

СЕЛЕКТИВНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНИЗОТРОПНЫХ МАГНИТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ИЗ СПЕКТРОВ ЯМР ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ПОРОШКООБРАЗНЫХ ОБРАЗЦОВ

М.А. Алла, Э.И. Кундла, Э.Т. Липпмаа

Показано, что при быстром синхронном вращении системы в спиновых и в пространственных координатах возможно селективно восстановить влияние анизотропных взаимодействий на спектры ЯМР высокого разрешения редких ядер в твердых телах.

Быстрое вращение порошкообразных образцов под магическим углом ($\theta = \arccos 1/\sqrt{3}$) к направлению постоянного магнитного поля H_0 вместе с подавлением спин-спиновых взаимодействий между наблюдаемыми, редкими ядрами S (^{13}C , ^{29}Si , ...) и другими, распространенными ядрами I (^1H , ^{19}F , ...), позволяет регистрировать отдельные сигналы ЯМР от неэквивалентных редких ядер с относительной шириной линии порядка 10^{-6} [1, 2]. При этом, как и в жидкостях, спектр определен изотропными средними тензорных взаимодействий, а анизотропные составляющие полностью усреднены.

Предлагаемый эксперимент по определению главных значений тензора некоторого взаимодействия рассматриваемого спина S с окружением можно разделить на три этапа: 1) создается значительная поперечная намагниченность редких спинов. 2) В течение промежутка времени τ спиновая система подвергается воздействию импульсных и стационарных высокочастотных (ВЧ) магнитных полей так, что вызывается синхронное с механическим вращением изменение спиновых координат гамильтониана. В это время эволюция системы определяется некоторым, выбранным экспериментатором, анизотропным взаимодействием. 3) В условиях высокого разрешения регистрируется сигнал свободной прецессии редких ядер. Получаемый с помощью фурье-преобразования ЯМР спектр, естественно, зависит от состояния системы в момент окончания второго этапа. Зависимость интенсивностей линий от τ подвергается дополнительному фурье-преобразованию и из полученной формы линии определяются главные значения тензора выбранного в пункте 2) взаимодействия.

Поведение спиновой системы во время второго этапа описывается кинетическим уравнением

$$\dot{\rho}_V = -iL(\tilde{H})\rho_V, \quad (1)$$

полученным из уравнения Лиувилля

$$\dot{\rho} = -iL(H)\rho, \quad L(H)Q = [H, Q], \quad (2)$$

при помощи преобразований

$$R^{\pm 1} = \exp(\pm i\omega_1 t \sum_i I_{zi} \pm i\omega_2 t S_z),$$

$$T^{\pm 1} = \exp(\pm i\theta^I \sum_i I_{yi} \pm i\theta^S S_y), \quad (3)$$

$$V^{\pm 1} = \exp(\pm ih_{eff}^I t \sum_i I_{zi} \pm ih_{eff}^S t S_z)$$

согласно

$$Q_V = V^{-1} T^{\pm 1} R^{-1} Q R^{\pm 1} T^{-1} V^{\pm 1}. \quad (4)$$

Расстройка ВЧ полей $\Delta^{I,S} = \omega^{I,S} - \omega_{1,2}$ от ларморовской частоты $\omega^{I,S}$ и напряженности ВЧ полей $\gamma_{I,S} H^{I,S}$ определяют в (3) эффективное магнитное поле во вращающейся системе координат для обоих спинов

$$h_{eff} = [\Delta^2 + (\gamma H)^2]^{1/2}, \quad \cos \theta = \Delta/h_{eff}. \quad (5)$$

При определении состояния спиновой системы в момент окончания второго этапа за решение уравнения [1] принималось выражение

$$\rho_V = \{ \exp[-it'L(H_{eff}^{\cdot})] \} \rho_{oV}, \quad (6)$$

где H_{eff} является средним или за интервал между импульсами (импульсные ВЧ поля [2]), или за весь второй этап (стационарное ВЧ поле [3]), значением \tilde{H} . Во время коротких ВЧ импульсов пренебрегалось всеми внутренними взаимодействиями.

Сводка полученного представлена в виде таблицы, где отмечено присутствие (+) или отсутствие (-) отличных от нуля средних значений анизотропных составляющих электронного экранирования H_c , скалярного H_J и диполь-дипольного H_d взаимодействий в различных вариантах эксперимента с импульсным (первые два варианта) или стационарным (следующие четыре варианта) воздействием на спины S . $(\pi)_k^S$ означает, что на спины S накладываются π -импульсы через каждые k четвертьпериода вращения, $k = 1; 2$.

Постановка эксперимента		H_c^S	H_J^{IS}	H_d^{IS}	H_d^{II}
$ h_{eff} \gg \omega_r$	$\Delta^I = 0, \quad (\pi)_k^S$	+	-	-	+
	$\cos^2 \theta^I = 1/3, \quad (\pi)_k^S$	+	+	+	-
$\Delta^I = 0$	$h_{eff}^S = k\omega_r$	+	-	-	-
	$h_{eff}^S = h_{eff}^I$	-	+	-	-
	$h_{eff}^S \pm h_{eff}^I = k\omega_r$	-	-	+	-
	$h_{eff}^I = 1/2 \omega_r$	-	-	-	+

При теоретическом рассмотрении предполагалась высокая, по сравнению с внутренними взаимодействиями, частота механического вращения. Если спин-спиновая связь между спинами I и S подавлена, или она слаба между одинаковыми спинами I , взаимодействия приобретают статический характер и требование сверхскоростного вращения можно опустить. В случае первого эксперимента таблицы частота вращения должна значительно превышать лишь ширину линии в спектре высокого разрешения.

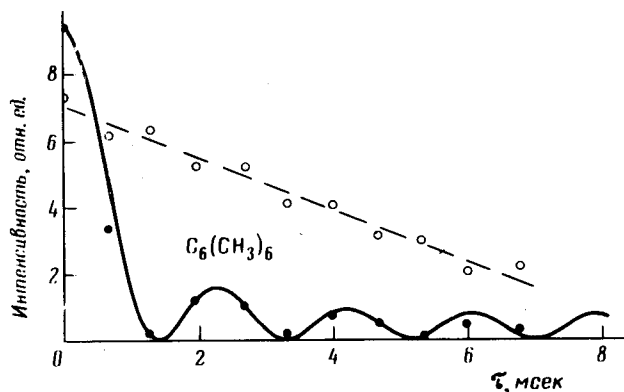


Рис. 1. Зависимость интенсивности линий ^{13}C в спектре высокого разрешения гексаметилбензола от длительности импульсного возбуждения ядер ^{13}C

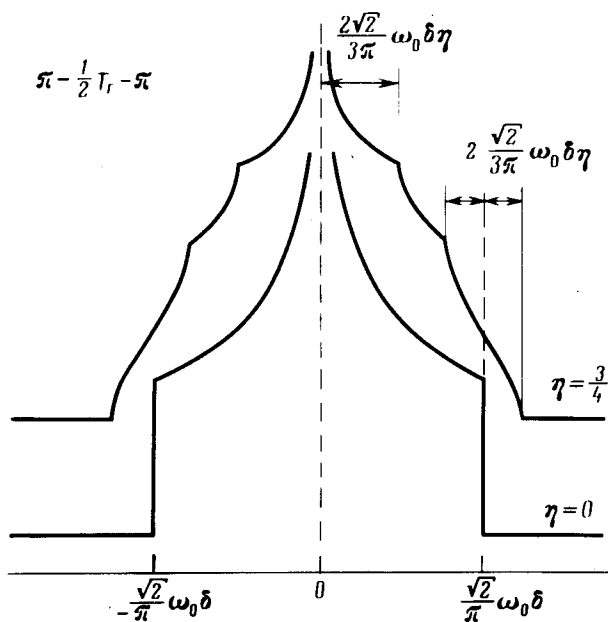


Рис. 2. Теоретическая форма линии в спектре двукратного фурье-преобразования при селективном восстановлении влияния анизотропии электронного экранирования

Для экспериментальной проверки изложенного измерялась анизотропия химического сдвига в твердом гексаметилбензоле при $H_0 = 10 \text{ кгс}$. Поперечная намагниченность системы ^{13}C (S) создавалась передачей поляризации от протонов (I) во вращающейся системе координат при напряженности ВЧ полей 20 кгц . На втором этапе эксперимента на ядра ^{13}C накладывались сильные π -импульсы через каждый полупериод вращения ($1,5 \text{ кгц}$). Зависимость интенсивности линий от метильных и кольцевых ядер углерода от длительности второго этапа τ представлена на

рис. 1. Сплошная линия соответствует теоретическому затуханию сигнала от ароматических ядер углерода при анизотропии химического сдвига $\delta = 113$ м.д. (112 м.д. в [4]) и находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными точками. Затухание линии от метильной группы обусловлено, в основном, неоднородностью поля H_0 .

Как сказано выше, второе фурье-преобразование кривой затухания позволяет непосредственно из формы полученной линии определить параметры анизотропии (δ) и асимметрии (η) электронного экранирования ядер. Нижняя кривая на рис. 2 соответствует теоретической кривой затухания на рис. 1 и может быть выражена через эллиптические интегралы первого рода $F(\pi/2, k)$

$$I(\omega) = \frac{1}{\omega^S \delta \sqrt{1 + \sqrt{1 - (a\omega)^2}}} F\left(\frac{\pi}{2}; \sqrt{\frac{2\sqrt{1 - (a\omega)^2}}{1 + \sqrt{1 - (a\omega)^2}}}\right), \quad (7)$$

$$a = \pi/\sqrt{2} \omega^S \delta.$$

Верхняя кривая представляет форму линии в случае асимметричного тензора экранирования.

Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
26 декабря 1977 г.

Литература

- [1] J.Schaefer, E.O.Stejskal. J. Amer. Chem. Soc., **98**, 1031, 1976.
- [2] E.Lippmaa, M.Alla, T.Tuherm. Magnetic Resonance and Related Phenomena. Proc. of the XIX-th Congress Ampere, ed. by H.Brunner, K.H.Hausser and D.Schweitzer, Heidelberg—Geneva, 1976 p.113.
- [3] Э.Кундла. Изв. АН ЭССР, сер. Физ.-мат. (в печати).
- [4] J.S.Waugh, M.G.Gibby, S.Kaplan. Magnetic Resonance and Related Phenomena. Proc. of the XVII-th Congress Ampere. ed. by V.Hovi, North-Holland, 1973, p. 11.