



Ф. Н. Долиненко, Н. Я. Снявский

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ КРИСТАЛЛИТОВ ПОРОШКА НА ВРЕМЕНА РЕЛАКСАЦИИ ЯКР

Приводятся результаты экспериментального исследования влияния размеров кристаллитов порошка на форму и ширину линий ЯКР ^{35}Cl в хлорате калия, а также на времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации. Установлено, что ширина линий ЯКР при прямом методе детектирования увеличивается, а времена релаксации сокращаются с уменьшением среднего размера кристаллитов, что обусловлено главным образом процессом спин-спиновой диффузии. Для получения распределения времен релаксации применена многоэкспоненциальная инверсия спадов продольной и поперечной компонент ядерной намагниченности.

The experimental study of the influence of the effect size of the crystallites in the powders on the form and the width of the ^{35}Cl NQR lines in the potassium chlorate, as well as the spin-spin and spin-lattice relaxation is described. It is established that the width of the NQR lines in the direct method of detection is increased, and the relaxation times are reduced with a decrease in the average crystallite size, which is due, mainly, due the process of spin-spin diffusion. To obtain the distribution of relaxation times used a multi-exponential inversion of the recessions of the longitudinal and transverse components of the nuclear magnetization.

Ключевые слова: ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР), времена релаксации, размерный эффект, спиновая диффузия.

Key words: nuclear quadrupole resonance (NQR), relaxation times, the size effect, the spin diffusion.

В последнее время большое внимание уделяется исследованиям влияния размерных эффектов на различные физические свойства материалов. Больше всего имеется работ по изучению жидкостей методом ядерного магнитного резонанса в пористых материалах. Изменение свойств веществ зависит от размера и геометрии пор, состояния внутренней поверхности пор, от длины молекулярных цепочек для полимеров и так далее.

Времена релаксации отражают молекулярную динамику, а также в некоторой степени представляют информацию о микроструктуре вещества. Для однородных образцов сигналы ЯКР спадают по одной экспоненте. В этом случае единственное время релаксации можно точно определить с помощью линейной аппроксимации. Для более сложных образцов, молекулярных кристаллов с примесями, микро- и нанопорошков, пористых сред из-за разного межмолекулярного взаимодействия распределение времени релаксации является непрерывным и требуется многоэкспоненциальная инверсия для получения распределения времен релаксации.



В последние годы предложено много алгоритмов и применений инверсии [1–5], эффективность которых, однако, невысока из-за их неустойчивости.

Времена продольной и поперечной релаксации ядер молекул в ограниченной размерами пор жидкости и в мелких частицах уменьшаются по сравнению с соответствующими величинами в объемных образцах. Это характерно для ядерной релаксации воды в биологических клетках, жидкостей в пористых средах и мелких порошкообразных твердых тел. Основная физическая модель процесса во всех этих случаях следующая: вращающаяся намагниченность диффундирует на поверхность, где она распадается за очень короткое время в связи с сильной связью с решеткой (для продольной намагниченности) и градиента внутреннего поля (для поперечной компоненты намагниченности).

Спиновая диффузия — это передача избытка поляризации ядерных спинов в пространстве в направлении выравнивания спиновой температуры. В отличие от обычной диффузии, связанной с переносом массы, при спиновой диффузии распространяется лишь спиновое возбуждение, тогда как сами носители магнитных моментов не перемещаются. Измерение скоростей спиновой диффузии, зависящих от межъядерных дипольных взаимодействий, дает информацию о межъядерных расстояниях в образце, что может быть использовано для изучения неоднородностей.

Известно, что фононный спектр атомов на поверхности кристалла отличается от атомов, заключенных в его объеме, в связи с высокой концентрацией дефектов кристаллической решетки, дислокациями или аморфным характером, вызванным пластической деформацией во время процесса измельчения. Следствием этого является сильная связь поверхностных спинов с решеткой из-за колебаний с увеличением числа степеней свободы.

В работе [6] продольная ядерная магнитная релаксация T_1 порошковых образцов была проанализирована в предположении, что спиновая диффузия в твердых частицах аналогична молекулярной диффузии в жидкостях. Показано, что распад намагниченности для твердых частиц имеет многоэкспоненциальный характер, что релаксационная кривая может быть использована для определения коэффициента спиновой диффузии, поверхностной релаксационности и относительного размера частиц.

В работе [7] методом двойного ядерного квадрупольного резонанса на ядрах ^{14}N , ^2D и ^{23}Na показано сокращение времени спин-решеточной релаксации при уменьшении размеров частиц путем измельчения или другими методами. Косвенный метод детектирования ЯКР не позволил авторам этой работы обнаружить изменение ширины линий при изменении размеров гранул. Авторы предлагают для сокращения времени релаксации образца измельчение порошка, так как включение парамагнитных примесей в различные материалы не всегда возможно, а иногда неэффективно, парамагнитные примеси нарушают чистоту образца и могут изменять структуру материала.

Цель настоящей работы — экспериментальное исследование размерного эффекта в прямом методе ЯКР для порошков, нахождения распределения времен релаксации с использованием процедуры инверсии, выяснение механизмов изменения ширины линии и времен релаксации.



Эксперимент выполнен на спектрометре ЯКР Тесмаг Apollo с программным обеспечением NTNMR. Для измерения времени спин-решеточной релаксации T_1 применялась последовательность $90^\circ - \tau_1 - 90^\circ$ и последовательность инверсии-восстановления $180^\circ - \tau_1 - 90^\circ$. Последовательность Карра – Парселла – Мейбума – Джилла (CPMG) – для измерения времен спин-спиновой релаксации T_2 .

Для измерений использовался химически чистый коммерческий хлорат калия. Размеры порошинок исследуемого вещества уменьшались путем растирания в ступке. Для увеличения размеров поликристаллитов использовалась рекристаллизация из водного раствора. Для решения задачи инверсии и нахождения функций распределения времен релаксации T_1 и T_2 использовались выражения

$$y(\tau_1) = \sum_{j=1}^m x_j \left[1 - 2 \exp\left(-\frac{\tau_1}{T_{1j}}\right) \right], \quad y(\tau_2) = \sum_{j=1}^m x_j \exp\left(-\frac{\tau_2}{T_{2j}}\right)$$

и нелинейная подгонка данных с помощью метода наименьших квадратов (solve nonlinear data-fitting problem by means of least-squares method) с применением процедуры **lsqcurvefit** (в пакете программ MATLAB 7.0.1).

Влияние размеров кристаллитов порошка на форму и ширину линии ЯКР иллюстрирует рисунок 1, где $\langle d \rangle$ – средний размер (диаметр) кристаллита порошка. Ширины гауссовых линий, показанных на рисунке 1, равны 610,4 и 1467,8 Гц для образцов 1 ($\langle d \rangle = 70$ мкм) и 2 ($\langle d \rangle = 7$ мкм) соответственно.

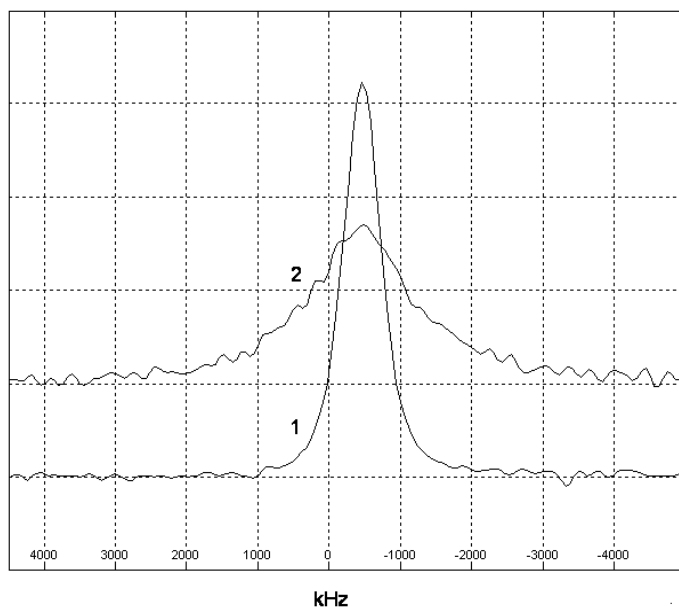


Рис. 1. Уширение линии ЯКР ^{35}Cl в хлорате калия: $\langle d \rangle = 70$ мкм (1) и $\langle d \rangle = 7$ мкм (2), $T = 300$ К



Результаты инверсии преобразования Лапласа путем применения функции **lsqcurvefit** для анализа огибающей сигналов эха в последовательности CPMG приведены на рисунке 2. Хорошо видно, что при уменьшении размеров порошинок поликристаллического образца кривая распределения времен релаксации T_2 смещается в сторону более коротких времен поперечной релаксации ЯКР. Из распределений, показанных на рисунке 2, наиболее вероятные времена спин-спиновой релаксации T_2 для образца 1 ($\langle d \rangle = 70$ мкм) и образца 2 ($\langle d \rangle = 7$ мкм) равны $13,0 \pm 0,1$ и $12,1 \pm 0,1$ мс соответственно.

Результаты ЯКР ^{35}Cl эксперимента по измерению времени релаксации T_1 на поликристаллическом образце KClO_3 на резонансной частоте 28,094 МГц при комнатной температуре получены с помощью последовательности $90^\circ - t_1 - 90^\circ$. Определенные значения времен спин-решеточной релаксации составили $T_1 = 29,56 \pm 0,08$ мс и $T_1 = 23,33 \pm 0,14$ мс для образца 1 ($\langle d \rangle = 70$ мкм) и 2 ($\langle d \rangle = 7$ мкм) соответственно.

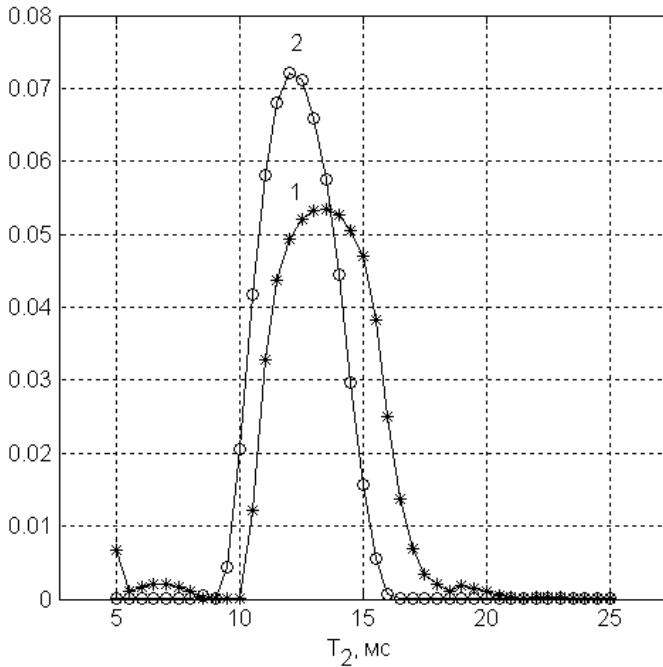


Рис. 2. Распределение времен спин-спиновой релаксации в образцах 1 ($\langle d \rangle = 70$ мкм) и 2 ($\langle d \rangle = 7$ мкм)

Распределения времен спин-решеточной релаксации T_1 , полученные инверсией спада продольной компоненты намагниченности, представлены на рисунке 3.

Из выполненных экспериментов можно сделать вывод, что сокращение релаксации вызвано увеличением отношения количества атомов на поверхности порошинки к количеству в ее объеме. Понятно,



что в отличие от атомов внутри объема, колебания атомов на поверхности порошинки имеют большую амплитуду, особенно вдоль нормали к поверхности.

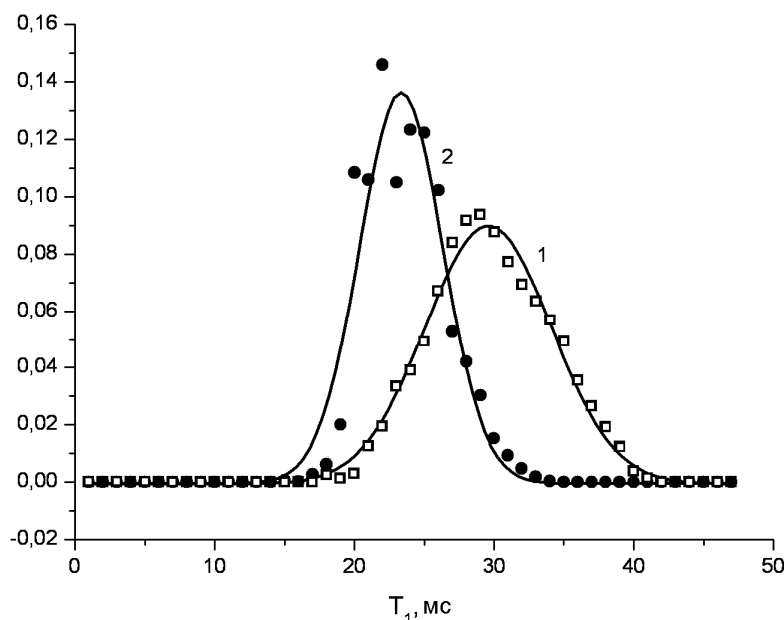


Рис. 3. Распределение времен спин-решеточной релаксации T_1 в хлорате калия для образцов 1 ($\langle d \rangle = 70$ мкм) и 2 ($\langle d \rangle = 7$ мкм)

Чем выше подвижность атомов на поверхности, тем скорее всего короче время релаксации спинов на поверхности. Тем не менее короткие времена релаксации спинов на поверхности не могут быть единственным фактором снижения времени релаксации в порошковых образцах. Даже для очень мелких порошков число атомов на поверхности составляют лишь несколько процентов от числа атомов в объеме. Это значит, что в процессе уменьшения времени релаксации должен участвовать еще один механизм.

Н. Бломберген [8] предположил, что за передачу тепла от основной массы спинов парамагнитным примесям, которые в свою очередь передают тепло решетке, отвечают процессы спин-спиновой диффузии. В нашем случае этот же механизм отвечает за передачу тепла спином на поверхности. А так как время спин-решеточной релаксации спинов на поверхности очень мало, эти спины могут легко передавать полученное от основной массы тепло решетке.

Для аппроксимации процесса спин-решеточной релаксации в порошкообразных образцах с учетом спиновой диффузии можно использовать простую модель, предложенную в работе С. Раббани и Д. Эдмондса [7] и приводящую для восстановления продольной намагниченности к выражению



$$M = M_0 \left\{ 1 - e^{-\frac{t}{T_1}} \left[e^{-\frac{T_1 - T_{1s}}{T_1}} + \frac{6}{\pi^2} \left(1 - e^{-\frac{T_1 - T_{1s}}{T_1}} \right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\frac{n^2 \pi^2 D t}{b^2}} \right] \right\}, \quad (1)$$

где M_0 – равновесная намагниченность; T_{1s} – время спин-решеточной релаксации на поверхности; D – коэффициент спиновой диффузии; b – радиус порошинки. Время, требуемое для переноса намагниченности M с центра сферической порошинки на ее поверхность, составляет порядка b^2/D .

Результат аппроксимации сигнала восстановления продольной намагниченности с помощью формулы (1) при $n = 100$ приведен на рисунке 4. Для рекристаллизованного образца ($\langle d \rangle = 70$ мкм) получаем: $D/b^2 = 5,38 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$, $T_1 = 29,90$ мс, $T_{1s} = 9,88$ мс; для измельченного порошка ($\langle d \rangle = 7$ мкм) имеем: $D/b^2 = 1,23 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $T_1 = 23,32$ мс, $T_{1s} = 1,84$ мс. Это дает коэффициент спиновой диффузии $D = 0,7 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ для крупного порошка и $D = 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ для мелкого, то есть уменьшение размера гранул ведет к увеличению скорости спиновой диффузии. В большинстве работ по спиновой диффузии пользуются следующей

оценкой [9], полученной для кубического кристалла: $D \approx \frac{a^2}{30T_2}$, где a – расстояние между ближайшими ядерными спинами. Так как время поперечной релаксации T_2 сокращается при уменьшении гранул порошка, то отсюда тоже следует увеличение скорости спиновой диффузии.

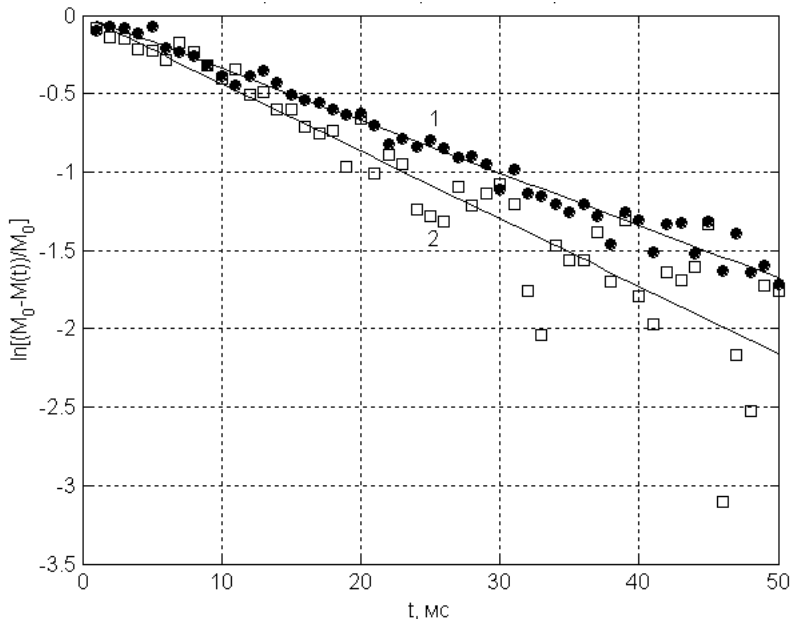


Рис. 4. Аппроксимация восстановления продольной намагниченности функцией (1):
 кривая 1: $\langle d \rangle = 70$ мкм, $D/b^2 = 5,38 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$, $T_1 = 29,90$ мс, $T_{1s} = 9,88$ мс;
 кривая 2: $\langle d \rangle = 7$ мкм, $D/b^2 = 1,23 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $T_1 = 23,32$ мс, $T_{1s} = 1,84$ мс



Отклонения от теоретической модели, описываемой формулой (1): образцы после измельчения не являются ни сферическими порошинками, ни однородными по размеру. Кроме того, модель предполагает, что только поверхность сферы находится при фиксированной температуре, реально же несколько наружных слоев каждого зерна дают очень короткие времена релаксации. Наконец, зерна обладают дислокациями, которые соответствуют дополнительной поверхности, в результате чего реальный средний диаметр зерна получается больше.

Таким образом, в настоящей работе экспериментально исследовано влияние размеров кристаллов порошка на форму и ширину линии ЯКР ^{35}Cl , а также на времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации. Установлено, что ширина линии ЯКР увеличивается, а времена релаксации сокращаются с уменьшением среднего размера кристаллитов, что обусловлено как увеличением относительного числа поверхностных атомов и состоянием поверхности кристаллитов, так и диффузией намагниченности на поверхность гранул. Определены времена спин-решеточной релаксации ЯКР для атомов, находящихся на поверхности и в объеме кристаллита.

Для получения распределения времен релаксации T_1 и T_2 в микрочастицах порошка впервые применена инверсия временных сигналов ЯКР.

Полученные результаты представляют существенный интерес для изучения спин-спиновой диффузии и состояния поверхности микро, наноразмерных кристаллов твердого тела. Кроме того, для исследования заполненных нанопористых матриц, являющихся перспективными композитными материалами для прикладной физики и промышленности благодаря возможности регулировать размеры и взаимное расположение внедренных частиц при использовании различной геометрии пор.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по проектам 11-03-00124а.

Список литературы

1. Hornemann J. A., Codd S. L., Romanenko K. V. et al. T₂–T₂ exchange in biofouled porous media // Diffusion Fundamentals. 2009. Vol. 10. P. 1.1–1.3.
2. Borgia G. C., Brown R. J. S., Fantazzini P. Uniform-Penalty Inversion of Multiexponential Decay Data // Journal of Magnetic Resonance. 2000. Vol. 147. P. 273–285.
3. Song Y. Q., Venkataramanan L, Hurlimann M. D. et al. T₁–T₂ correlation spectra obtained using a fast two-dimensional Laplace inversion // Journal of Magnetic Resonance. 2002. Vol. 154. P. 261–268.
4. Shan-shan Chen, Li Ran, Yu Jie, Wang Hong-zhi et al. Program algorithm research of T₂ spectrum in NMR and MATLAB realization. Image and signal processing, 2nd International Congress on 10.1109/CISP.2009.5303532.
5. Sternin E. Use of inverse theory algorithms in the analysis of biomembrane NMR data // Methods Mol Biol. 2007. Vol. 400. P. 103–125.
6. Rabbani S. R., Mendonc C., Mamania J. B. et al. Analysis of nuclear relaxation in granular systems // Brazilian Journal of Physics. 2006. Vol. 36, N 1A. P. 28–33.



7. *Rabbani S. R., Edmonds D. T.* Nuclear spin-lattice relaxation-time reduction in small particles // *Phys. Rev.* 1994. Vol. 50, N 9. P. 6184–6188.

8. *Bloembergen N.* On the interaction of nuclear spins in a crystalline lattice // *Physica.* 1949. Vol. 15. P. 386–426.

9. *Хуцишвили Г. Р.* Спиновая диффузия // *Успехи физических наук.* 1965. Т. 87, вып. 2. С. 211–254.

Об авторах

Филипп Николаевич Долиненко – асп., Балтийский федеральный университет им. И. Канта.

E-mail: dolinenkov@mail.ru.

Николай Яковлевич Синявский – д-р физ-мат. наук, проф., Балтийский федеральный университет им. И. Канта.

E-mail: n_sinyavsky@mail.ru.

Authors

Philip Dolinenkov – PhD student, I. Kant Baltic Federal University.

E-mail: dolinenkov@mail.ru.

Dr Nikolay Sinyavsky – professor, I. Kant Baltic Federal University.

E-mail: n_sinyavsky@mail.ru.