

УДК 539.143.43

© 1992

## ПРОЯВЛЕНИЕ АНИЗОТРОПИИ МНОГОСПИНОВЫХ ДИПОЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СПЕКТРАХ ОРИЕНТАЦИОННО-МОДУЛИРОВАННОГО ЯМР

Б. Ф. Алексеев, А. Б. Тихонов

Рассмотрен ориентационно-модулированный ЯМР (ОМ ЯМР), индуцированный анизотропией функции формы линии, в частности ее моментов, обусловленной анизотропией многоядерных дипольных взаимодействий. В приближении линейности отклика спин-системы на ВЧ возбуждение получено выражение для абсорбционного сигнала ОМ ЯМР в рассматриваемых случаях. Приведен экспериментальный спектр ОМ ЯМР в  $\text{CaF}_2$ , обусловленный анизотропией многоядерных дипольных взаимодействий ядер  $^{19}\text{F}$ , хорошо согласующийся с теоретическими представлениями. Обсуждены некоторые возможности метода ОМ ЯМР при кристаллоструктурных исследованиях.

В спиновых системах с магнитоанизотропными взаимодействиями возможно наблюдение ориентационно-модулированного магнитного резонанса [ $^{1-3}$ ]. При низкочастотном (адиабатическом) периодическом изменении ориентации внешнего поляризуемого магнитного поля относительно осей взаимодействий либо при изменении углового положения кристалла при неизменной ориентации поля магнитоанизотропные взаимодействия становятся модулированными по величине, что обуславливает расширение спектра ЯМР. Последующее стандартное синхронное и синфазное с ориентационной модуляцией (ОМ) детектирование сигнала продуцирует своеобразный спектр ОМ ЯМР, отображающий только особенности магнитоанизотропных взаимодействий. Такой ОМ-метод детектирования ЯМР предоставляет новые возможности при кристаллоструктурных исследованиях, многие из которых обоснованы и подтверждены экспериментально [ $^{4-9}$ ].

В кристаллах в большинстве случаев тепловое движение ядер не усредняет до нуля дипольные спиновые взаимодействия (всегда анизотропные). Если в элементарной ячейке кристалла содержится уединенная группа близко расположенных ядер, то дипольное взаимодействие между ними обуславливает тонкую структуру в спектре ЯМР (для двух ядер — это известный дублет Пейка), а слабое дипольное взаимодействие между ядрами соседних групп проявляется только в уширении тонкоструктурных компонент. Поскольку положение тонкоструктурных линий на оси частоты (поля) определяется ориентацией кристалла в магнитном поле, ОМ в таких системах тождественна модуляции расстройки. Экспериментальное исследование ОМ ЯМР в системах с группами нескольких сильно связанных ядер и обсуждение результатов представлены в работах [ $^{5-7}$ ].

Если число взаимодействующих ядер в группе велико или межъядерные расстояния в ячейке сопоставимы с расстояниями между ядрами в соседних ячейках, то в спектре ЯМР наблюдается бесструктурная широкая синглетная линия, форма которой обнаруживает обычно анизотропию. В таких системах ОМ не может быть сведена к модуляции резонансного условия, а должна быть связана с модуляцией параметров,

определяющих формы резонансной линии. Ниже подробнее рассматриваются не обсуждавшиеся ранее эффекты анизотропии многоспиновых ядерных дипольных взаимодействий, проявляющиеся в спектрах ОМ ЯМР через анизотропию параметров формы резонансной линии.

Секулярная часть гамильтониана дипольного взаимодействия системы тождественных ядер имеет вид (обозначения общепринятые)

$$\mathcal{H}_d^0 = \frac{1}{2} \gamma^2 \hbar \sum_{i < k} \frac{1 - 3 \cos^2 \theta_{ik}}{r_{ik}^3} (3I_{zi}I_{zk} - I_i I_k). \quad (1)$$

Ясно, что вследствие малости ядерных дипольных взаимодействий значительную ориентационную модуляцию гамильтониана (1) в реальном ЯМР эксперименте можно создать не с помощью «перпендикулярного» модулирующего поля, а только с использованием вращательного качания (или вращения) кристалла вокруг фиксированной в пространстве оси. Ниже именно такая ОМ и предполагается, причем вращательное качание кристалла по закону  $\varphi(t) = \varphi_0 + \varphi_M \cos \Omega t$  осуществляется вокруг оси  $x$  ЛСК (вдоль этой оси приложено и ВЧ-поле, индуцирующее ЯМР-переходы). При ОМ углы  $\theta_{ik}$  в (1) становятся времязависящими, однако из-за наличия в сумме огромного числа составляющих, сопоставимого с числом ядер в системе, представить выражение для  $\mathcal{H}_d^0(t)$  в компактной форме, пригодной для анализа, невозможно. Чтобы получить более содержательный для последующего результат, введем систему координат  $X, Y, Z$ , жестко связанную с кристаллом (например, кристаллографическую СК). Обозначим  $\xi_{ik}^n$  и  $\lambda_n$  косинусы углов между векторами  $r_{ik}$  и  $V_0$  соответственно и осями  $X, Y, Z$  данной СК (здесь  $n = 1, 2, 3$  отвечают осям  $X, Y, Z$ ). При ОМ величины  $\xi_{ik}^n$  неизменны, а косинусы  $\lambda_n$  соответствующих углов осциллируют, причем для  $\varphi_M \ll 1$  имеем

$$\lambda_n(t) = \sin \beta_n \cos(\varphi_{0n} + \varphi_M \cos \Omega t) = \lambda_{0n} + \lambda_{Mn} \cos \Omega t, \\ \lambda_{0n} = \sin \beta_n \cos \varphi_{0n}, \quad \lambda_{Mn} = -\varphi_M \sin \beta_n \sin \varphi_{0n}. \quad (2)$$

Здесь  $\beta_n$  — углы между соответствующими осями  $X, Y, Z$  и осью  $x$  ЛСК (осью качания);  $\varphi_{0n}$  — соответствующие начальные углы.

Поскольку

$$\cos \theta_{ik}(t) = \sum_{n=1}^3 \lambda_n(t) \xi_{ik}^n,$$

вместо гамильтониана (1) теперь имеем

$$\mathcal{H}_d^0(t) = \frac{1}{2} \gamma^2 \hbar \sum_{i < k} \frac{1 - 3 \left( \sum_{n=1}^3 \lambda_n(t) \xi_{ik}^n \right)^2}{r_{ik}^3} (3I_{zi}I_{zk} - I_i I_k). \quad (3)$$

Раскладывая далее гамильтониан (3) в степенной ряд по малому параметру  $\lambda_{Mn} \ll 1$  и удерживая в разложении только составляющие, не меньшие линейных по  $\lambda_{Mn}$ , получаем

$$\mathcal{H}_d^0(t) \approx \mathcal{H}_d^0(\lambda_{01}, \lambda_{02}, \lambda_{03}) + \sum_{n=1}^3 \lambda_{Mn} (\partial \mathcal{H}_d^0 / \partial \lambda_n) \Big|_{\lambda_{0n}} \cos \Omega t.$$

Используя далее подход, изложенный в работах [8, 9], для сигнала абсорбции ОМ ЯМР в приближении линейности отклика спин-системы на ВЧ-возбуждение получаем

$$\nu(\Delta) = A\omega \sum_{n=1}^3 \lambda_{Mn} [\partial g(\Delta, \lambda_n) / \partial \lambda_n] \Big|_{\lambda_{0n}}, \quad (4)$$

где  $A$  — коэффициент, включающий в себя многие несущественные для последующего множители, а  $g(\Delta, \lambda_n)$  — функция формы резонансной кривой, зависящая не только от расстройки  $\Delta = \omega - \omega_0$ , но и от ориентации кристалла в магнитном поле. Выражение (4) справедливо, конечно, при условии, что

$$\sum_{n=1}^3 \lambda_{Mn} [\partial \|\mathcal{H}_d^0(\lambda_n)\| / \partial \lambda_n] \Big|_{\lambda_{0n}} \ll \|\mathcal{H}_d^0(\lambda_{0n})\|.$$

Таким образом, если известна функция формы  $g(\Delta, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$  линии стационарного ЯМР, можно на основании (4) предсказать в границах использованных предположений все особенности абсорбционного спектра ОМ ЯМР рассматриваемых систем. К сожалению, задача определения функции  $g(\Delta, \lambda_n)$  даже для конкретных структур ядерных спинов не решена. Однако возможно представить функцию формы как функцию моментов  $M_k$  спектральной линии (для симметричных линий только четных моментов), а для моментов (хотя бы низших порядков) в рамках подхода Ван Флека получены для многих кристаллических структур компактные выражения [10, 11]. Одной из простых модельных функций формы, часто используемой для интерпретации данных по ЯМР в твердых телах, служит гауссова функция

$$g(\Delta, \lambda_n) = (2\pi M_2)^{-1/2} \exp[-\Delta^2 / (2M_2)].$$

Для такой функции, используя (4), получаем

$$\nu(\Delta) = \frac{A\omega}{\pi^{1/2} (2M_2)^{3/2}} \delta M_2 \left( \frac{\Delta^2}{M_2} - 1 \right) \exp\left(-\frac{\Delta^2}{2M_2}\right), \quad (5)$$

где

$$\delta M_2 = \sum_{n=1}^3 \lambda_{Mn} [\partial M_2(\lambda_n) / \partial \lambda_n] \Big|_{\lambda_{0n}}.$$

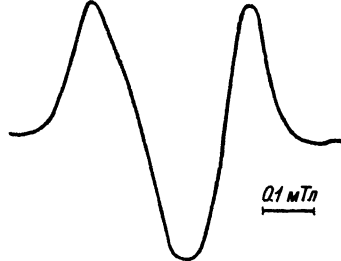
Из (5) видно, что даже для столь простой функции формы, как гауссова, наблюдается своеобразный, не сходный с традиционным, свип-спектр ОМ ЯМР. Интенсивность спектра ОМ ЯМР пропорциональна здесь угловой крутизне второго момента и, конечно, амплитуде ОМ (коэффициенты  $\lambda_{Mn}$ ). Угловая зависимость интенсивности спектра ОМ ЯМР рассматриваемых систем целиком определяется угловой зависимостью второго момента. Так, для простой кубической решетки, как для ядер  $^{19}\text{F}$  в кристаллическом  $\text{CaF}_2$ , эта зависимость имеет вид [11]

$$M_2 = 12.3\gamma^4 \hbar^2 I(I+1) a^{-6} \quad (6)$$

$$(\lambda_1^4 + \lambda_2^4 + \lambda_3^4 - 0.187),$$

где  $a$  — период решетки.

На рисунке представлен экспериментальный спектр ОМ ЯМР ядер  $^{19}\text{F}$  в кристалле  $\text{CaF}_2$ , детектированный на частоте 32 МГц при нормальных условиях на стандартном свип-спектрометре ЯМР, оснащенный электромагнитным ориентационным модулятором [5, 12], с амплитудой ОМ  $\varphi_M \approx 5^\circ$ . Положение образца в магнитном поле тщательно не контролировалось, однако очевидно, что наблюдаемый спектр хорошо согласуется с простыми модельными представлениями на основе выражений (5), (6). Отметим хорошее отношение сигнал/шум (около  $10^2$ ) в таких экспериментах.



Спектр ОМ ЯМР ядер  $^{19}\text{F}$  в кристаллическом  $\text{CaF}_2$ , обусловленный анизотропией многоядерных дипольных взаимодействий.

Обсуждаемый метод детектирования ЯМР обладает следующим очевидным достоинством — наличие сигнала ОМ ЯМР в рассматриваемых системах непосредственно свидетельствует об анизотропии формы линии (ее моментов). Обнаружение такой анизотропии традиционными методами трудоемко и не всегда надежно. Для этого снимают свип-спектры ЯМР кристаллов при различных их ориентациях в магнитном поле, далее обрабатывают спектры с целью определения их моментов и исследуют зависимости моментов от соответствующих углов. Здесь же, как видно хотя бы из (5), относительная интенсивность сигнала ОМ ЯМР непосредственно отображает угловую крутизну моментов линии. Необходима лишь гарантия того, что анизотропия других взаимодействий, например химического сдвига, не маскирует обсуждаемых дипольных эффектов. Для этого заметим, что первый центральный момент спектра ОМ ЯМР, обусловленного анизотропией многоспиновых взаимодействий, равен нулю (см. (4)), а для большинства других анизотропных взаимодействий, в частности химического сдвига, первый центральный момент отличен от нуля. Эту особенность можно использовать для идентификации проявления только дипольного взаимодействия в спектре ОМ ЯМР.

Для экспериментальных спектров ОМ ЯМР, как и любых других спектральных распределений, можно определять высшие моменты. Учитывая соотношение (4), для центральных таких моментов получаем

$$M_{k(OM)} = \int_{-\infty}^{\infty} \nu(\Delta) \Delta^k d\Delta = A\omega \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{n=1}^3 \lambda_{Mn} \left. \frac{\partial g(\Delta, \lambda_n)}{\partial \lambda_n} \right|_{\lambda_{0n}} \Delta^k d\Delta =$$

$$= A\omega \sum_n \lambda_{Mn} \left. \frac{\partial}{\partial \lambda_n} \int_{-\infty}^{\infty} g(\Delta, \lambda_n) \Delta^k d\Delta \right|_{\lambda_{0n}} = A\omega \sum_n \lambda_{Mn} \left. \frac{\partial}{\partial \lambda_n} M_k(\lambda_n) \right|_{\lambda_{0n}}.$$

Иначе

$$M_{k(OM)} = A\omega \delta M_k(\lambda_{0n}). \quad (7)$$

Если при этом спектрометр ЯМР отградуирован по эталонному кристаллу, т. е. известен коэффициент  $A$ , на основании (7) возможно нахождение «абсолютной» анизотропии  $\delta M_k(\lambda_{0n})$  высших моментов обычной спектральной линии. При структурных исследованиях кристаллов методами моментов можно, таким образом, наряду с ориентационной зависимостью самих моментов, определяемой

из обычных спектров ЯМР, получать ориентационную зависимость производных от этих моментов по углам, задающим ориентацию кристалла относительно направления магнитного поля. Важно при этом, что в спектрах ОМ ЯМР исключаются полностью эффекты, связанные с изотропными спиновыми взаимодействиями, которые в обычных спектрах ЯМР несовершенных кристаллов иногда сильно маскируют структурно-информативные анизотропные взаимодействия.

#### Список литературы

- [1] Dobney P. T. // J. Phys. E: Sci. Instrum. 1970. V. 3. N 4. P. 328—329.
- [2] Schweiger A., Günthard H. H. // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 85. N 3. P. 259—261.
- [3] Schweiger A. // J. Magn. Reson. 1983. V. 51. N 2. P. 286—300.
- [4] Алексеев Б. Ф., Гайфуллин М. Б., Сизова Е. А., Тихонов А. Б. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 7. С. 2169—2171.
- [5] Алексеев Б. Ф., Сизова Е. А., Тихонов А. Б. // Деп. ВИНТИ. 1988. № 6234-B88. 27 с.
- [6] Алексеев Б. Ф., Гайфуллин М. Б., Сизова Е. А. // ЖСХ. 1989. Т. 30. № 6. С. 147—149.
- [7] Алексеев Б. Ф., Сизова Е. А., Тихонов А. Б. // ЖПС. 1990. Т. 52. № 4. С. 636—639.
- [8] Алексеев Б. Ф., Тихонов А. Б. // Изв. вузов, физика. 1990. Т. 33. № 4. С. 48—52.
- [9] Алексеев Б. Ф., Тихонов А. Б. // Радиоспектроскопия. Пермь, 1990. С. 30—35.
- [10] Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: ИЛ, 1963. 551 с.
- [11] Гольдман М. Спиновая температура и ЯМР в твердых телах. М.: Мир, 1972. 342 с.
- [12] Алексеев Б. Ф., Мамыкин А. И., Сизова Е. А., Тихонов А. Б. // ПТЭ. 1990. № 6. С. 181—182.

Санкт-Петербургский  
электротехнический институт  
им. В. И. Ульянова (Ленина)

Поступило в Редакцию  
12 июля 1991 г.

