

УДК 539.107

Н. Я. Синявский, Г. С. Куприянова, Ф. Н. Долиненков

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ ЯКР
ВО ВРАЩАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ КООРДИНАТ
В МИКРОРАЗМЕРНЫХ КРИСТАЛЛИТАХ**

Приводятся результаты экспериментального исследования влияния размеров кристаллитов порошка на длительность спин-решеточной релаксации во вращающейся системе координат для ЯКР ^{35}Cl в хлорате калия, а также на нутационные интерферограммы. Для получения распределения временных периодов релаксации применена многоэкспоненциальная инверсия спада продольной компоненты ядерной на-



магнитности во вращающейся системе координат. Мультимодальный характер распределений объясняется влиянием поверхностных неоднородностей и примесей.

This article presents the results of an experimental study into the effect of powder crystallite size on spin-lattice relaxation times in a rotating frame for ^{35}Cl NQR in potassium chlorate, as well as the nutation interferograms. To obtain the distribution of relaxation times, a multi-exponential decay inversion of the longitudinal component of the nuclear magnetization in a rotating frame was used. The multimodal nature of distributions is explained by the influence of surface irregularities and impurities.

Ключевые слова: ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР), времена релаксации во вращающейся системе координат, нутации ядерной намагниченности, размерный эффект.

19

Key words: nuclear quadruple resonance, relaxation times in the rotating frame, nutation of the nuclear magnetization, size effect.

Релаксация сигналов ЯКР в твердых телах очень сильно зависит от степени упорядоченности структуры образца. Аморфные образцы обычно релаксируют быстрее, чем кристаллические. Это важно при изучении неоднородных твердых тел, в том числе микро- и наногетерогенных образцов, таких как микрокомпозитные материалы и пористые среды.

Спин-решеточная релаксация во вращающейся системе отсчета ($T_{1\rho}$) является механизмом, посредством которого возбужденный вектор намагниченности распадается, находясь под влиянием спин-запирающего радиочастотного облучения, то есть эффективного слабого магнитного поля, вращающегося в $x - y$ плоскости с такой же частотой, как и вектор намагниченности [1]. То есть в этом случае спин-решеточная релаксация измеряется при распаде сигнала в условиях спин-локинга, который создает вращающееся магнитное поле резонансной частоты. В ЯМР для разделения сигналов от смеси аморфного и кристаллического вещества используется $T_{1\rho}$ -фильтрация. T_1 -эксперимент, как правило, дает более зашумленные сигналы, чем T_2 -эксперимент, так как вызывает больший нагрев образца, особенно при высоких значениях $T_{1\rho}$.

Успехи, достигнутые в исследовании твердых тел методом ЯКР, связаны с использованием сильных радиочастотных полей и представлением о вращающейся системе координат. Наблюдение нутаций намагниченности в ЯКР расширило возможности применения метода для исследования структуры и динамики твердых тел [2].

Цель данной работы — экспериментальное определение мультимодальных функций распределения времен релаксации во вращающейся системе координат с использованием инверсии преобразования Лапласа для микрокристаллитов разных размеров, а также нутационной спектроскопии и метода PEANUT для широких линий ЯКР.

Эксперименты были выполнены на спектрометре ЯКР *Tecmag Apollo* с программным обеспечением TNMR. Для измерения времени спин-решеточной релаксации во вращающейся системе координат $T_{1\rho}$ использовалась последовательность со спин-локинг-импульсом переменной

длительности (рис. 1, а). Для получения нутационных интерферограмм применялась импульсная последовательность PEANUT (рис. 1, б). Вышеупомянутые импульсные последовательности хорошо известны и не требуют специального описания.

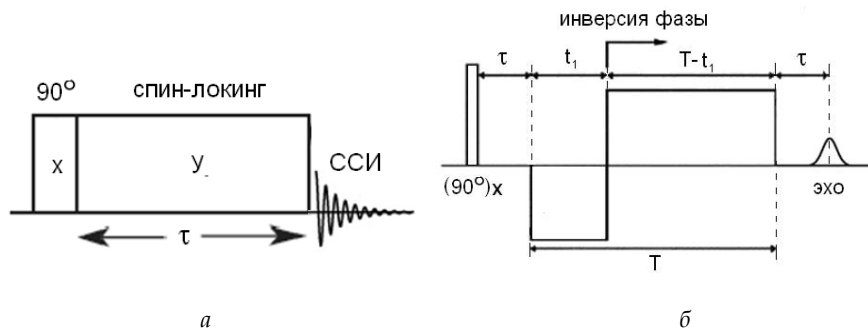


Рис. 1. Импульсная последовательность для измерения $T_{1\rho}$ (а) и импульсная последовательность PEANUT (б)

Для инверсии преобразования Лапласа использовалась программа RILT (Regularized Inverse Laplace Transform), описанная в работе [3]. Искомый массив распределения времен релаксации $f(T)$ является обратным преобразованием Лапласа от экспоненциально затухающего временного сигнала свободной индукции, представленного измеряемым массивом $S(t)$, и рассчитывается с использованием регуляризации с помощью метода наименьших квадратов. В процессе расчетов производилось от 50 до 200 итераций. Алгоритм инверсии преобразования Лапласа эффективно использовался нами ранее при исследовании микрокомпозитных и пористых материалов [4].

Для измерений был взят химически чистый коммерческий хлорат калия. Размеры гранул исследуемого вещества механически уменьшались путем растирания в ступке. Для получения гранул $KClO_3$ разных фракций применялось просеивание порошка через сита с различными размерами ячеек: 200, 100, 71, 51 и 41 мкм. Размер гранул контролировался с использованием рамановского микроскопа Horiba LabRAM HR.

Для замещения атомов калия на атомы натрия использовался насыщенный раствор $NaCl$. Размер фракций порошка $KClO_3$ при этом составлял не менее 200 мкм.

Последовательность для измерения $T_{1\rho}$ состоит из одного 90° -ного импульса и следующего за ним спин-локинг-импульса переменной длительности. Первый 90° -ный импульс возбуждает прецессию ядерной намагниченности, а следующий за ним импульс запирает намагниченность во вращающейся системе координат.

Вид распределений времен спин-решеточной релаксации $T_{1\rho}$, полученных инверсией преобразования Лапласа спада продольной компоненты намагниченности во вращающейся системе координат, представлен на рисунке 2. Распределение времен релаксации $T_{1\rho}$ в порошке $KClO_3$ различных фракций имеет бимодальный характер. Низкочас-



тотная составляющая распределения обусловлена атомами в приповерхностной области гранул; в высокочастотную составляющую, сдвигающуюся при уменьшении размеров гранул, вносят вклад атомы, находящиеся в глубине.

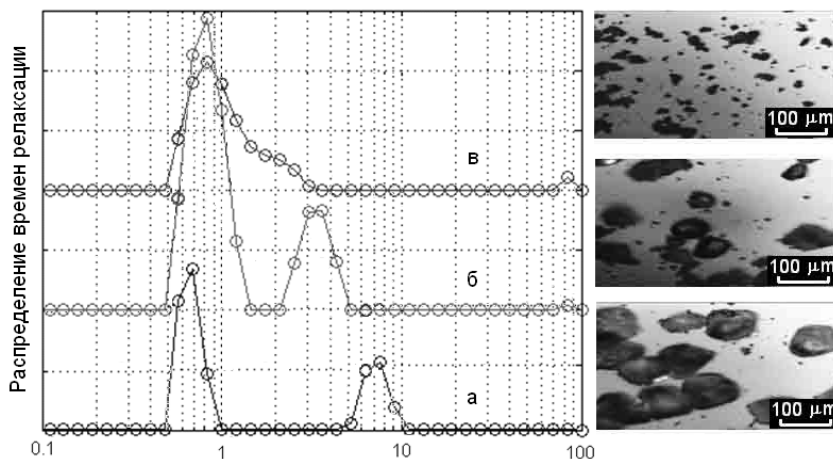


Рис. 2. Распределение времен релаксации $T_{1\rho}$ для порошкообразных образцов $KClO_3$ различных фракций:
a – 100–71 мкм, *б* – 71–51 мкм, *в* – 51–41 мкм

Резонансные частоты ЯКР во вращающейся системе координат, как и периоды затухания нутационных интерферограмм, зависят от времен спин-решеточной и спин-спиновой релаксации [5]. Для исследования размерного эффекта во вращающейся системе координат мы использовали эксперимент PEANUT (Phase-inverted echo-amplitude detected nutation) – нутацию с инверсией фазы, детектируемую посредством амплитуды эха. В этой последовательности одновременно используются достоинства методик спиновой и нутационного эха. В импульсной последовательности для PEANUT [6; 7] эксперимента радиочастотное возбуждение и детектирование сигнала разделены во времени и разброс нутационных частот частично компенсируется.

По сравнению с другими известными нутационными схемами, используемыми в радиоспектроскопии, PEANUT отличается рядом преимуществ. Метод позволяет получать и наблюдать более высокие нутационные частоты; компенсировать влияние неоднородности радиочастотного поля B_1 ; диапазон частот спинов, которые вносят вклад в сигнал, устанавливается длительностью подготовительного импульса; наконец, метод не дает релаксационного уширения спектров. Применение упрощенной последовательности с импульсом переменной длительности и регистрацией ССИ приводит, кроме того, к проблеме «мертвого времени» приемника.

Из представленных на рисунке 3 результатов следует, что размер гранул практически не влияет на интерферограммы последовательности PEANUT. То же самое можно сказать о нутационных спектрах ЯКР разных фракций хлората калия, полученных нами методом последовательности коротких радиочастотных импульсов [8].

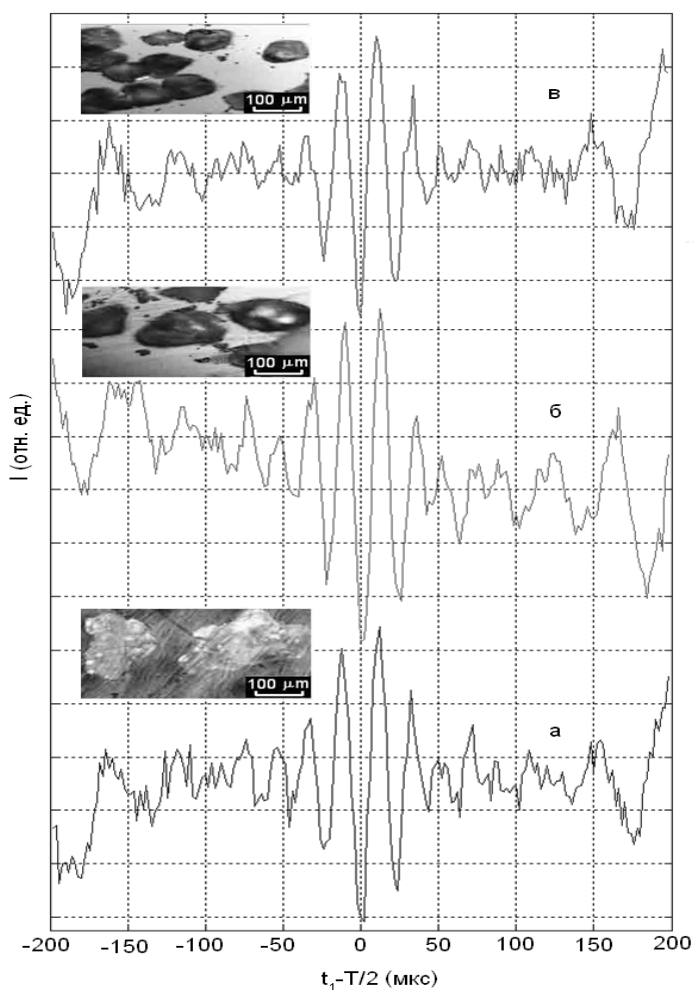


Рис. 3. Интерферограмма PEANUT ЯКР ^{35}Cl
для порошка хлората калия с размером гранул:
a – больше 200 мкм, *б* – 200–100 мкм, *в* – 100–71 мкм, $T = 292 \text{ K}$

Влияние состояния поверхности гранул KClO_3 на распределение времен релаксации $T_{1\rho}$ изучалось нами в эксперименте, с замещением атомов калия на атомы натрия на поверхности фракций порошка KClO_3 , помещенных в насыщенный водный раствор NaCl . На рисунке 4 представлено изменение распределения времен релаксации $T_{1\rho}$ в порошке KClO_3 , длительное время находящемся в насыщенном водном растворе NaCl . Временные периоды спин-решеточной релаксации в лабораторной системе координат при комнатной температуре для KClO_3 $T_1 = 21 \text{ мс}$, для NaClO_3 $T_1 = 45 \text{ мс}$ [9], то есть отличаются более чем в 2 раза. Данные по временам спин-решеточной релаксации $T_{1\rho}$ в этих веществах в литературе отсутствуют, но естественно ожидать, что для NaClO_3 время $T_{1\rho}$ также будет больше, чем для KClO_3 .

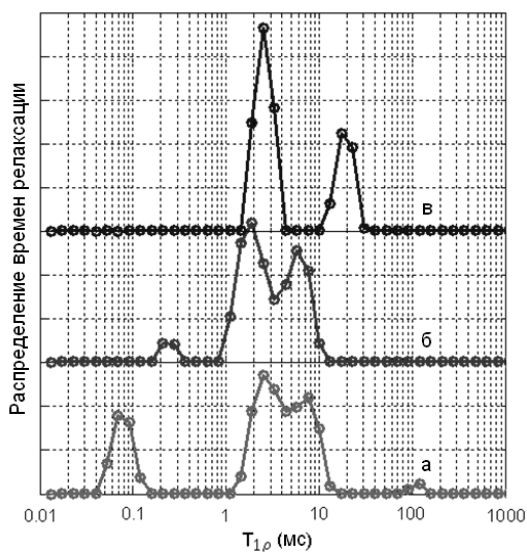


Рис. 4. Распределение времен релаксации $T_{1\rho}$ в поликристаллах порошка $KClO_3$, помещенного в насыщенном растворе $NaCl$: а – сразу после приготовления, б – через месяц, в – через 2 месяца

Как видно из рисунка 4, низкочастотная компонента мультимодального распределения с течением времени смещается в высокочастотную область, и это свидетельствует о том, что данная компонента обусловлена поверхностными молекулами, в которых происходит замена атомов калия на атомы натрия.

Таким образом, в работе были выполнены экспериментальные исследования влияния размеров кристаллов на распределение времен релаксации во вращающейся системе координат, в том числе методами нутационной спектроскопии и PEANUT. Исследования распределений времен спин-решеточной релаксации во вращающейся системе координат $T_{1\rho}$ в зависимости от размеров фракций порошка показали, что они имеют бимодальный характер, а большее время релаксации $T_{1\rho}$ меняется в зависимости от размеров гранул.

На порошках с разными размерами гранул выполнены эксперименты PEANUT, а также произведено сравнение нутационных интерферограмм и нутационных спектров. Установлено, что постоянные затухания интерферограмм и нутационные спектры практически не зависят от размеров гранул порошка $KClO_3$.

Обнаруженные изменения в распределениях времен релаксации $T_{1\rho}$ в порошке хлората калия, помещенного в насыщенный раствор $NaCl$, позволяют предположить возможную с течением времени замену атомов калия на атомы натрия на поверхности поликристаллов $KClO_3$. Для получения распределения времен релаксации $T_{1\rho}$ в микрочастицах порошка впервые применена инверсия преобразования Лапласа временных сигналов ЯКР.



Полученные результаты представляют интерес для изучения внутреннего строения и состояния поверхности микроразмерных кристаллов твердого тела.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (РФФИ, проект № 14-03-00038а) за финансовую поддержку.

Список литературы

1. Slichter C.P. Principles of Magnetic Resonance // Springer-Verlag. 1990. P. 242 – 246.
2. Синявский Н.Я., Корнева И.П. Нутационная радиоспектроскопия ядерного квадрупольного резонанса : монография. Калининград, 2009.
3. Marino I.-G. Regularized Inverse Laplace Transform. URL: <http://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/6523-rilt/content/rilt.m> (дата обращения: 17.02.2015).
4. Sinyavsky N., Dolinenkov P., Kupriyanova G. The T₁ and T₂ Relaxation Times Distribution for the ³⁵Cl and ¹⁴N NQR in Micro-composites and in Porous Materials // Applied Magnetic Resonance. 2014. Vol. 45. P. 471 – 482.
5. Синявский Н.Я. Влияние релаксации на двумерные нутационные спектры ЯКР // Изв. вузов. Физика. 1998. № 12. С. 66 – 71.
6. Stoll S., Jeschke G., Willer M., Schweiger A. Nutation-Frequency Correlated EPR Spectroscopy: The PEANUT Experiment // J. Magn. Reson. 1998. Vol. 130. P. 86 – 96.
7. Sinyavsky N., Dolinenkov P., Mačkowiak M. PEANUT experiment in NQR spectroscopy for I = 3/2 // Solid State Nuclear Magnetic Resonance. 2012. Vol. 43 – 44. P. 32 – 35.
8. Sinyavsky N., Ostafin M., Mačkowiak M. Rapid Measurements of Nutation NQR Spectra in Powders Using an RF Pulse Train // Zeitschrift für Naturforschung. 1996. Vol. 51a. P. 363 – 367.
9. Weber M. J. Nuclear quadrupole spin-lattice relaxation in solids // J. Phys. Chem. Solids. 1961. Vol. 17. No. 314. P. 267 – 277.

Об авторах

Николай Яковлевич Синявский – д-р физ.-мат. наук, проф., Балтийский федеральный университет им. И. Канга, Калининград.
E-mail: n_sinyavsky@mail.ru

Галина Сергеевна Куприянова – д-р физ.-мат. наук, проф., Балтийский федеральный университет им. И. Канга, Калининград.
E-mail: galkupr@rambler.ru

Филипп Николаевич Долиненков – асп., Балтийский федеральный университет им. И. Канга, Калининград.
E-mail: dolinenkov@mail.ru

About the authors

Prof. Nikolay Sinyavsky, I. Kant Baltic Federal University, Kaliningrad.
E-mail: n_sinyavsky@mail.ru

Prof. Galina Kupriyanova, I. Kant Baltic Federal University, Kaliningrad.
E-mail: galkupr@rambler.ru

Philipp Dolinenkov, PhD student, I. Kant Baltic Federal University, Kaliningrad.
E-mail: dolinenkov@mail.ru