" матрицы, в которую могут входить связанные с атомом водорода атомы кислорода, углерода, азота и другие близлежащие атомы.



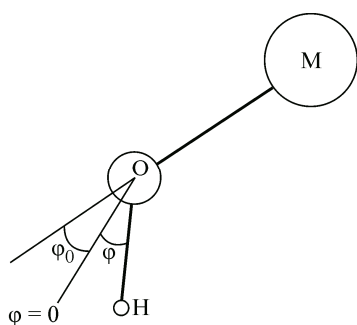


Рис. 16. Модель колебаний ОН-группы:  $\varphi$  — угол отклонения от равновесного положения ( $\varphi = 0$ );  $\varphi_0 = 180^\circ - \angle\text{МОН}$ . М — атом, к которому координируется атом кислорода (общий случай)

Учет взаимодействия относительно медленного колебательного движения ядер (водорода) с быстрым движением электронов ("вибронного взаимодействия") проводится при использовании эффективного потенциала энергии для этой системы [ 107 ]:

$$U_{\text{eff}} = A[-\cos(\varphi - \varphi_0) + \pi^2((d \cdot \nu_{\text{ocs}})/(D \cdot \nu_{\text{libr}}))^2 \sin^2(\varphi - \varphi_0)], \quad (24)$$

где  $A$  — энергетическая константа;  $\nu_{\text{libr}} = 4,2 \cdot 10^{13}$  Гц ( $\sim 1500 \text{ см}^{-1}$ ) — частота либрационных колебаний ОН-групп, находящаяся из спектроскопических данных;  $\nu_{\text{ocs}}$  — частота электронных осцилляций, которая определяется величиной корреляционных взаимодействий ( $\delta$ ) на одну связь О—Н ( $\nu_{\text{ocs}} = \delta/h$ ,  $h$  — постоянная Планка);  $d$  — амплитуда колебаний электронной плотности на атомах кислорода;  $D$  — расстояние О—Н;  $\varphi$  — угол отклонения от точки равновесия;  $\varphi_0$  — начальное (равновесное) значение угла М—О—Н. Сокращением длины связи О—Н за счет валентных колебаний ОН-групп ( $\sim 1,1 \cdot 10^{14}$  Гц) пренебрегли. Первое слагаемое уравнения (24) представляет обычный колебательный потенциал в положении равновесия без учета влияния осциллирующего поля. Второе слагаемое представляет добавку к потенциальной энергии, обусловленную быстрыми электронными осцилляциями, которое связывается с корреляционными возбуждениями электронов. Таким образом, решение механической задачи [ 107 ] предлагается применить к динамическим процессам и структурным перестройкам молекулярных систем.

### Протонный проводник $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$

Кристаллическая структура высокотемпературной "квадратной" кислоты (1,2-дигидрокси-3-циклобутен-3,4-дион,  $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ ) является тетрагональной выше  $T_c \approx 373 \text{ К}$  с пространственной группой  $I4/m$ . Симметрия молекулы  $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$  определяется точечной группой  $4/m$ , два атома водорода разупорядочены по четырем эквивалентным позициям в плоскости  $(\text{H}_{1/2})_4\text{C}_4\text{O}_4$  молекул. ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^{17}\text{O}$  исследования высокого разрешения показали, что молекулы  $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$  не обладают  $4/m$  симметрией в параэлектрической фазе (выше  $T_c$ ). Понижение симметрии может быть вызвано слабыми вариациями в заселенности позиций атомов водорода или искажениями в  $\text{C}_4\text{O}_4$ -группировке. Теоретического объяснения причин этих искажений не было предложено.

В работе [ 108 ] проведено теоретическое исследование подвижности атомов водорода в кристаллах  $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$  ("квадратная" кислота) и при использовании уравнения (24) впервые получено объяснение аномального изотопного эффекта: для  $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$  температура перехода в водород-разупорядоченное состояние равна  $\approx 370 \text{ К}$ , а для  $\text{D}_2\text{C}_4\text{O}_4$  равна  $\approx 510 \text{ К}$ . Ранее было показано [ 109 ], что для данной системы модель туннелирования атомов водорода не объясняет экспериментальные данные. Новая модель базируется на теории электронных корреляционных

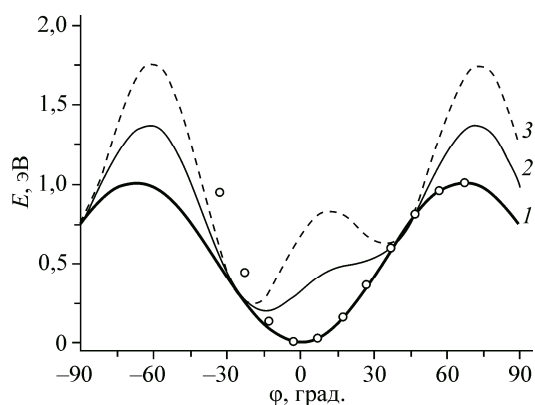


Рис. 17. Эффективные потенциальные энергии, рассчитанные из выражения (24): расчет проведен при учете только первого члена выражения (24) (1); расчет проведен с учетом всех вкладов для молекулы  $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$  ( $\nu_{\text{ocs}} = 7,8 \cdot 10^{14}$  Гц,  $\nu_{\text{libr}} = 1,2 \cdot 10^{13}$  Гц,  $d = 0,015 \text{ \AA}$ ,  $D = 0,98 \text{ \AA}$ ) (2); расчет проведен с учетом всех вкладов для молекулы  $\text{D}_2\text{C}_4\text{O}_4$  ( $\nu_{\text{ocs}} = 7,8 \cdot 10^{14}$  Гц;  $\nu_{\text{libr}} = 0,85 \cdot 10^{13}$  Гц,  $d = 0,015 \text{ \AA}$ ,  $D = 1,20 \text{ \AA}$ ) (3); расчеты, проведенные при использовании теории функционала плотности, для потенциальной энергии при отклонении угла  $\varphi$  от равновесного значения  $\varphi = 0$  в молекуле  $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$  (o)

взаимодействий и на представлениях о наличии особого вибронного взаимодействия между быстрым электронным движением и относительно медленным движением атомов водорода (рис. 17).

Видно, что для перехода в активированное состояние в  $D_2C_4O_4$  требуется преодолеть барьер  $\approx 0,5$  эВ, тогда как в  $H_2C_4O_4$  требуется преодолеть барьер  $\approx 0,25$  эВ (см. рис. 17). Отсюда можно ожидать значительного увеличения температуры для фазового перехода в дейтерированном образце.

Таким образом, можно полагать, что электронные корреляции электронов могут оказывать влияние на локальные магнитные поля резонирующих ядер и приводить к их уменьшению. Однако следует отметить, что предлагаемая модель требует дальнейшей проработки и развития. Некоторые дополнительные примеры по использованию предложенного подхода можно найти в [110, 111].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в обзоре результаты многолетних и многочисленных исследований проф. С.П. Габуды демонстрируют исключительную плодотворность метода ЯМР при использовании вакансионной модели усреднения локальных магнитных полей  $\langle h^{loc} \rangle$  для изучения внутрискристаллической молекулярной диффузии. Предложенная модель является правомерной, так как рассчитываемые на ее основе спектральные формы линий ЯМР  $^1H$  и их угловые зависимости по отношению к внешнему магнитному полю соответствуют наблюдаемым спектральным линиям как в кристаллогидратах и цеолитах, так и в глинах и биологических тканях. Структурные аспекты модели позволяют не только анализировать наблюдаемые спектры ЯМР  $^1H$  в соответствии с симметрией кристаллов, но и выходить на такие явления, как фазовые переходы в молекулярных гостевых подсистемах кристаллов, выявлять степень разупорядоченности в подсистеме молекул-гостей и связь разупорядоченности с процессами межмолекулярных взаимодействий и молекулярной сорбции. Эти вопросы входят в область фундаментальных вопросов физики и химии твердого тела и касаются многих их практически важных характеристик (сегнетоэлектричество, пластичность, термодинамические свойства и др.).

Дальнейшее развитие этой модели можно связывать с выявлением роли электронных корреляций в локализации и подвижности атомов водорода и молекул. Для этого сформулирована теоретическая модель, в рамках которой впервые предложен схематический механизм связи между электронным строением водородсодержащих систем и подвижностью атомов водорода в них. Модель базируется на теории электронных корреляционных взаимодействий и на представлениях о наличии вибронного взаимодействия между быстрым электронным движением и относительно медленным движением ядер, в частности атомов водорода. Прояснение этого вопроса позволит более точно определять механизмы, приводящие к внутрискристаллической подвижности атомов и молекул.

Отметим, что в настоящем обзоре приведены не все исследования подвижности атомов и молекул, проведенные проф. С.П. Габудой методом ЯМР. В частности, не представлены исследования по подвижности и локализации атомов фтора в гексафторидах переходных металлов и лантаноидов, а также и других атомов в различных классах соединений [112—115].

Авторы благодарят О.В. Фалалеева за ценные замечания при написании данного обзора.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. – М.: ИЛ, 1963.
2. *Сликтер Ч.* Основы теории магнитного резонанса. – М.: Мир, 1981.
3. *Bloembergen N., Porsell E.M., Pound R.V.* // *Phys. Rev.* – 1948. – **73**. – P. 679.
4. *Pake G.E.* // *J. Chem. Phys.* – 1948. – **16**. – P. 327.
5. *Yano S.* // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1959. – **14**. – P. 942.
6. *Pare X.* // *C. R. Acad. Sci.* – 1962. – **254**. – P. 1617.
7. *Tsang T., O'Reilly D.E.* // *J. Chem. Phys.* – 1965. – **43**. – P. 4234.
8. *Габуда С.П., Ржавин А.Ф.* Ядерный магнитный резонанс в кристаллогидратах и гидратированных белках. – Новосибирск: Наука, 1978.

9. *Ducros P.* // Bull. Soc. Franc. Miner. Crist. – 1960. – **LXXXIII**. – P. 85.
10. *Габуда С.П., Лундин А.Г.* // ЖЭТФ. – 1968. – **55**. – С. 1066. [*Gabuda S.P., Lundin A.G.* // ЖЕТР. – 1969. – **28**, N 3. – С. 555.]
11. *Габуда С.П.* Автореф. докт. дис.: «Исследование слабых взаимодействий в кристаллах методом ЯМР». – Новосибирск, 1969.
12. *Gutowsky H.S., Pake G.E.* // J. Chem. Phys. – 1950. – **18**. – P. 162.
13. *Габуда С.П., Плетнев Р.Н., Федотов М.А.* Ядерный магнитный резонанс в неорганической химии. – М.: Наука, 1988.
14. *Габуда С.П., Лундин А.Г.* Внутренняя подвижность в твердом теле. – Новосибирск: Наука, 1986.
15. *Сергеев Н.А., Фалалеев О.В., Габуда С.П.* // ФТТ. – 1969. – **11**. – С. 2248.
16. *Габуда С.П., Ивлева Л.В., Лундин А.Г.* // Журн. структур. химии. – 1970. – **11**, № 4. – С. 646. [*Gabuda S.P., Ivleva L.V., Lundin A.G.* // J. Struct. Chem. – 1970. – **11**, N 4. – P. 600.]
17. *Сергеев Н.А.* Эффект влияния колебаний молекул воды в кристаллах на спектры ЯМР. // Журн. структур. химии. – 1982. – **23**, N 4. – С.79. [*Sergeev N.A.* Effect of the vibrations of water molecules in crystals on the NMR spectra. // J. Struct. Chem. – 1983. – **23**, N 4. – P. 554.]
18. *Лундин А.Г., Габуда С.П.* // Докл. АН СССР. – 1968. – **178**. – С. 641.
19. *Александров К.С., Габуда С.П., Михайлов Г.М., Лундин А.Г.* // Изв. АН СССР. Сер. Физ. – 1960. – **24**, № 10. – С. 1195.
20. *Александров К.С., Габуда С.П., Лундин А.Г.* // Изв. АН СССР. Сер. Физ. – 1965. – **29**, № 6. – С. 907.
21. *Габуда С.П., Михайлов Г.М., Лундин А.Г., Александров К.С.* // Докл. АН СССР. – 1961. – **141**, № 6. – С. 1406.
22. *Лундин А.Г., Михайлов Г.М., Габуда С.П.* // ЖЭТФ. – 1961. – **40**. – С. 1282. [*Lundin A.G., Mikhailov G.M., Habuda S.P.* // ЖЕТР. – 1961. – **13**, N 5. – P. 903.]
23. *Михайлов Г.М., Габуда С.П., Лундин А.Г.* // ЖЭТФ. – 1961. – **41**, № 5. – С. 1370. [*Mikhailov G.M., Lundin A.G., Gabuda S.P.* // ЖЕТР. – 1962. – **14**, N 5. – P. 977.]
24. *Габуда С.П., Михайлов Г.М., Лундин А.Г.* // Докл. АН СССР. – 1961. – **136**, № 4. – С. 864.
25. *Габуда С.П., Гагаринский Ю.В., Дурасова С.А., Лундин А.Г.* // Журн. структур. химии. – 1964. – **5**, № 2. – С. 303. [*Gabuda S.P., Gagarinskii Yu.V., Durasova S.A., Lundin A.G.* // J. Struct. Chem. – 1964. – **5**, N 2. – P. 273.]
26. *Габуда С.П., Гагаринский Ю.В., Михайлов Г.М.* // Журн. структур. химии. – 1964. – **5**, № 3. – С. 383. [*Gabuda S.P., Gagarinskii Yu.V., Mikhailov G.M.* // J. Struct. Chem. – 1964. – **5**, N 3. – P. 357.]
27. *Лундин А.Г., Габуда С.П., Зеер Э.П.* // Письма в ЖЭТФ. – 1969. – **9**, № 7. – С. 432. [*Lundin A.G., Gabuda S.P., Zeer E.P.* // ЖЕТР Letters. – 1969. – **9**, N 7. – P. 259.]
28. *Лундин А.Г., Зеер Э.П., Габуда С.П.* // Изв. АН СССР. Сер. Физ. – 1969. – **33**, № 2. – С. 261.
29. *Habuda S.P., Lundin A.G., Zeer E.P.* // Ferroelectrics. – 1970. – **1**. – P. 71.
30. *Habuda S.P., Gagarinskij J.V.* // Acta Cryst. B. – 1971. – **27**. – P. 1677.
31. *Сергеев Н.А., Киперман Е.М., Вахрамеев А.М., Афанасьев М.Л.* // Журн. структур. химии. – 1981 – **22**, № 2. – С. 83. [*Sergeev N.A., Kiperman E.M., Vakhrameev A.M., Afanas'ev M.L.* // J. Struct. Chem. – 1981. – **22**, N 2. – P. 212.]
32. *Кавун В.Я., Габуда С.П., Герасименко А.В., Трофимов Г.Л., Ткаченко И.А.* // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 2. – С. 382. [*Kavun V.Ya., Gabuda S.P., Gerasimenko A.V., Trofimov G.L., Tkachenko I.A.* // J. Struct. Chem. – 2002. – **43**, N 2. – P. 355.]
33. *Габуда С.П.* // Докл. АН СССР. – 1962. – **146**, № 4. – С. 840.
34. *Габуда С.П., Михайлов Г.М.* // Журн. структур. химии. – 1963. – **4**, № 3. – С. 446. [*Gabuda S.P., Mikhailov G.M.* // J. Struct. Chem. – 1964. – **4**, N 3. – P. 404.]
35. *Габуда С.П., Михайлов Г.М., Александров Н.С.* // Докл. АН СССР. – 1963 – **153**, № 6. – С. 1360.
36. *Габуда С.П., Михайлов Г.М., Лундин А.Г.* // Геохимия. – 1963. – **4**. – С. 463.
37. *Габуда С.П., Михайлов Г.М., Лундин А.Г.* // Кристаллография. – 1963. – **8**, № 3. – С. 388.
38. *Габуда С.П., Белицкий И.А., Букин Г.В.* // Докл. АН СССР. – 1964. – **159**, № 5. – С. 1038.
39. *Габуда С.П., Михайлов Г.М., Александров К.С.* // Докл. АН СССР. – 1964. – **153**, № 6. – С. 1360.
40. *Белицкий И.А., Габуда С.П., Лундин А.Г.* // Докл. АН СССР. – 1967. – **172**, № 6. – С. 1318.
41. *Ивлева В.Ф., Заварзина Н.И., Габуда С.П.* // Кристаллография. – 1968. – **13**, № 4. – С. 815.
42. *Заварзина Н.И., Габуда С.П.* // Изв. АН СССР. Сер. Физ. – 1969. – **33**, № 2. – С. 258.
43. *Ивлева Л.В., Габуда С.П., Лундин А.Г.* // Журн. структур. химии. – 1969. – **10**, № 5. – С. 797. [*Ivleva L.V., Gabuda S.P., Lundin A.G.* // J. Struct. Chem. – 1969. – **10**, N 5. – P. 690.]
44. *Заварзина Н.И., Габуда С.П., Бакакин В.В., Рылов Г.Ж.* // Журн. структур. химии. – 1969. – **10**, № 5. – С. 804. [*Zavarzina N.I., Gabuda S.P., Bakakin V.V., Rylov G.M.* // J. Struct. Chem. – 1969. – **10**, N 5. – P. 696.]
45. *Ивлева Л.В., Габуда С.П.* // Кристаллография. – 1971. – **16**, № 4. – С. 825.
46. *Гринченко И.В., Габуда С.П.* // Журн. структур. химии. – 1971. – **12**, № 1. – С. 34. [*Grinchenko I.V., Gabuda S.P.* // J. Struct. Chem. – 1971. – **12**, N 1. – P. 28.]
47. *Галицкий В.Ю., Щербачков В.Н., Габуда С.П.* // Кристаллография. – 1972. – **17**, № 4. – С. 788.

48. *Кашикина Л.В., Габуда С.П.* // Журн. структур. химии. – 1972. – **13**, № 6. – С. 1016. [*Kashkina L.V., Gabuda S.P.* // J. Struct. Chem. – 1972. – **13**, N 6. – P. 949.]
49. *Ивлева Л.В., Вахрамеев А.М., Габуда С.П.* // Журн. структур. химии. – 1973. – **14**, № 1. – С. 44. [*Ivleva L.V., Vakhrameev A.M., Gabuda S.P.* // J. Struct. Chem. – 1973. – **14**, N 1. – P. 38.]
50. *Белицкий И.А., Щербаков В.Н., Габуда С.П.* // Докл. АН СССР. – 1973. – **208**, N 5. – С. 671.
51. *Белицкий И.А., Щербаков В.Н., Габуда С.П.* // Журн. структур. химии. – 1973. – **14**, № 6. – С. 1024. [*Belitskii I.A., Shcherbakov V.N., Gabuda S.P., Filizova L.D.* // J. Struct. Chem. – 1973. – **14**, N 6. – P. 964.]
52. *Габуда С.П., Мацуцин А.А.* // Журн. структур. химии. – 1976. – **17**, № 5. – С. 827. [*Gabuda S.P., Matsutsin A.A.* // J. Struct. Chem. – 1976. – **17**, N 5. – P. 710.]
53. *Сапига А.В., Сергеев Н.А., Щербаков В.Н., Габуда С.П.* // Журн. структур. химии. – 1986. – **27**, № 4. – С. 183. [*Sapiga A.V., Sergeev N.A., Shcherbakov V.N., Gabuda S.P., Belitskii I.A.* // J. Struct. Chem. – 1986. – **27**, N 4. – P. 666.]
54. *Belitsky I.A., Gabuda S.P., Joswig W., Fuess H.* // N Jb. Miner. Mh. – 1986. – **12**. – P. 541.
55. *Belitsky I.A., Fursenko V.F., Gabuda S.P., Kholdeev O.V., Seryotkin Yu.V.* // Phys. Chem. Minerals. – 1992. – **18**. – P. 497.
56. *Kozlova S.G., Gabuda S.P.* // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**. – С. 146. [*Kozlova S.G., Gabuda S.P.* // J. Struct. Chem. – 2013. – **54**, Suppl. 1). – P. 146.]
57. *Габуда С.П., Козлова С.Г., Колесников А.С., Петров А.К.* // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**. – С. 120. [*Gabuda S.P., Kozlova S.G., Kolesnikov A.S., Petrov A.K.* // J. Struct. Chem. – 2013. – **54**, Suppl. 1. – P. 119.]
58. *Амитин Е.Б., Белицкий И.А., Габуда С.П., Ковалевская Ю.А., Набутовская О.А., Полянская Т.М.* // Журн. структур. химии. – 1981. – **22**, N 3. – С. 162. [*Amitin E.B., Belitskii I.A., Gabuda S.P., Kovalevskaya Yu.A., Nabutovskaya O.A., Polyanskaya T.M.* // J. Struct. Chem. – 1981. – **22**, N 3. – P. 441.]
59. *Gabuda S.P., Galitsky V.Yu., Kozlova S.G., Kriger Yu.G., Moroz N.K.* // Ferroelectrics. – 1985. – **64**. – P. 65.
60. *Белицкий И.А., Габуда С.П., Мороз Н.К.* // Докл. АН СССР. – 1987. – **292**, № 5. – С. 1232.
61. *Панич А.М., Белицкий И.А., Мороз Н.К., Габуда С.П., Дребущак В.А., Сереткин Ю.В.* // Журн. структур. химии. – 1990. – **31**, № 1. – С. 67. [*Panich A.M., Belitskii I.A., Moroz N.K., Gabuda S.P., Drebuschak V.A., Seretkin Yu.V.* // J. Struct. Chem. – 1990. – **31**, N 1. – P. 56.]
62. *Киров Д., Филизова Л., Габуда С.П., Козлова С.Г., Мороз Н.К.* // Журн. структур. химии. – 1992. – **34**, № 3. – С. 61. [*Kirov D., Filizova L., Gabuda S.P., Kozlova S.G., Moroz N.K.* // J. Struct. Chem. – 1993. – **34**, № 3. – P. 390.]
63. *Gabuda S.P., Kozlova S.G.* // J. Incl. Phenom. – 1995. – **22**, N 1. – P. 1.
64. *Габуда С.П., Козлова С.Г., Филизова Л.Д., Киров Д.Г., Лисин В.В.* // Журн. структур. химии. – 1996. – **37**, № 5. – С. 891. [*Gabuda S.P., Kozlova S.G., Kirov D.G., Filizova L.D., Lisin V.V.* // J. Struct. Chem. – 1996. – **37**, N 5. – P. 759.]
65. *Gabuda S.P., Kozlova S.G., Moroz N.K.* Natural Zeolites / G. Kirov, L. Filizova, O. Petrov (eds). Sofia'95, 1997.
66. *Габуда С.П., Козлова С.Г.* // Журн. структур. химии. – 1997. – **38**, № 4. – С. 676. [*Gabuda S.P., Kozlova S.G.* // J. Struct. Chem. – 1997. – **38**, N 4. – P. 562.]
67. *Габуда С.П., Козлова С.Г., Лундин А.Г.* // Журн. физ. химии. – 2005. – **79**, № 3. – С. 1.
68. *Gabuda S.P., Kolesnikov A.S., Kozlova S.G., Lundin A.G., Moroz N.K.* // Appl. Magnetic Res. – 2011. – **41**. – P. 439.
69. *Gabuda S.P., Kolesnikov A.S., Kozlova S.G., Moroz N.K.* // Appl. Magnetic Res. – 2011. – **41**. – P. 431.
70. *Ханагов А.А., Габуда С.П.* // Биофизика. – 1970. – **15**, № 5. – С. 796.
71. *Габуда С.П., Ратникова Н.В.* // Биофизика. – 1973. – **18**, № 6. – С. 981.
72. *Ржавин А.Ф., Габуда С.П., Щербаков В.Н.* // Биофизика. – 1976. – **21**, № 1. – С. 21.
73. *Габуда С.П., Ржавин А.Ф.* // Молекул. биол. – 1976. – **10**. – С. 998.
74. *Габуда С.П., Мешалкин Ю.П., Толочко Б.П., Кулипанов Г.Н.* // Биофизика. – 1984. – **29**, № 2. – С. 316.
75. *Габуда С.П., Гайдаш А.А., Дребущак В.А., Козлова С.Г.* // Письма в ЖЭТФ. – 2005. – **82**, № 9. – С. 693. [*Gabuda S.P., Gaidash A.A., Drebuschak V.A., Kozlova S.G.* // JETP Letters. – 2005. – **82**, N 9. – P. 613.]
76. *Габуда С.П., Гайдаш А.А., Дребущак В.А., Козлова С.Г.* // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 6. – С. 1169. [*Gabuda S.P., Gaidash A.A., Drebuschak V.A., Kozlova S.G.* // J. Struct. Chem. – 2005. – **46**, N 6. – P. 1131.]
77. *Габуда С.П., Гайдаш А.А., Вязовая Е.А.* // Биофизика. – 2005. – **50**, № 2. – С. 231.
78. *Габуда С.П., Гайдаш А.А., Козлова С.Г., Аллан Н.Л.* // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 2. – С. 271. [*Gabuda S.P., Gaidash A.A., Kozlova S.G., Allan N.L.* // J. Struct. Chem. – 2006. – **47**, N 2. – P. 258.]
79. *Селим М.М., Габуда С.П., Панич А.М., Грязнова З.В., Мороз Н.К.* // Докл. АН СССР. – 1975. – **224**. – С. 1119. [*Selim M.M., Gabuda S.P., Panich A.M., Gryaznova Z.V., Moroz N.K.* // Doklady AN USSR. – 1975. – **224**. – S. 1119 (in Russian).]
80. *Гринченко И.В., Габуда С.П.* // Журн. структур. химии. – 1970. – **11**, № 3. – С. 448. [*Grinchenko I.V., Gabuda S.P.* // J. Struct. Chem. – 1970. – **11**, N 3. – P. 411.]



81. *Гринченко И.В., Габуда С.П.* // Журн. структур. химии. – 1969. – **10**, № 4. – С. 739. [*Grinchenko I.V., Gabuda S.P.* // J. Struct. Chem. – 1969. – **10**, N 4. – P. 633.]
82. *Мороз Н.К., Панич А.М., Габуда С.П.* // Журн. структур. химии. – 1978. – **19**, № 2. – С. 293. [*Moroz N.K., Panich A.M., Gabuda S.P.* // J. Struct. Chem. – 1978. – **19**, N 2. – P. 252.]
83. *Moroz N.K., Panich A.M., Gabuda S.P.* // J. Magnetic Res. – 1983. – **53**. – P. 1.
84. *Панич А.М., Даниленко А.М., Габуда С.П.* // Докл. АН СССР. – 1985. – **281**. – С. 389. [*Panich A.M., Danilenko A.M., Gabuda S.P.* // Doklady AN USSR. – 1985. – **281**. – S. 389 (in Russian).]
85. *Рубайло А.И., Габуда С.П., Волков В.А.* // Журн. структур. химии. – 1969. – **10**, № 4. – С. 740. [*Rubailo A.I., Gabuda S.P., Volkov V.A.* // J. Struct. Chem. – 1969. – **10**, N 4. – P. 635.]
86. *Сабьлинский А.В., Габуда С.П., Козлова С.Г., Дыбцев Д.Н., Федин В.П.* // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 3. – С. 443. [*Sabylnskii A.V., Gabuda S.P., Kozlova S.G., Dybtsev D.N., Fedin V.P.* // J. Struct. Chem. – 2009. – **50**, N 3. – P. 421.]
87. *Габуда С.П., Козлова С.Г., Дыбцев Д.Н., Федин В.П.* // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 5. – С. 924. [*Gabuda S.P., Kozlova S.G., Dybtsev D.N., Fedin V.P.* // J. Struct. Chem. – 2009. – **50**, N 5. – P. 887.]
88. *Габуда С.П., Плетнев Р.Н.* Применение ЯМР в химии твердого тела. – Екатеринбург: Изд-во Екатеринбурга, 1996.
89. *Габуда С.П.* Связанная вода. Факты и гипотезы. – Новосибирск: Наука, 1982.
90. *Busing W.R., Levy H.A.* // Acta Cryst. – 1964. – **17**. – P. 142.
91. *Брегг У., Кларингбулл Г.* Кристаллическая структура минералов. – М.: Мир, 1967.
92. *Сууюнова Э.Э., Манк В.В., Тарасевич Ю.И., Брехунец А.Г.* // Укр. хим. журн. – 1974. – **15**. – С. 36.
93. *Манк В.В., Сулейманов С.П., Овчаренко Ф.Д., Васильев Н.Г.* // Докл. АН СССР. – 1975. – **224**, № 5. – С. 1111.
94. *Graham J., Walker G.F., West G.W.* // J. Chem. Phys. – 1964. – **40**. – P. 540.
95. Collagen I-4. / Ed. M.E. Nimni. – Boca Raton, FL.: CRS Press, 1988.
96. *Wess T.J., Hammersley A.P., Wess L., Miller A.* // J. Mol. Biol. – 1995. – **248**. – P. 485.
97. *Holmes D.J.S., Wess T.J., Prockop D.J., Fratzl P.* // Biophys. J. – 1995. – **68**. – P. 1661.
98. *Frazer R.B.D., Trus B.L.* // Biosci. Rep. – 1986. – **6**. – P. 221.
99. *Migchelsen C., Berendsen H.J.C.* // J. Chem. Phys. – 1973. – **59**. – P. 296.
100. *Заславский Г.М., Сагдеев Р.З.* Введение в нелинейную физику. От маятника до турбулентности и хаоса. – М.: Наука, 1982.
101. *Pedersen B.* // J. Chem. Phys. – 1964. – **41**. – P. 122.
102. *Peterson S.W., Levy H.A.* // Acta Cryst. – 1957. – **10**. – P. 70.
103. *Gabuda S.P., Kozlova S.G., Moroz N.K., Filizova L., Kirov D.* In: Natural Zeolite'93: occurrence, properties, use. / D.W. Ming and F.A. Mumpton, Eds. Ed. by International Committee on natural zeolites, Brockport. – New York, USA, 1995.
104. *Wells A.F.* Structural Inorganic Chemistry. 5<sup>th</sup> ed. – Oxford: Clarendon, 1986.
105. *Габуда С.П., Козлова С.Г., Плетнев Р.Н.* // Докл. АН (химия). – 2007. – **413**, № 6. – С. 1.
106. *Bersuker I.B.* The Jahn-Teller effect and vibronic interactions in modern chemistry. – NY: Plenum, 1984.
107. *Landay L.D., Lifshitz E.M.* Theoretical Physics, Mechanics, vol.1 – Oxford: Pergamon Press, 1981, ch. 5.
108. *Gabuda S.P., Kozlova S.G., Dalal N.* // Solid State Comm. – 2004. – **130**. – P. 729.
109. *Samuelsen E.J., Bucchenau U., Dieter M., Ehrhardt K., Fjaer E., Grimm H.* // Phys. Scr. – 1982. – **25**. – P. 685.
110. *Габуда С.П., Козлова С.Г.* Неподделенные электронные пары и химическая связь в молекулярных и ионных кристаллах. / Ред. ак. В.М. Бuzник. – Новосибирск: Из-во СО РАН, 2009.
111. *Yuryeva E.I., Gabuda S.P., Pletnev R.N.* Quantum Chemistry and Nuclear Resonance Spectroscopy Data of Natural and Synthetic Nanotechnological Materials with *nd*-Metal Atoms Participations. / Ed. E.O. Hoffman. – NY: Nova Science Publishers, 2007.
112. *Габуда С.П., Земсков С.В.* Ядерный магнитный резонанс в комплексных соединениях / отв. ред. д.х.н., проф. Б.И. Пещевский. – Новосибирск: Наука, 1976.
113. *Габуда С.П., Гагаринский Ю.В., Полищук С.А.* ЯМР в неорганических фторидах. Структура и химическая связь. – М.: Атомиздат, 1978.
114. *Габуда С.П., Плетнев Р.Н.* Применение ЯМР в химии твердого тела. – Екатеринбург: Изд-во Екатеринбурга, 1996.
115. *Gabuda S.P., Kozlova S.G.* NMR, Magnetic Behavior and Structural Effects of Spin-Orbit Interactions in PtF<sub>6</sub> and in Related Octahedral Molecules and Fluorocomplexes. Chapter in the book "Handbook of Inorganic Chemistry Research" Series: Chemistry Research and Applications. / Ed. D.A. Morrison. – NY: Nova Science Publishers, 2010.