

## 03 ЯМР-спектры и трансляционная диффузия протонов в кристаллах с водородными связями

© В.М. Тимохин<sup>1,2</sup>, В.М. Гармаш<sup>2</sup>, В.П. Тарасов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Государственный морской университет им. адмирала Ф.Ф. Ушакова, Новороссийск, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия

<sup>3</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

E-mail: t.v.m@inbox.ru

(Поступила в Редакцию 12 декабря 2014 г.)

В настоящее время одной из актуальных проблем физики полупроводников и диэлектриков является исследование транспорта протонов в кристаллах с водородными связями при низких температурах. При помощи ЯМР-спектров широкозонных кристаллов с водородными связями, выращенных в растворах H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O, удалось получить прямое доказательство наличия протонов в подвижной фазе, определить их энергию активации, хорошо согласующуюся со спектрами термостимулированных токов деполяризации и инфракрасными спектрами, и в итоге выяснить окончательный механизм транспорта и туннелирования протонов.

### 1. Введение

Несмотря на большое число работ, динамика протонов водородных связей при низких температурах изучена недостаточно, так как исследования проводились в основном при высоких температурах в жидких и твердых электролитах и в отдельных кристаллах типа гидроселената аммония NH<sub>4</sub>HSeO<sub>4</sub> [1], в структуре которых присутствуют цепочки водородных связей. С целью изучения механизма диэлектрической релаксации и электрической проводимости ионных кристаллов с широкой запрещенной зоной при низких температурах нами были исследованы такие характеристики, как диэлектрические потери  $\text{tg } \delta(\nu, T)$ , электрическая проводимость, термостимулированные токи деполяризации (ТСТД). Обнаружены закономерности, характерные только для кристаллов с водородными связями. В работе [2] предложен механизм прыжковой диффузии протонов, однако, основываясь только на электрических измерениях, невозможно с высокой точностью утверждать наличие туннелирования и трансляционной диффузии протонов. Для проверки этого утверждения были измерены инфракрасные (ИК) спектры пропускания и поглощения [3], а для подтверждения присутствия протонов в подвижной фазе исследовались ЯМР-спектры протонов. Исследовались пластинчатые кристаллы слюды (мусковита  $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}][\text{OH}]_2$ , флогопита  $\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}][\text{F,OH}]_2$ ), широко применяемые в качестве электроизоляционного материала, и кристаллы иодата лития гексагональной модификации  $\alpha\text{-LiIO}_3$ , применяемые в лазерных технологиях и оптоволоконных линиях связи. Все они в той или иной степени обладают водородными связями.

### 2. Методика и результаты эксперимента

В работе [3] нами получены значения ширины запрещенной зоны для монокристаллов  $\alpha\text{-LiIO}_3$  ( $E_g = 4.46$  eV) и силикатов: флогопита и мусковита ( $E_g = 4.31$  eV). Следовательно, для силикатов и иодата лития можно исключить переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости при низких температурах. Для этого потребуется температура в несколько тысяч градусов. Это подтверждает то, что трансляционная диффузия и туннелирование при низких температурах (порядка 170–77 К и ниже) возможны только для протонов. В работе показано, что в ИК-спектрах изученных кристаллов присутствуют протоны и протонные дефекты в подвижной фазе, образующие центры поглощения, а дейтроны таких центров не образуют ввиду малой подвижности.

Исследование ЯМР-спектров протонов в кристаллах иодата лития, выращенных как в обычной, так и в тяжелой воде, проводилось на ЯМР-спектрометре AVANCE ПТМ 300 (фирмы BRUKER) на ларморовской частоте 46.073 МГц. Для кристаллов, выращенных в H<sub>2</sub>O, получены спектры (рис. 1), ширина линий которых приведена в таблице. Выполнялись следующие условия регистрации сигнала протонов: частота 300 МГц, развертка 60 кГц, число сканов 200, возбуждающий импульс 4  $\mu\text{s}$ , время задержки 0.2 с, мертвое время 12  $\mu\text{s}$ . Кристалл размером 15 × 4 × 2 мм ориентировался так, что ось  $C_6$  [0001] была перпендикулярна направлению магнитного поля. Все измерения проведены с вычитанием фонового сигнала.

Из рис. 1 видно, что при температурах ниже 213 К ширина линий заметно увеличивается. Это связано с

Ширина линий  $\Delta\nu$  (в kHz) протонов ЯМР-спектра кристаллов иодата лития

299 К	283 К	273 К	263 К	253 К	243 К	233 К	223 К	213 К
$1.65 \pm 0.05$	$1.67 \pm 0.05$	$1.76 \pm 0.05$	$2.05 \pm 0.05$	$2.16 \pm 0.05$	$3.3 \pm 0.1$	$8.10 \pm 0.1$	$17.5 \pm 0.2$	$27.0 \pm 5$

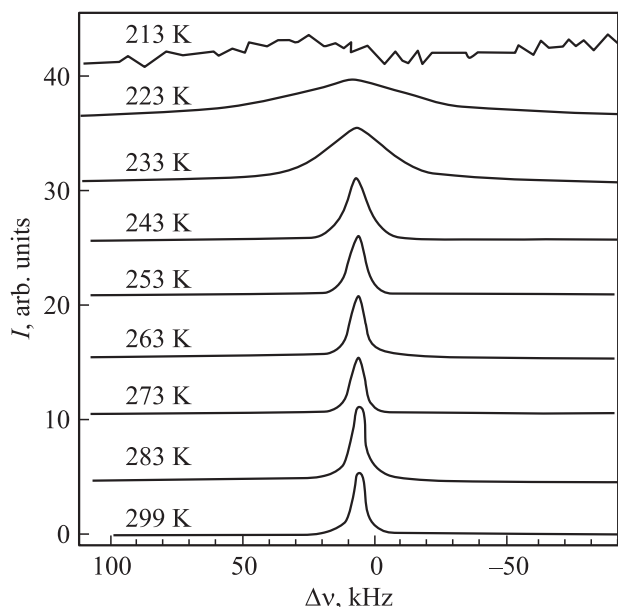


Рис. 1. ЯМР-спектр протонов кристаллов  $\alpha\text{-LiIO}_3$  вдоль оси  $C_6 [000\bar{1}]$ , выращенных в  $\text{H}_2\text{O}$ .

„вымораживаем“ колебаний протонов и протонных дефектов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ , в результате чего их подвижность уменьшается. Именно при этой температуре происходит изменение наклона зависимости электропроводности  $\lg \sigma = f(1/T)$ , т. е. изменение механизма электропроводности, который при низких температурах обусловлен в основном туннелированием протонов. Кроме того, на ЯМР-спектре протонов в дейтерированном кристалле  $\alpha\text{-LiIO}_3$  (рис. 2, кривая 2) обнаружена двоякая линия, свидетельствующая о наличии двух типов неэквивалентных протонов, которые могут принадлежать ионам  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Кривая 1 на этом рисунке приведена для сравнения и соответствует линии при  $T = 299 \text{ K}$  на рис. 1; ее высота по сравнению с рис. 1 увеличена в 30 раз.

Из спектров ЯМР по двум наклонам зависимости  $\ln \Delta\nu = f(1/T)$  (рис. 3), где  $\Delta\nu$  — ширина линии на половине высоты, получены две энергии активации протонов  $\Delta E_a$ : энергия  $0.054 \text{ eV}$ , совпадающая с энергией активации первого максимума ТСТД ( $T = 112 \text{ K}$ ), обусловленного релаксацией анионов  $\text{HIO}_3$  и туннельными переходами протонов между ионами кислорода, и энергия  $0.31 \text{ eV}$ , совпадающая с энергией активации третьего максимума ТСТД ( $T = 190 \text{ K}$ ), связанного с релаксацией молекул кристаллизационной воды, являющихся основой для образования ионных дефектов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  [2].

В ИК-спектрах также присутствуют аналогичные линии, соответствующие этим ионам [3].

Резонансная частота, измеренная в герцах, определяется как [4]

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi},$$

где  $\gamma$  — гиромагнитное отношение. Для протонов  $\gamma = 42.58 \text{ MHz} \cdot \text{T}^{-1}$ , поэтому, например, в поле  $B_0 = 1.41 \text{ T}$  для кристаллической решетки можно

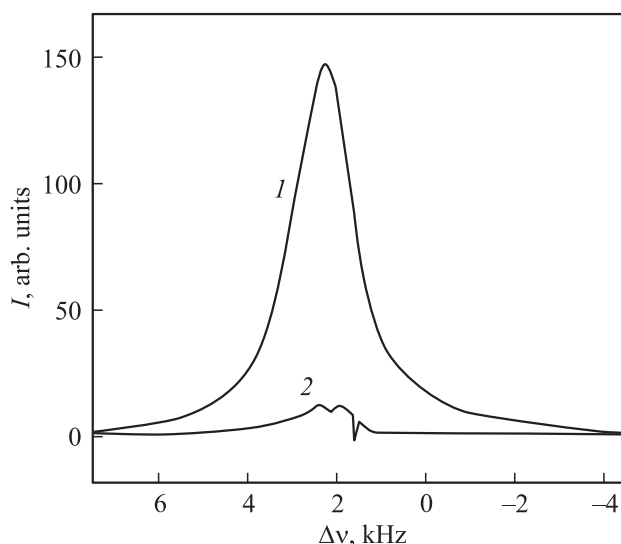


Рис. 2. ЯМР-спектр протонов кристаллов  $\alpha\text{-LiIO}_3$  вдоль оси  $C_6 [000\bar{1}]$ , выращенных в  $\text{H}_2\text{O}$  (1) и в  $\text{D}_2\text{O}$  (2).  $T = 299 \text{ K}$ .

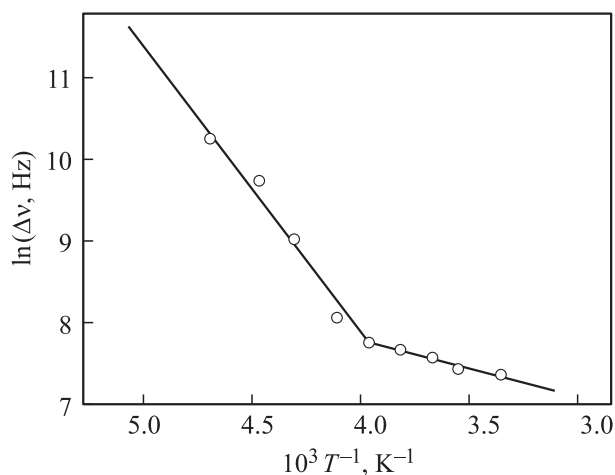


Рис. 3. Температурная зависимость ширины ЯМР-линии протонов в координатах Аррениуса.

записать

$$\Delta\nu = \gamma\Delta B_0/2\pi. \quad (1)$$

Если для оценки взять расстояние между ядрами кристалла иодата лития порядка параметра решетки (0.548 nm) при условии, что магнитный момент ядер равен одному ядерному магнетону  $\mu_N = eh/4\pi m_p = 5.0505 \cdot 10^{-27}$  J/T, то локальные магнитные поля соседних ядер будут равны  $B_0 \sim \mu r^{-3} \approx 0.63 \cdot 10^{-4}$  T. Это, согласно (1), приводит к ширине линии ЯМР  $\Delta\nu \approx 2.5$  kHz, что подтверждает наши измерения. В этом случае трансляционную подвижность протонов можно определить с помощью выражения

$$\mu = \frac{a^2 q \nu_0}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{kT}\right).$$

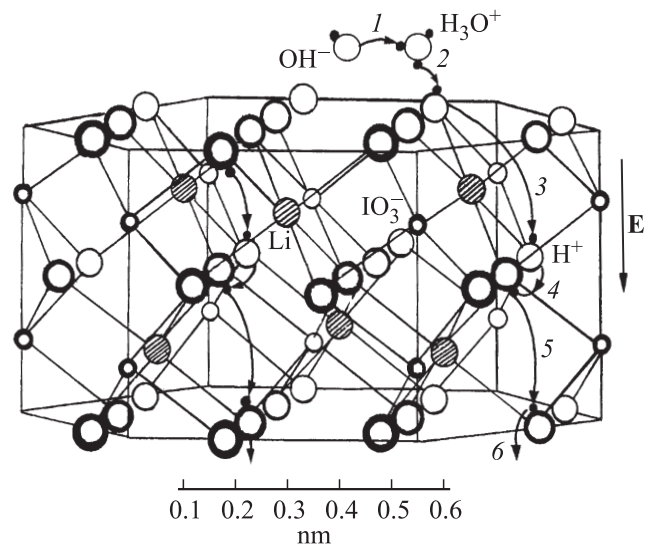
Здесь  $a \approx 2 \text{ \AA}$  — расстояние между соседними позициями протона в структуре решетки, которое изменяется от 1.215  $\text{\AA}$  в тетраэдре  $[\text{SiO}_4^{4-}]$  до 2.19  $\text{\AA}$  в кристаллах иодата лития;  $\nu_0 = 2 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  — частота перескоков протонов;  $\Delta E_a = 0.054 \text{ eV}$ . Для  $T = 300 \text{ K}$  подвижность равна  $3.83 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ .

### 3. Результаты и их обсуждение

В работе [5] показано, что прозрачность потенциального барьера шириной 1.2  $\text{\AA}$  при туннелировании протонов равна  $D = 0.0075$ . Это вполне заметная величина, так как концентрация протонсодержащих дефектов  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и самих протонов составляет величину порядка  $10^{21} \text{ m}^{-3}$ . Атомы кислорода в кристаллах  $\text{LiIO}_3$  образуют гексагональную упаковку с плотностью 50%, атомы иода занимают октаэдрические пустоты, образуя отдельные группы  $\text{IO}_3$ . Протон как атом, лишенный электронной оболочки, не может существовать в свободном виде. Он захватывается электроотрицательным атомом кислорода в тетраэдрах  $[\text{SO}_4^{2-}]$  (сульфаты),  $[\text{SiO}_4^{4-}]$  (силикаты) или октаэдрах  $[\text{IO}_3^-]$  (иодаты). При этом протон, попадая в электронную оболочку атома кислорода, уменьшает его размеры с образованием группы  $\text{OH}^-$  ( $r(\text{O}_2^-) = 0.14 \text{ nm}$ ,  $r(\text{OH}^-) = 0.137 \text{ nm}$ ). Но необходимо учитывать, что связь протон–кислород более слабая, чем в ионе гидроксила  $\text{OH}^-$ , а так как связь кислорода с решеткой прочнее, чем у водорода, последний мигрирует через кристалл в виде отдельного протона, а не иона  $\text{OH}^-$  и тем более не иона  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Анализ спектра ЯМР с учетом ТСТД,  $\text{tg } \delta(\nu, T)$  и ИК-спектров ряда кристаллов позволил получить прямое доказательство существования протонов в подвижной фазе и выяснить механизм диэлектрической релаксации и транспорта протонов вдоль оси  $C_6 [0001]$  в направлении поляризуемого поля в кристаллических материалах, который включает шесть этапов (рис. 4).

Этап 1. В результате смещения протонов вдоль водородной связи от одной молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  к соседней молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  возникают дефекты  $\text{H}_3\text{O}^+$ , что возможно



**Рис. 4.** Схема перемещения иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  за счет трансляционной (прыжковой) диффузии протона в кристаллах  $\alpha\text{-LiIO}_3$ . Стрелками и цифрами показаны этапы перемещения протона.

и за счет введения протондонорных примесей типа  $\text{HCl}$ . Концентрация дефектов  $\text{H}_3\text{O}^+$  увеличивается в результате замещения иона кислорода ионом хлора, имеющим меньшую валентность, в результате чего освобождается один протон и образуется  $L$ -дефект (пустая валентная связь). Протон отходит от атома хлора к соседней молекуле воды и образуется дефект  $\text{H}_3\text{O}^+$  (например,  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ).

Этап 2. Происходит трансляционная (прыжковая) диффузия протона от иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  к аниону  $\text{IO}_3^-$  в первом слое кристаллов иодата лития с образованием протонированного аниона  $\text{HIO}_3$  (например,  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{IO}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HIO}_3$ ).

Этап 3. Затем полученный протонированный анион изменяет ориентацию за счет туннельного перехода протона с энергией активации 0.05–0.06 eV к соседнему иону кислорода внутри аниона:  $\text{HIO}_3 \rightarrow \text{IO}_3\text{H}$ .

Этап 4. Переход протона между октаэдрами  $[\text{IO}_3^-]$  в следующий слой анионной подрешетки может происходить как термоактивационным, так и туннельным способом, причем вновь образованный протонированный анион приобретает противоположную ориентацию:  $\text{IO}_3\text{H} \rightarrow \text{HIO}_3$ .

Этап 5. Самопроизвольная переориентация аниона  $\text{IO}_3^-$  во втором слое энергетически невозможна; это возможно только за счет туннельного перехода протона к соседнему иону кислорода:  $\text{HIO}_3 \rightarrow \text{IO}_3\text{H}$ .

Этап 6. Трансляционная (прыжковая) диффузия протона к молекуле воды и образование дефекта  $\text{H}_3\text{O}^+$  происходит по схеме  $\text{IO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{IO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ .

Аналогичные переходы осуществляются в тетраэдрах сульфатов  $[\text{SO}_4^{2-}]$ , силикатов  $[\text{SiO}_4^{4-}]$  и в других кристаллах с водородными связями.

#### 4. Заключение

Исследование спектров ЯМР подтвердило существование направленной трансляционной диффузии и туннелирования протонов и протонных дефектов в структуре решетки кристаллических материалов с водородной связью при низких температурах. Анализ спектров электропроводности, ЯМР- и ИК-спектров показал, что при температурах ниже 213 К характер электропроводности изменяется с термоактивационного (надбарьерного) на туннельный (подбарьерный). Происходит кажущееся перемещение ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  за счет прыжковой диффузии и туннелирования протонов.

На основе исследованных механизмов транспорта и туннелирования протонов разработаны:

— физические основы технологии получения и диагностики протонных проводников и полупроводников *n*- и *p*-типов [2];

— метод диагностики температуры появления туннельного эффекта в диэлектриках и электроизоляционных материалах [6];

— способ определения концентрации и вида релаксаторов в кристаллических материалах [7] и другие методы и технологии.

Эти методы и технологии связаны как с фундаментальными, так и с техническими решениями, направленными на разработку методов диагностики и оптимизации параметров оптических и электротехнических материалов и изделий, совершенствование существующих и создание новых лазерных и электроизоляционных материалов, электрической изоляции и кабелей, обладающих высокой долговечностью, технологичностью и безопасностью в эксплуатации.

#### Список литературы

- [1] Ю.Н. Иванов, А.А. Суховский, И.П. Александрова, Й. Тотц, Д. Михель. ФТТ **44**, 6, 1032 (2002).
- [2] В.М. Тимохин. Способ получения протонной проводимости в кристаллах и электроизоляционных материалах. Патент РФ № 2360239. Оpubл. 27.06.2009. Бюл. № 18.
- [3] В.М. Тимохин, В.М. Гармаш, В.А. Теджетов. Современные проблемы науки и образования. Электрон. журн. **3** (2013); <http://www.scienceeducation.ru/109-9597>
- [4] А.Г. Лундин, В.Е. Зорин. УФН **177**, 10, 1107 (2007).
- [5] V.M. Timokhin. J. Nano- and Electron. Phys. **6**, 3, 03 048 (2014).
- [6] В.М. Тимохин. Способ определения температуры появления туннельного эффекта в диэлектриках и электроизоляционных материалах. Патент РФ № 2347216. Оpubл. 20.02.2009. Бюл. № 5.
- [7] В.М. Тимохин. Способ определения концентрации и вида релаксаторов в кристаллических материалах. Патент РФ № 2478199. Оpubл. 27.03.2013. Бюл. № 9.