

УДК 538.69083.2 : 539.14

О. П. РЕВОКАТОВ, Ш. ЛЕВАЙ, А. Н. ЧУГАЕВА

**ЯМР СПЕКТРЫ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ
В МОНОКРИСТАЛЛЕ ОКСИАЦЕТАТА БЕРИЛЛИЯ**

Изучена угловая зависимость второго момента линии поглощения ЯМР спектра монокристалла оксиацетата бериллия в интервале температур 24—170°C. Обнаружен обратимый переход монокристалла в квазиполикристалл.

В работе изучена угловая зависимость второго момента линии поглощения ЯМР спектра монокристалла оксиацетата бериллия $\text{Be}_4\text{O}(\text{COOCH}_3)_6$ в интервале температур 24—170°C.

Оксиацетат бериллия имеет кубическую гранецентрированную решетку $\text{Fd}\bar{3}$, $z=8$ $a=15,7$ Å. Молекула представляет собой правильный октаэдр, в вершинах которого расположены метильные группы CH_3 , оси симметрии их параллельны ребрам куба.

Метильные группы в оксиацетате бериллия при комнатной температуре реориентируются вокруг осей шестого порядка [1, 2, 3].

В интервале температур 24—130°C оксиацетат бериллия имеет несколько фазовых переходов второго рода. При температуре 150°C — фазовый переход первого рода, при этой температуре кубическая решетка превращается в ромбоэдрическую $a_r=9,72$ Å, $\alpha=54^\circ 20'$ [4].

Исследован образец цилиндрической формы. Ось образца располагалась в плоскости [111], являющейся и плоскостью спайности кристалла.

Спектры ЯМР поглощения были записаны с помощью спектрографа, описанного в [5]. Точность измерения второго момента $\sim 0,15$ $гс^2$.

Измеренная угловая зависимость второго момента спектра ЯМР монокристалла оксиацетата бериллия приведена на рис. 1.

Она не меняется при изменении температуры от 24 до 150°C. При температуре выше 150°C (температуры фазового перехода первого рода) форма линии изменяется и перестает зависеть от ориентации образца. Второй момент становится равным 6,34 $гс^2$, четвертый — 138 $гс^4$, а S_4/S_2^2 — 3,44, что совпадает со значениями, полученными для поликристаллического образца при той же температуре [6].

После охлаждения образца до температуры ниже 150°C монокристалл теряет прозрачность и внешне становится похожим на уплотнен-

ный порошок. Однако угловая зависимость второго момента восстанавливается. При повторных циклах нагрева и охлаждения это явление повторяется, хотя внешний вид образца уже не меняется. При нагревании выше 200°C процесс превращения монокристалла в «квазиполикристалл» перестает быть обратимым. Это изменение формы линии может быть объяснено изменением структуры кристаллической решетки. В результате фазового перехода первого рода кубическая решетка оксиацетата становится ромбоэдрической. Ромбоэдрическая система получается при растяжении или сжатии куба вдоль его пространственной диагонали. Поскольку каждая

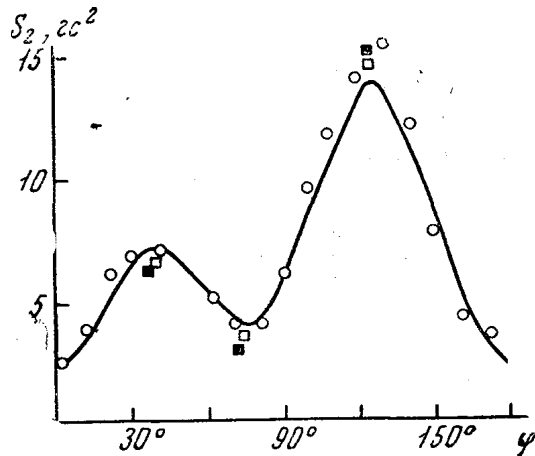


Рис. 1. Угловая зависимость второго момента спектра ЯМР монокристалла оксиацетата бериллия. \circ — экспериментальные точки; сплошная линия — расчет при $\psi_1 = 14^\circ$, \square — положение экстремумов при $\psi_1 = 17^\circ$ и \blacksquare — при $\psi_1 = 20^\circ$

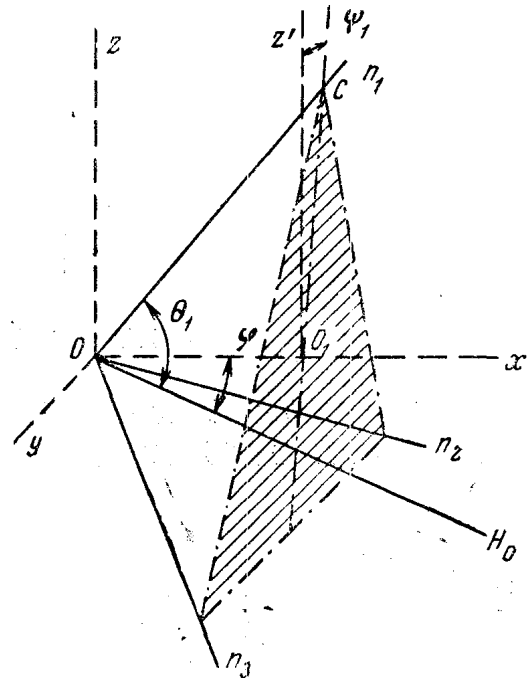


Рис. 2. Схема расположения метильных групп в монокристалле оксиацетата бериллия. z — ось вращения образца, n_1, n_2, n_3 — направления осей реориентации метильных групп.

элементарная кубическая ячейка имеет четыре пространственные диагонали, то оси ромбоидов могут иметь восемь различных равновероятных направлений.

Спектр ядерного магнитного резонанса такой системы может быть похожим на спектр поликристаллического образца, т. е. в пределах точности эксперимента этот спектр оказывается независимым от ориентации образца. Что и подтверждается для оксиацетата бериллия экспериментом.

Угловая зависимость второго момента спектра ЯМР монокристалла оксиацетата бериллия может быть рассчитана.

Для системы, состоящей из невзаимодействующих метильных групп, реориентирующихся вокруг оси их симметрии, второй момент спектра можно представить в виде [7]:

$$S_2 = \frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{N} \sum_{j=1}^N (3 \cos^2 \theta_j - 1)^2, \quad (1)$$

где $\alpha = 3/2 \mu R^{-3}$, μ — магнитный момент протона, R — расстояние $H-H$ в метильной группе, θ_j — угол между осью реориентации группы и полем H_0 , N — число групп.

Если φ угол между осью перпендикулярной к плоскости [111] и полем H_0 , ψ_j — угол между проекцией оси реориентации метильной группы на плоскость [111] и осью вращения образца, то, учитывая симметрию кристалла, можно найти (см. рис. 2)

$$\cos \theta_j = \frac{1}{\sqrt{3}}(\cos \varphi - \sqrt{2} \sin \varphi \sin \psi_j),$$

$$(3 \cos^2 \theta_j - 1)^2 = \sin^4 \varphi \cos^2 2\psi_j +$$

$$8 \sin \varphi \cos^2 \varphi \sin^2 \psi_j + 4$$

$$\sqrt{2} \sin^3 \varphi \cos \varphi \sin \psi_j \cos 2\psi_j. \quad (2)$$

Для монокристалла оксиацетата бериллия ψ_j имеет три значения, отличающихся друг от друга на 120° . Поэтому усредняя (1) по ψ_j и учитывая, что в этом случае $\cos^2 2\psi_j = 3/2$

$$\overline{\sin^2 \psi_j} = 3/2, \text{ а } \overline{\cos 2\psi_j \sin \psi_j} = 3/2 \sin 3\psi_j, \quad (3)$$

где ψ_j — ψ_j для одной из метильных групп, можно найти

$$S_2 = \frac{1}{4} \alpha^2 [\sin^4 \varphi + 8 \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi + 4 \sqrt{2} \sin^3 \varphi \cos \varphi \sin 3\psi_1], \quad (4)$$

где R для метильной группы равно $1,79 \text{ \AA}$, $\mu = 1,41 \cdot 10^{-23} \text{ эрг гс}^{-1}$, а $\alpha^2 = 13,5 \text{ гс}^2$.

Экстремальные значения S_2 и положения экстремумов, рассчитанные по (4) как функции ψ_1 , приведены на рис. 3.

Приравнявая нулю производную $S_2^1(\varphi)$, можно найти:

$$\sin 3\psi_1 = - \frac{\text{ctg} \varphi_{\text{экт}}}{\sqrt{2}} \frac{4 \text{ctg}^2 \varphi_{\text{экт}} - 3}{3 \text{ctg}^2 \varphi_{\text{экт}} - 1}. \quad (5)$$

Подставляя экспериментальные значения $\varphi_{\text{экт}} = (40, 75, 127^\circ)$ в эту формулу, получим соответственно $\psi_1 = +13^\circ 40' \pm 20'$. На рис. 1 (сплошная кривая) приведена рассчитанная по (4) зависимость второго момента от φ для $\psi_1 = +14^\circ$.

Выражение (4) не учитывает вклада во второй момент за счет взаимодействия между отдельными метильными группами.

При сравнении расчета с экспериментом (см. рис. 1) было предположено, как и в [7], что эта величина не зависит от ориентации кристалла и равна экспериментально измеренному значению S_2 при $\varphi = 0$. Из рис. 1 видно, что при больших углах φ совпадение расчета с экспериментом ухудшается, поэтому предположение о независимости от ориентации межгруппового вклада во второй момент не верно.

Результаты работы [8] говорят о существовании угловой зависимости межгруппового вклада во второй момент в оксиацетате бериллия, однако при расчете этой зависимости необходимо учитывать взаимодействие по крайней мере между 15 соседними ядрами. Результаты этих расчетов будут опубликованы в дальнейшем.

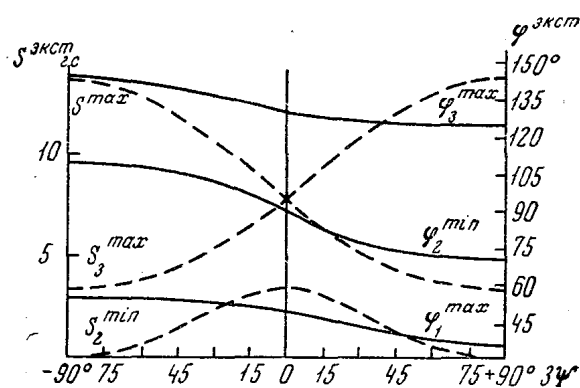


Рис. 3. Рассчитанная угловая зависимость экстремальных значений второго момента $S_2^{\text{эктр}}$ и положения экстремумов $\varphi_{\text{эктр}}$ от угла ψ_1

ЛИТЕРАТУРА

1. Tulinsky A. Warthington C. R., *Acta Crist.*, **12**, 623, 1959.
2. Tulinsky A. Warthington C. R. *Acta Crist.*, **12**, 626, 1959.
3. Tulinsky A. *Acta Crist.*, **12**, 634, 1959.
4. Watanabe T. Saito T. *Nature*, **163**, 225, 1949.
5. Ревокатов О. П. Сб. Методы и средства исследования физических свойств твердых тел. ГОСИНТИ ПНТПО, 1964. 1864—1034/32.
6. Ревокатов О. П. ДАН СССР, **163**, 340, 1965.
7. Powles J. G., Gutowsky H. S. *Jour. Chem. Phys.*, **21**, 1704, 1953.
8. Andrew E. R. Eades R. G. *Proc. Roy. Soc.*, **216**, 389, 1953.

Поступила в редакцию
8.12 1968 г.

Кафедра
молекулярной физики
