

Микромеханизм протонной проводимости в кристалле KHSeO_4

© Ю.Н. Иванов, А.А. Суховский, И.П. Александрова, D. Michel*

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

* Universität Leipzig,
D-04103 Leipzig, Germany

E-mail: yuni@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 29 ноября 2005 г.)

Проведено детальное исследование процессов протонного обмена в кристалле гидроселената калия (ГСелК). ГСелК был частично дейтерирован (около 80% протонов замещено ядрами дейтерия), что позволило использовать метод ЯМР квадрупольных ядер для изучения процессов протонного (дейтронного) транспорта. Наряду с обычной ЯМР Фурье-спектроскопией использовалась двумерная ЯМР-спектроскопия, дающая уникальную возможность изучения элементарных процессов химического обмена дейтронов. Обнаружен медленный обменный процесс между протонами цепочек водородных связей и „димеров“, состоящих из двух SeO_4 -групп. Установлено, что именно этот процесс определяет протонную проводимость в ГСелК. Результаты ЯМР-спектроскопии сравниваются с диэлектрическими измерениями, выполненными на частоте 1 kHz.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ „Научная школа“ (РИ-112/001/041).

PACS: 76.60.-k, 66.10.Ed

1. Введение

Ионная подвижность в кристалле частично дейтерированного гидроселената калия (ГСелК) исследована недавно в нашей работе [1] методом ЯМР ^1H , ^2H , ^{77}Se , ^{39}K в широком температурном интервале. В частности, было установлено, что параметры (частота и энергия активации) протонного обмена в ГСелК и в параэлектрической фазе исследованного нами ранее родственного кристалла гидроселената аммония (ГСелА) [2–4] близки, а параметры макроскопической ионной проводимости в этих кристаллах существенно различаются. Можно предположить, что источником упомянутых выше различий являются структурные особенности изучаемых кристаллов. Основным отличием структуры кристалла ГСелК является то, что половина SeO_4 -групп соединена водородными связями в вытянутые вдоль оси \mathbf{a} бесконечные цепочки, подобные имеющимся в структуре ГСелА. Оставшиеся же SeO_4 -группы попарно объединены двумя водородными связями в относительно изолированные „димеры“. Нами было установлено, что в интервале температур 290–375 К в ГСелК, как и в параэлектрической фазе ГСелА, происходит обмен между позициями дейтронов на водородных связях, принадлежащих цепочкам, хотя какого-либо обменного процесса с участием протонов димеров в работе [1] обнаружено не было. Существенным является тот факт, что измеренная нами величина проводимости приблизительно на два порядка меньше оцененной по частотам обмена, причем определенная из температурной зависимости проводимости энергия активации заметно отличается от величины, полученной из температурной зависимости частоты обмена. Эта ситуация отличается от наблюдавшейся ранее в кристалле ГСелА [2–4], где обмен протонами между цепочками примерно с такой

же энергией активации и близкими при одной и той же температуре скоростями обмена полностью определяет ионную проводимость. Поскольку в кристалле ГСелК слои из цепочек водородных связей разделены слоями димеров, можно предположить, что обнаруженный обменный процесс соответствует обмену только внутри одного слоя цепочек. В этом случае можно было бы ожидать появления сильной анизотропии ионной проводимости. Наши измерения [1] не обнаружили заметной анизотропии проводимости в кристалле ГСелК. Температурные зависимости спектров ЯМР ^{77}Se и ^{39}K [1] свидетельствуют о том, что эти ионы не могут вносить заметного вклада в проводимость ГСелК. В настоящей работе проведены исследования кристалла ГСелК методом двумерной (2D) ЯМР-спектроскопии, в более широком, чем ранее, интервале температур, что позволило выявить обменный процесс, создающий „узкое горло“ для протонного транспорта, определяющий в конечном счете параметры макроскопической проводимости этого кристалла.

2. Методика эксперимента

Частично дейтерированные (80%) кристаллы KHSeO_4 были выращены из водного раствора, содержащего некоторый избыток H_2SeO_4 и соответствующее количество тяжелой воды. Одни и те же образцы использовались как для ЯМР-исследований, так и для диэлектрических измерений. ^2H ЯМР-измерения выполнены на ЯМР-спектрометре BRUKER MSL 300 с ларморовской частотой 46.073 MHz. Длительность 90° импульса составляла около $4\mu\text{s}$. Чтобы исключить влияние „мертвого времени“ приемника ЯМР-спектрометра, использовалась спин-эхо-последовательность с интервалом между импульсами $25\mu\text{s}$. Кроме того, для подавления уширения

^2H ЯМР-линий вследствие диполь-дипольного взаимодействия с остающимися протонами применялась протонная развязка. Двумерные ЯМР-исследования были выполнены в температурном интервале 375–400 К с использованием спин-эхо-последовательности $(\pi/2)_x - t_1 - (\pi/2)_{-x} - \tau_m - (\pi/2)_x - \tau - (\pi/2)_y - \tau - t_2$, где t_1 , t_2 , τ и τ_m — время эволюции, время измерения, интервал между импульсами и время смешивания соответственно. Поскольку в изучаемые обменные процессы вовлечено несколько структурных типов протонов, измерения интенсивности кросс-пиков проводились при нескольких значениях времени смешивания, которые подбирались отдельно для каждой температуры.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Кристалл ГСелК имеет орторомбическую симметрию, пространственная группа P_{bca} , $a = 8.690 \text{ \AA}$, $b = 10.053 \text{ \AA}$, $c = 19.47 \text{ \AA}$ ($Z = 16$) [5]. На рис. 1 представлен фрагмент структуры ГСелК в проекции на плоскость (010) (изображена половина элементарной ячейки, для упрощения рисунка атомы калия не показаны). Цепочки и димеры образуют слои в плоскости (001). На рис. 2, *a* отдельно показан слой цепочек водородных связей, а на рис. 2, *b* — слой димеров, связывающих вторую половину SeO_4 -групп. Каждый димер обладает центром симметрии, причем плоскость димера практически параллельна кристаллографической плоскости (001). Как хорошо видно из рис. 1, слои димеров разделяют слои из цепочек. Положения протонов на водородных связях были уточнены в нашей работе [1].

Как уже отмечалось в [1], температурные зависимости дейтронных спектров в ГСелК свидетельствуют о

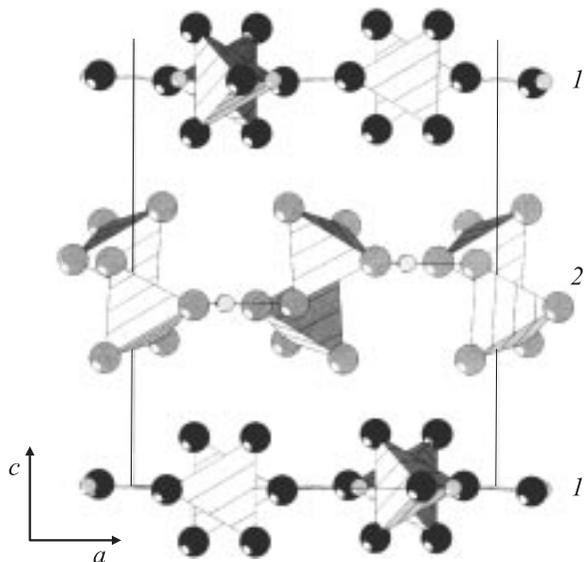


Рис. 1. Фрагмент структуры KHSeO_4 в проекции на плоскость (010). Изображена половина элементарной ячейки, атомы калия для упрощения рисунка не показаны. Структура образована слоями димеров (1) и цепочек (2).

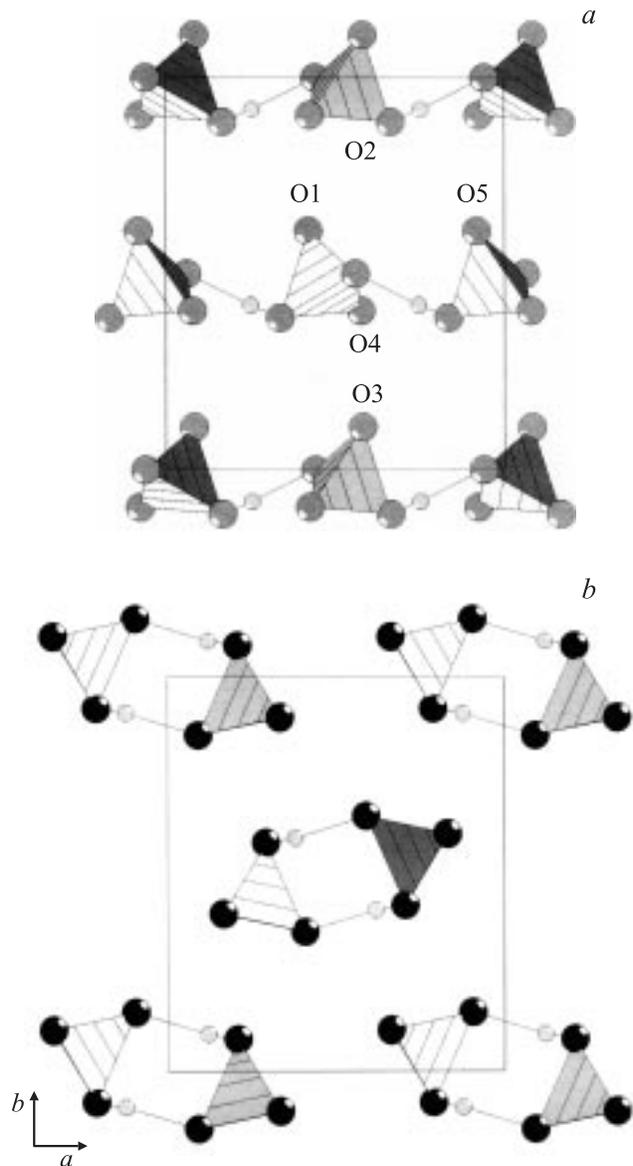


Рис. 2. Слой цепочек водородных связей (*a*) и слой димеров (*b*) в проекции на плоскость (001). Атомы кислорода SeO_4 -групп в слое цепочек пронумерованы условно и принадлежат к одному структурному типу (O2 в обозначениях [5]).

подвижности протонов, принадлежащих цепочкам водородных связей, и об отсутствии процессов обмена с участием протонов димеров в температурном интервале 300–375 К. На рис. 3 приведены температурные зависимости скорости обмена протонов цепочек для кристаллов ГСелК и ГСелА (прямые 1 и 2 соответственно) [1]. Как видно из этого рисунка, и скорости обмена, и энергии активации приблизительно совпадают, однако абсолютная величина проводимости в ГСелК примерно в 100 раз ниже, чем в ГСелА при той же температуре (рис. 4). Следует также отметить отсутствие заметной анизотропии в проводимости ГСелК (рис. 4), которую, как отмечалось выше, можно было ожидать, учитывая

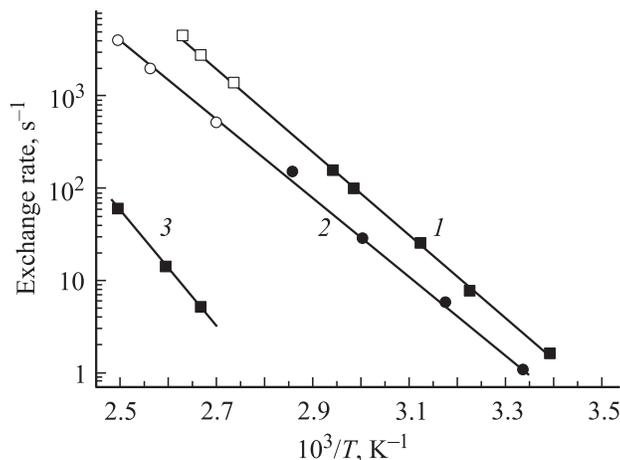


Рис. 3. Температурные зависимости скорости дейтронного обмена в цепочках водородных связей KHSeO_4 (1), NH_4HSeO_4 (2) и прямого обмена дейтронов цепочек и димеров в KHSeO_4 (3), найденные из одномерных (светлые символы) и двумерных (темные символы) спектров.

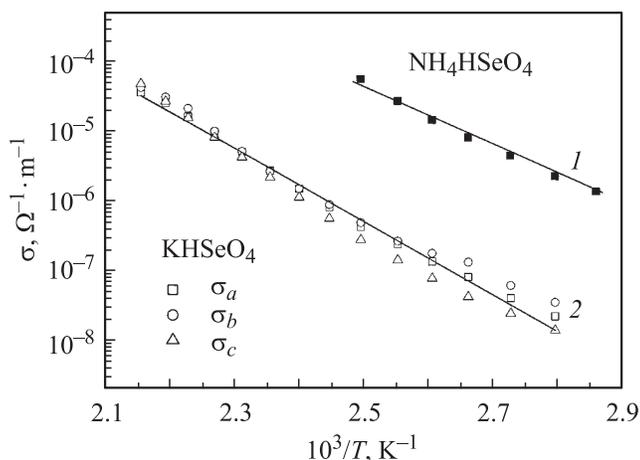


Рис. 4. Температурные зависимости проводимости кристалла NH_4HSeO_4 (1) и кристалла KHSeO_4 (2) вдоль кристаллографических осей *a*, *b* и *c*.

относительную изолированность слоев из цепочек водородных связей.

Из структурных данных [6] следует, что в параэлектрической фазе ГСелА минимальное расстояние между протонами в эквивалентных позициях равно параметру *b* элементарной ячейки (4.61 Å). Это расстояние больше, чем минимальное расстояние между позициями протонов в соседних цепочках водородных связей (3.91 Å). Ближайшее расстояние между не участвующими в образовании водородных связей атомами кислорода соседних SeO_4 -тетраэдров, принадлежащих разным цепочкам, составляет около 3.3 Å. Кроме того, имеются свободные позиции для протонов с расстоянием между атомами кислорода 3.18 Å. Таким образом, в параэлектрической фазе ГСелА число вакантных позиций существенно больше числа протонов. Между соответствующими кис-

лородными атомами образуются водородные связи с малым временем жизни, и основным механизмом протонного транспорта в параэлектрической фазе ГСелА являются прыжки протонов между соседними цепочками водородных связей. Резкое увеличение проводимости ГСелА при температуре выше 417 К обусловлено разупорядочением атомов кислорода SeO_4 -групп в суперионной фазе. В этом случае значительно возрастают (по сравнению с параэлектрической фазой) число возможных взаимных расположений атомов кислорода SeO_4 -групп и число возможных позиций для протонов водородных связей. Как следствие, скачком возрастает проводимость высокотемпературной фазы. Из данных ЯМР ^2H [1] следует, что для всех протонов водородных связей в суперионной фазе существует единственный усредненный тензор градиента электрического поля, что свидетельствует о высокой диффузионной подвижности протонов.

Расстояние между цепочками в ГСелК примерно такое же, как в ГСелА , однако расстояние между атомами кислорода соседних цепочек, не участвующих в образовании водородных связей, из-за наличия слоев димеров в первом кристалле существенно больше, чем во втором. Расстояние $\text{O}_1\text{—O}_2$ составляет более 3.9 Å (рис. 2, *a*), $\text{O}_3\text{—O}_4$ — более 4.2 Å. Только расстояние $\text{O}_2\text{—O}_5$, равное 3.565 Å, сравнимо с соответствующими величинами в ГСелА , поэтому число вакантных позиций для протонов в ГСелК мало и они не образуют связанной сетки путей движения протонов в кристалле. Прыжки протонов между соседними цепочками водородных связей в ГСелК , четко фиксируемые в наших ЯМР-исследованиях [1], носят локальный характер. Интересно отметить, что если бы перенос протонов осуществлялся реориентирующимися SeO_4 -группами, как предполагалось в работах [7,8], то наблюдаемые прыжки протонов между соседними цепочками водородных связей должны были бы привести к появлению проводимости в плоскости цепочек, сравнимой с наблюдаемой в ГСелА при близких скоростях обмена.

Как отмечалось выше, проводимость кристалла ГСелК примерно в 100 раз ниже, чем в ГСелА (рис. 4). Оценки показывают, что скорости обмена протонов, отвечающих за эту проводимость, не превышают 100 s^{-1} вплоть до 400 К. Такие медленные процессы не могут быть обнаружены по изменению одномерных спектров ЯМР дейтерия, поскольку ширина линий заметно больше этой величины [1]. Для получения информации об этих медленных процессах была использована методика 2D ^2H ЯМР-спектроскопии. Математическое описание процессов химического обмена и вычисление скоростей обмена по 2D ЯМР-спектрам рассматриваются в ряде хорошо известных работ [9,10] и кратко изложены в наших предыдущих публикациях [1–4]. Химический обмен описывается основным уравнением (см., например, [11])

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \sum_j^n p_{ij} n_j, \quad (1)$$

где p_{ij} — вероятность перехода между позициями *i* и *j*; n_j — заселенность соответствующего состояния.

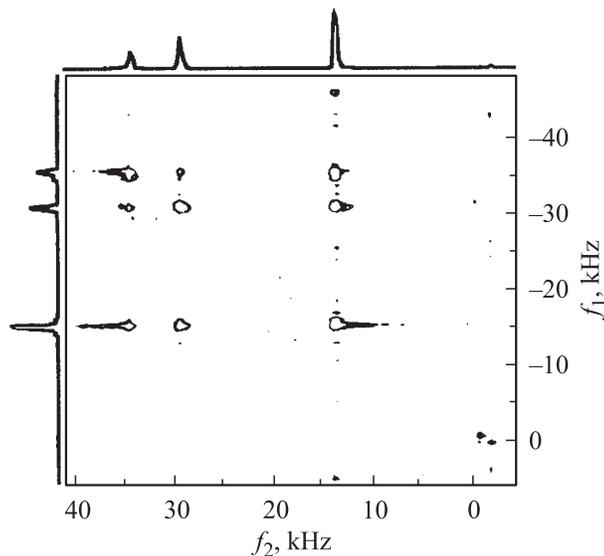


Рис. 5. 2D 2H ЯМР-спектр ГСелК (левый верхний квадрант) при 400 К и времени смешивания 20 ms.

В матричном обозначении (1) записывается как $\dot{\mathbf{n}} = \mathbf{p}\mathbf{n}$ с решением

$$\mathbf{n}(t) = \exp(\mathbf{p}t)\mathbf{n}_0 = \mathbf{A}(t)\mathbf{n}_0, \quad (2)$$

где компоненты вектора $\mathbf{n}_0 = \{n_{01}, \dots, n_{0i}\} - n_{0i}$ равны числу дейтронов в позиции i в момент времени $t = 0$, а компоненты вектора $\mathbf{n}(t) = \{n_1, \dots, n_i\} - n_i$ — числу дейтронов в той же позиции в момент времени $t = \tau_m$. Компоненты $A_{ij}(t)$ матрицы обмена $\mathbf{A}(t)$ в (2), полностью определяющие динамику обменного процесса дейтронов (протонов) в кристалле, могут быть найдены из интенсивностей соответствующих недиагональных пиков 2D ЯМР-спектров дейтерия [9,10]. 2D ЯМР-эксперименты в ГСелК выполнялись в интервале температур от 375 до 400 К при такой ориентации кристалла, когда ось \mathbf{b} перпендикулярна внешнему магнитному полю \mathbf{B}_0 , а угол между осью \mathbf{a} и \mathbf{B}_0 составляет 40° . В этой ориентации спектр имеет наилучшее разрешение при минимальной общей ширине, что существенно уменьшает время записи двумерных спектров. Типичный 2D 2H ЯМР-спектр ГСелК (при 400 К и времени смешивания 20 ms) представлен на рис. 5 левым верхним квадрантом. Недиagonальные пики (рис. 5) указывают на существование обменного процесса между дейтронами цепочек водородных связей и димеров и между магнитно-неэквивалентными позициями дейтронов димеров. В отличие от ГСелА [2–4] и ГСелК [1] при низких (до 350 К) температурах здесь в обмен вовлечены уже три различные структурные позиции, и для определения скорости таких процессов необходимо изучить зависимость недиагональных пиков от времени смешивания. Следует отметить, что при изучении столь медленных процессов при высоких температурах время смешивания сравнимо со временем спин-решеточной релаксации, последнее учитывалось при анализе 2D-спек-

тров. Для повышения точности измерений проводилось усреднение по всем четырем квадрантам двумерного спектра. Хорошо известно [9,10], что недиагональные пики в двумерных спектрах появляются в результате как прямого, так и косвенного обмена, однако эти процессы имеют различную зависимость интенсивности недиагональных пиков от времени смешивания. Анализ показывает, что скорость непрямого обменного процесса между магнитно-неэквивалентными позициями дейтронов димеров очень мала вплоть до 400 К (0.3 s^{-1} при 375 К, 0.6 s^{-1} при 385 К и 5 s^{-1} при 400 К). На рис. 3 (прямая 3) показан график температурной зависимости скорости прямого обменного процесса дейтронов цепочек и димеров, полученный по данным двумерной ЯМР-спектроскопии. Из аппроксимации указанной зависимости уравнением Аррениуса

$$p(T) = p_0 \exp(E_a/RT) \quad (3)$$

была найдена энергия активации этого процесса (около 120 kJ/mol). Это значение хорошо согласуется с полученным из температурной зависимости проводимости ГСелК (рис. 4). Сделанные на основании полученных данных и известных структурных параметров оценки величины проводимости с использованием соотношения Нернста–Эйнштейна дают величины, близкие к экспериментально наблюдаемым.

Таким образом, можно считать установленным, что обмен дейтронов между слоями цепочек водородных связей и димеров является необходимым условием реализации протонного транспорта в ГСелК. Скорость и энергия активации именно этого процесса определяют макроскопические характеристики проводимости кристалла.

Список литературы

- [1] Ю.Н. Иванов, А.А. Суховский, И.П. Александрова, Й. Тотц, Д. Михель. ФТТ **46**, 1784 (2004).
- [2] Yu.N. Ivanov, J. Totz, D. Michel, G. Klotzsche, A.A. Sukhovskiy, I.P. Aleksandrova. J. Phys.: Cond. Matter **11**, 3151 (1999).
- [3] J. Totz, D. Michel, Yu.N. Ivanov, I.P. Aleksandrova, J. Petersson, A. Klöpperpieper. Appl. Magn. Reson. **17**, 243 (1999).
- [4] Ю.Н. Иванов, А.А. Суховский, И.П. Александрова, Й. Тотц, Д. Михель. ФТТ **44**, 1032 (2002).
- [5] J. Baran, T. Lis. Acta Cryst. C **42**, 270 (1986).
- [6] К.С. Александров, А.И. Круглик, С.В. Мисюль, М.А. Сионов. Кристаллография **25**, 1142 (1980).
- [7] Ю.Н. Москвич, А.А. Суховский, О.В. Розанов. ФТТ **26**, 38 (1984).
- [8] R. Blinc, J. Dolinsek, G. Lahajnar, I. Zupancic, L.A. Shuvalov, A.I. Baranov. Phys. Stat. Sol. (b) **123**, K83 (1984).
- [9] C. Schmidt, B. Blümich, H.W. Spiess. J. Magn. Reson. **79**, 269 (1988).
- [10] S. Kaufmann, S. Wefing, D. Schaefer, H.W. Spiess. J. Chem. Phys. **93**, 197 (1990).
- [11] А. Абрагам. Ядерный магнетизм. ИЛ, М. (1963).