

**ПРОДОЛЬНАЯ ЯДЕРНАЯ СПИНОВАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ТВЕРДЫХ
ТЕЛАХ В ТРИЖДЫ ВРАЩАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ КООРДИНАТ:
СЕЛЕКТИВНОЕ НАБЛЮДЕНИЕ МНОГОСПИНОВОГО
ДИПОЛЬНОГО ВКЛАДА**

A.E.Мефед¹⁾

*Институт радиотехники и электроники РАН
141120 Фрязино, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 11 июля 1996 г.

Осуществлена регистрация продольной ядерной спиновой релаксации в эффективном магнитном поле H_{e3} , действующем в трижды вращающейся системе координат. При этом вращающаяся и дважды вращающаяся системы координат используются для сильного подавления секулярных ядерных дипольных взаимодействий в первых двух порядках и выделения взаимодействий более высокого порядка (четырех- и пятиспиновых). В опытах на протонах в поликристаллическом бензole установлено, что вклад в эту релаксацию таких многоспиновых дипольных взаимодействий можно наблюдать селективно в виде четко выраженного локального минимума на температурной зависимости времени релаксации. Этот вклад соответствует сверхмедленным молекулярным движениям со скоростями $\approx \gamma H_{e3} \approx 2\pi(10^1 - 10^3) \text{ c}^{-1}$ и может быть использован для их детального изучения, в том числе для идентификации вида движения.

PACS: 33.25.Bn, 35.20.Yh, 76.60.Es,

Рассмотрим явление ЯМР в твердом образце, помещенном в лабораторной системе координат (ЛСК) в поляризующее постоянное магнитное поле $H_0 \parallel z$ и перпендикулярное ему непрерывное фазомодулированное радиочастотное (РЧ) поле $h_1(t) = 2H_1 \cos[\omega t + \varphi + \delta\varphi \cos(\Omega_1 t + \varphi_1)]$ с параметрами, удовлетворяющими условиям $H_0 \gg H_1 \gg H_L$, $\omega \approx \gamma H_0$, $\Omega_1 \ll \omega$, $\delta\varphi \ll \pi/2$, где H_L – локальное поле в образце, γ – ядерное гиromагнитное отношение. При этом во вращающейся системе координат (ВСК), которая вращается вокруг оси z с частотой ω , на ядерную спиновую систему образца действует статическое эффективное поле $H_{e1} = [(H_0 - \omega/\gamma)^2 + H_1^2]^{1/2}$ и перпендикулярное ему переменное поле $H_2(t) = 2H_2 \cos(\Omega_1 t + \varphi_1)$ с амплитудой $2H_2 = H_1 \delta\varphi \ll H_1$. Поле H_{e1} составляет с осью z угол $\theta_1 = \arccos[(H_0 - \omega/\gamma)/H_{e1}]$. Низкочастотное поле $H_2(t)$ формирует дважды вращающуюся систему координат (ДВСК; второе вращение – вокруг поля H_{e1} с частотой $\Omega_1 \approx \gamma H_{e1}$), в которой действует новое эффективное поле, равное $H_{e2} = [(H_{e1} - \Omega_1/\gamma)^2 + H_2^2]^{1/2}$ и составляющее с полем H_{e1} угол $\theta_2 = \arccos[(H_{e1} - \Omega_1/\gamma)/H_{e2}]$.

В ВСК (положим пока $\delta\varphi = 0$) с осью квантования $Z_1 \parallel H_{e1}$ существенная для нас часть гамильтониана диполь-дипольных (ДД) взаимодействий имеет вид [1]

$$\mathcal{H}_{d\rho} = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta_1 - 1)\mathcal{H}_{d\rho}^s + \mathcal{H}_{d\rho}^n. \quad (1)$$

Секулярный первый и несекулярный второй члены (1) являются результатом преобразования из ЛСК в ВСК секулярной части \mathcal{H}_d^s исходного ДД-гамильтониана \mathcal{H}_d . При "магическом угле" $\theta_1 = \theta_{1m} = \arccos(1/\sqrt{3}) = 54^\circ 44'$

¹⁾e-mail: aem228@216.msk.su

секулярный член в (1) обращается в нуль. В этой ситуации следует учесть секулярные поправки, выделяемые из \mathcal{H}_{dp}^n в следующих порядках теории возмущений [1]. Секулярная поправка $\mathcal{H}_d^{(2)\rho}$ второго порядка этой теории имеет члены вида [2] $\beta_{ijk} I_i^{Z_1} I_j^{Z_1} I_k^{Z_1}$, $\beta_{ijk} I_i^{Z_1} I_j^{\pm} I_k^{\mp}$ и по порядку величины равна $\epsilon \mathcal{H}_{dp}^4$, где $\epsilon = H_L / H_{e1} \ll 1$; секулярная же поправка $\mathcal{H}_{dp}^{(3)}$ третьего порядка имеет качественно другие члены [3]: $\beta_{ijkp} I_i^{Z_1} I_j^{Z_1} I_k^{Z_1} I_p^{Z_1}$, $\beta_{ijkp} I_i^{Z_1} I_j^{Z_1} I_k^{\pm} I_p^{\mp}$, $\beta_{ijkp} I_i^{\pm} I_j^{\mp} I_k^{\pm} I_p^{\mp}$ и по порядку величины существенно меньше: $\epsilon^2 \mathcal{H}_{dp}^4$. Здесь I_i – спин ядра i , а $\beta_{ijk} = b_{ij} b_{ik}$, $\beta_{ijkp} = b_{ij} b_{ik} b_{ip}$, где b_{ij} – хорошо известный коэффициент ДД-взаимодействия ядер i и j [1]. В дальнейшем мы будем для ясности обозначать точками число спиновых операторов в гамильтониане. Таким образом, поправка $\mathcal{H}_{dp}^{(2)}$ является трехспиновой, а поправка $\mathcal{H}_{dp}^{(3)}$ – четырехспиновой, то есть они качественно отличаются от исходного двухспинового гамильтониана $\tilde{\mathcal{H}}_d$ в ЛСК и $\tilde{\mathcal{H}}_{dp}$ в ВСК, характеризуя многоспиновые ДД-взаимодействия, в элементарном акте которых одновременно участвует три и четыре ядерных спина (а не два, как обычно). Эти взаимодействия определяют в ВСК при $\theta_1 = \theta_{1m}$ локальное поле $H_{L\rho}$ в образце, а также уширение и форму линии ЯМР [4,5].

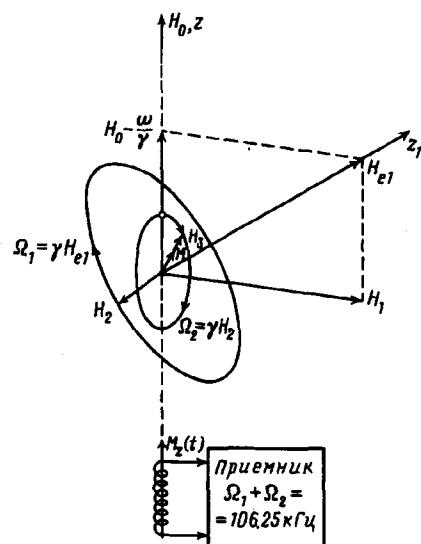


Рис.1. Спин-локинг в эффективном поле \mathbf{H}_3 в трижды вращающейся системе координат и принцип регистрации продольной релаксационной кривой $M(t)$ в этом поле. \mathbf{H}_{e1} и \mathbf{H}_{e2} – эффективные поля, действующие во вращающейся и дважды вращающейся системах координат, соответственно. Точка обозначает начало процесса

При переходе в ДВСК (теперь уже $\delta\varphi \neq 0$) с осью квантования $Z_2 \parallel \mathbf{H}_{e2}$ и при $H_{e2} \gg H_{L\rho}$ каждый из гамильтонианов $\mathcal{H}_{dp}^{(2)}$ и $\mathcal{H}_{dp}^{(3)}$, трансформируясь, дает секулярную и несекулярную части $\mathcal{H}_{dp\rho}^{(2)} + \mathcal{H}_{dp\rho}^{(n)(2)}$ и $\mathcal{H}_{dp\rho}^{(3)} + \mathcal{H}_{dp\rho}^{(n)(3)}$, соответственно. Одного порядка с $\mathcal{H}_{dp\rho}^{(3)}$ оказывается и секулярная поправка, выделяемая во втором порядке теории возмущений теперь уже из гамильтониана $\mathcal{H}_{dp\rho}^{(n)(2)}$. Она содержит трехспиновый $\mathcal{H}_{dp\rho}^{(2-2)}$ и пятиспиновый $\mathcal{H}_{dp\rho}^{(2-2)}$ члены и по порядку величины равна $\epsilon^2 (H_L / H_{e2}) \mathcal{H}_{dp}^4$ [3]. Таким образом, при

$\theta_1 = \theta_{1m}$ результирующий секулярный гамильтониан в ДВСК равен

$$\mathcal{H}_{d\rho\rho}^s = \mathcal{H}_{d\rho\rho}^{s(2)} + \mathcal{H}_{d\rho\rho}^{s(3)} + \mathcal{H}_{d\rho\rho}^{s(2-2)} + \mathcal{H}_{d\rho\rho}^{s(2-2)}. \quad (2)$$

Он определяет в ДВСК локальное поле $H_{L\rho\rho}$, а также уширение и форму линии ЯМР [6]. При магическом угле в ДВСК, то есть при $\theta_2 = \theta_{2m} = 90^\circ$, первый член в (2) обращается в нуль [2] и главными становятся остальные трех-пятыспиновые члены. Они уширяют линию ЯМР в ДВСК до $\approx 10\text{ Гц}$ [6].

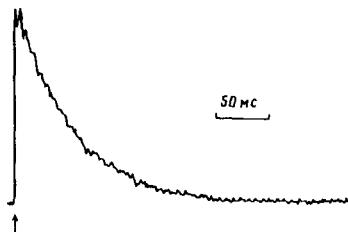


Рис.2. Кривая продольной релаксации в ТВСК, полученная на протонах в поликристаллическом бензole за одно прохождение (без накопления сигнала) при $\gamma_0 H_{e1} = 100\text{ кГц}$, $\gamma_0 H_2 = 6.25\text{ кГц}$, $\gamma_0 H_3 = 157\text{ Гц}$; $\theta_1 = \theta_{1m}$, $\theta_2 = \theta_3 = 90^\circ$; $T = 80.7\text{ К}$. Стрелками указывает начало спин-локинга в ТВСК

В ДВСК эффективный несекулярный гамильтониан можно записать в виде [7]

$$\mathcal{H}_{d\rho\rho}^n = \ddot{\mathcal{H}}_{d\rho\rho}^n(t) + \dot{\mathcal{H}}_{d\rho\rho}^{n(2)} \quad (3)$$

(весома слабый член $\dot{\mathcal{H}}_{d\rho\rho}^{n(3)}$, несущественный в дальнейшем, опущен). Первый, главный член в (3), по порядку величины близкий к исходному $\dot{\mathcal{H}}_{d\rho}^{n(3)}$, осциллирует на частотах Ω_1 и $2\Omega_1$, в то время как слабый второй член от времени явно не зависит. Вследствие этого эти два члена вносят максимальные вклады в продольную ядерную спиновую релаксацию в поле H_{e2} в ДВСК при существенно разных скоростях молекулярных движений, равных соответственно $\simeq \gamma H_{e1} \simeq 2\pi \cdot 10^5\text{ с}^{-1}$ и $\simeq \gamma H_{e2} \simeq 2\pi \cdot 10^3\text{ с}^{-1}$. Теоретически [7] и экспериментально [8] было установлено, что при $H_{L\rho} < H_{e2} \ll H_L$ вклад члена $\dot{\mathcal{H}}_{d\rho\rho}^{n(2)}$ является преобладающим. При этом на температурной зависимости времени $T_{1\rho\rho}$ этой релаксации наблюдается четко выраженный локальный минимум, проявляющийся на фоне глубокого главного минимума, обусловленного $\dot{\mathcal{H}}_{d\rho\rho}^n(t)^2$. Этот вклад определяется новыми, трехспиновыми корреляционными функциями, соответствующими $\dot{\mathcal{H}}_{d\rho\rho}^{n(2)}$ [7]. Они более чувствительны к виду молекулярного движения, чем обычные двухспиновые корреляционные функции, и поэтому измерение $T_{1\rho\rho}$ перспективно для идентификации вида молекулярного движения [7]. Естественно ожидать, что возможности в этом деле еще более расширятся, если наблюдению станет доступен вклад более чем трехспиновых ДД-взаимодействий.

Для этого естественно обратиться к продольной релаксации в новой, теперь уже трижды врачающейся системе координат (ТВСК). Она формировалась путем введения в РЧ-поле второй фазовой модуляции вида $\varphi_1 = \varphi_{10} + \delta\varphi_1 \cos(\Omega_2 t + \varphi_2)$ с частотой $\Omega_2 \simeq \gamma H_{e2}$ и глубиной $\delta\varphi_1 \ll \pi/2$. Это

²⁾Таким образом, член $\dot{\mathcal{H}}_{d\rho\rho}^{n(2)}$ эффективен там, где неэффективен $\dot{\mathcal{H}}_{d\rho\rho}^n(t)$, и наоборот. Это и позволяет записать $\mathcal{H}_{d\rho\rho}^n$ в виде (3), не внося изменения в $\dot{\mathcal{H}}_{d\rho\rho}^n(t)$ в связи с выделением из $\dot{\mathcal{H}}_{d\rho}^n$ членов $\dot{\mathcal{H}}_{d\rho}^{n(2)}$ и $\dot{\mathcal{H}}_{d\rho}^{n(3)}$

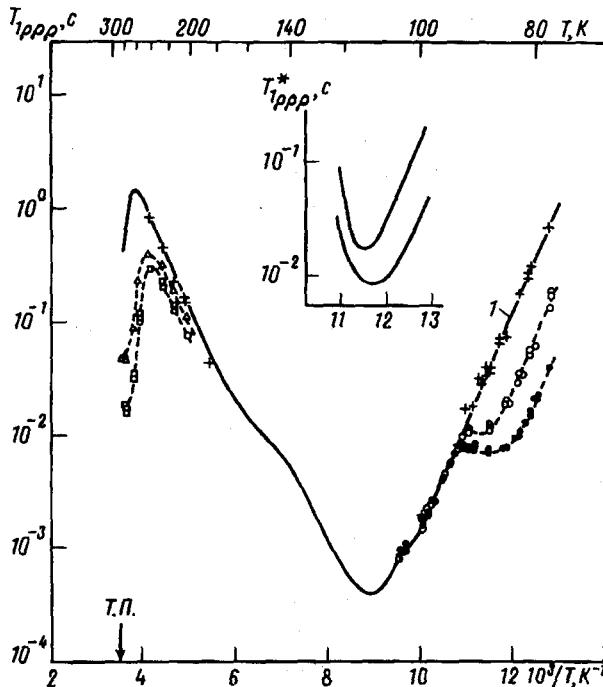


Рис.3. Температурная зависимость времени $T_{1,ppp}$ в ТВСК для протонов в поликристаллическом бензole, полученная при $\theta_1 = \theta_{1m}$, $\theta_2 = \theta_3 = 90^\circ$; $\gamma_0 H_{e1} = 100$ кГц; $\gamma_0 H_2 = 6.25$ кГц; $\gamma_0 H_3 = 157$ Гц (○), 58 Гц (●), 41 Гц (Δ), 16.5 Гц (□); штриховые кривые проведены через экспериментальные точки на глаз; 1 – температурная зависимость времени $T_{1,ppp}$ в ДВСК, взятая из [8]; × × × – значения $T_{1,ppp}$, измеренные в настоящих опытах при $\gamma_0 H_2 = 6.25$ кГц; Т.П. – температура плавления бензола. На вставке: температурная зависимость времени $T_{1,ppp}^*$, соответствующего лишь вкладу многоспинового гамильтониана \mathcal{H}_{dppp}^{n*} в (4)

эквивалентно появлению в ДВСК переменного поля $H_3(t) = 2H_3 \cos(\Omega_2 t + \varphi_2)$ с амплитудой $2H_3 = H_2 \delta\varphi_1 = H_1 \delta\varphi \delta\varphi_1 / 2 \ll H_2$, перпендикулярного поля H_{e2} . Оно формирует ТВСК (третье вращение – вокруг поля H_{e2} с частотой Ω_2) со своим эффективным полем $H_{e3} = [(H_{e2} - \Omega_2/\gamma)^2 + H_3^2]^{1/2}$, составляющим с осью Z_2 ДВСК угол $\theta_3 = \arccos[(H_{e2} - \Omega_2/\gamma)/H_{e3}]$. В ТВСК с осью квантования $Z_3 \parallel H_{e3}$ и при $H_3 > H_{Lpp}$ несекулярный гамильтониан \mathcal{H}_{dppp}^n , определяющий время $T_{1,ppp}$ продольной релаксации в поле H_{e3} , равен

$$\mathcal{H}_{dppp}^n = \ddot{\mathcal{H}}_{dppp}^n(t) + \dot{\mathcal{H}}_{dppp}^{n(2)}(t) + \mathcal{H}_{dppp}^{n*}(t) \quad (4)$$

Два первых, осциллирующих члена являются результатом преобразования из ДВСК в ТВСК гамильтониана (3). Их вклады в $T_{1,ppp}$ максимальны при скоростях молекулярных движений, по порядку величины равных Ω_1 и Ω_2 . Такие же движения определяют и времена $T_{1,p}$ и $T_{1,pp}$ продольной релаксации в ВСК и ДВСК, соответственно [7–9]. Слабый трех-пятыспиновый гамильтониан \mathcal{H}_{dppp}^{n*} в (4) является результатом преобразования гамильтониана (2). Его вклад в $T_{1,ppp}$ максимальен при сверхнизких скоростях молекулярных движений порядка $\gamma H_{e3} = 2\pi(10^1 - 10^3) \text{ с}^{-1}$. Ниже сообщается об экспериментальном обнаружении этого вклада. Некоторые предварительные результаты сообщались в [10, 11].

Эксперименты проводились в поле $H_0 = 0.33$ Тл на протонах в поликристаллическом бензole объемом 0.1 см^3 при температурах $T = 210 - 273$ К и $78 - 105$ К. Известно, что в этих температурных диапазонах молекулы C_6H_6 совершают медленные движения – самодиффузию и заторможенные вращения, соответственно [12]. Частоты модуляции были равны $\Omega_1/2\pi = 100.00$ кГц, $\Omega_2 = \Omega_1/16 = 2\pi \cdot 6.25$ кГц. Условие магического угла $\theta_1 = \theta_{1m}$ поддерживалось с

точностью $\pm 0.4^\circ$. Величины полей H_{e1} и H_{e2} устанавливались соответственно равными Ω_1/γ и Ω_2/γ , что обеспечивало $H_{e2} = H_2$, $H_{e3} = H_3$, $\theta_2 = \theta_3 = 90^\circ$ (с точностью $\pm 2^\circ$ для θ_2 и $\pm 5^\circ$ для θ_3). Для измерения времени $T_{1\rho\rho\rho}$ намагниченность М образца, достигнутая в поле H_0 , захватывалась полем H_3 (спин-локинг в ТВСК), и ее последующий спад вдоль этого поля, дающий релаксационную кривую $M(t)$, регистрировался низкочастотной катушкой индуктивности, параллельной полю H_0 и соединенной с приемником, работающим на частоте $\Omega_1 + \Omega_2$ [4, 6]. Регистрация велась непрерывно, за время одного опыта (< 1 с), см. рис.1, 2.

Полученная температурная зависимость времени $T_{1\rho\rho\rho}$ представлена на рис.3. Там же приведена подобная зависимость для времени $T_{1\rho\rho}$ в ДВСК (кривая I), взятая из (8) для случая $\gamma_0 H_2 = 6.8$ кГц ($\gamma_0 = \gamma/2\pi$). Значения $T_{1\rho\rho}$, измеренные в настоящих опытах при $\gamma_0 H_2 = 6.25$ кГц, хорошо соответствуют кривой I. Она определяется гамильтонианом (3), причем ее главный минимум обусловлен членом $\tilde{\mathcal{H}}_{d\rho\rho}^n(t)$, а некоторый изгиб несколько правее него – членом $\tilde{\mathcal{H}}_{d\rho\rho}^{n(2)}$ [7]. Минимум и изгиб соответствуют вращению молекул бензола со скоростями $\simeq \gamma H_{e1} = 2\pi \cdot 10^5$ с $^{-1}$ и $\simeq 3\gamma H_2 = 2\pi \cdot 18.75 \cdot 10^3$ с $^{-1}$. Вследствие того, что в опытах использовалось поле $H_2 \simeq H_L$ (при $T < 90$ К значение $\gamma_0 H_L = 7.7$ кГц [13]), последний вклад невелик [7, 8] и не маскирует искомый эффект, который четко наблюдается в виде локального минимума при $T \simeq 87$ К. Как и ожидалось, с уменьшением H_3 этот минимум смещается в сторону более медленных вращений молекул и проявляется четче, а время $T_{1\rho\rho\rho}$ сокращается. Правее минимума зависимость $T_{1\rho\rho\rho}(T)$ идет параллельно кривой I и тем самым соответствует той же энергии активации ($E_a = 4.36$ ккал/моль [8, 12]). В интервале 93–115 К зависимости $T_{1\rho\rho\rho}(T)$ и $T_{1\rho\rho}(T)$ практически совпадают; это говорит о том, что вклад первых двух членов (4) в $1/T_{1\rho\rho\rho}$ практически равен вкладу в $1/T_{1\rho\rho}$ гамильтониана (3). Искомый вклад $1/T_{1\rho\rho\rho}^*$ в $1/T_{1\rho\rho\rho}$, соответствующий $\tilde{\mathcal{H}}_{d\rho\rho}^{n*}$ в (4), в чистом виде показан на вставке на рис.3. Видно, что температурная зависимость $T_{1\rho\rho\rho}^*$ имеет четко выраженный минимум и вполне пригодна для анализа. При указанном E_a и $\tau_0 = 7.82 \cdot 10^{-15}$ с (предэкспоненциальный множитель в активационном законе), взятых из [12] и соответствующих кривой I [8], находим, что при $\gamma_0 H_3 = 157$ и 58 Гц минимумам $T_{1\rho\rho\rho}^*$ соответствуют значения $\gamma H_3 \tau_c = 0.70$ и 0.38, где τ_c – время корреляции вращательного движения молекул бензола.

В области самодиффузии $T_{1\rho\rho\rho}$ не достигает минимума даже при $\gamma_0 H_3 = -16.5$ Гц. По точным данным [14] при $T = 0^\circ$ С (высшая температура в наших опытах) усредненная частота ω_j диффузионных прыжков молекул бензола равна $\omega_j = 2\pi \cdot 35$ с $^{-1}$. Так как в корреляционные функции, определяющие вклад $1/T_{1\rho\rho\rho}^*$, частота γH_3 входит с множителем, достигающим 5 [3], то здесь четкий локальный минимум $T_{1\rho\rho\rho}$ и не должен проявляться.

Отметим, что в области вращения молекул значение $T_{1\rho\rho\rho}$ в локальном минимуме почти на порядок превышает $T_{1\rho\rho}$ в своем локальном минимуме. В области же самодиффузии эти времена одного порядка (сравни рис.3 здесь и в [8]).

Таким образом, измерения $T_{1\rho\rho\rho}$ в ТВСК позволяют селективно выделить вклад более чем трехспиновых ДД-взаимодействий. В результате становятся доступными детальному изучению сверхмедленные молекулярные движения со скоростями $2\pi(10^1 - 10^3)$ с $^{-1}$. Вместе с трехспиновым вкладом, выделяемым

в $T_{1\rho\rho}$ -измерения в ДВСК, и двухспиновым вкладом в $T_{1\rho\rho}$ [8] и $T_{1\rho\rho\rho}$, регистрация многоспинового вклада расширяет возможности идентификации вида молекулярного движения в твердых телах. Отметим, что все эти данные извлекаются из однотипных измерений и не требуют взаимной подгонки.

Теоретически продольная релаксация в ТВСК рассмотрена в [3]. Рассчитанная там температурная зависимость $T_{1\rho\rho\rho}$ качественно согласуется с нашими измерениями, но в области самодиффузии вычисленные значения $T_{1\rho\rho\rho}$ значительно превосходят экспериментальные.

Автор признателен В.Е.Зобову за предоставление препринта статьи [3] до ее опубликования и за обсуждения теоретических аспектов работы, а также В.А.Ацаркину – за плодотворное обсуждение результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда (Сороса), грант MIT000.

-
1. M.Lee and W.I.Goldburg, Phys. Rev. **A140**, 1261 (1965).
 2. В.А.Ацаркин, А.Е.Мефед, М.И.Родак, ФТТ **21**, 2672 (1979).
 3. В.Е.Зобов, М.А.Попов, ЖЭТФ **110**, 635 (1996).
 4. А.Е.Мефед, В.А.Ацаркин, ЖЭТФ **74**, 720 (1978).
 5. А.Е.Мефед, А.В.Ярославцев, В.Е.Зобов и др., Письма в ЖЭТФ **55**, 412 (1992).
 6. А.Е.Мефед, ЖЭТФ **86**, 302 (1984).
 7. В.А.Ацаркин, Т.Н.Хазанович, ЖЭТФ **87**, 279 (1984).
 8. А.Е.Мефед, В.А.Ацаркин, М.Е.Жаботинский, ЖЭТФ **91**, 671 (1986).
 9. G.P.Jones, Phys. Rev. **148**, 332 (1966).
 10. А.Е.Мефед, Магнитный резонанс, 1991, с.130, Тез. докл. 12 Всесоюзной школы-симпозиума. Пермь: Изд. Пермского ун-та.
 11. A.E.Mefed, Magn. Resonance and Related Phenomena, extended abstracts of the XXVII-th congress AMPERE, Kazan, 2, 826 (1994).
 12. F.Noack, M.Weithase, and J. von Schutz, Z.Naturforsch. **A30**, 1707 (1975).
 13. E.R.Andrew and R.G.Eades, Proc. Roy. Soc. **A218**, 537 (1953).
 14. T.Gullion and M.S.Conradi, Phys. Rev. **B32**, 7076 (1985).