

Г. С. Курьянова, М. В. Багмет

МЕТОД КРОСС-КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ОКРУЖЕНИЯ ГОСТЕВОГО АТОМА

Обращается внимание на проблему изменения свойств материалов при внедрении примесей в регулярную структуру. Показано, что эта проблема может быть решена путем изучения ЯМР спектра квадрупольного ядра, которое является чувствительным к изменениям электронного состояния, вызванного внедрением гостевого атома. Исследование динамики когерентности и наблюдаемых спиновой системы со спином $3/2$ в присутствии анизотропии химического сдвига показало, что возникают интерференционные эффекты между зависящими от времени квадрупольными взаимодействиями и анизотропией химического сдвига. Эти эффекты приводят к динамическим сдвигам и неодинаковым изменениям ширины линии спутников. Экспериментальное определение величины интерференционных вкладов позволит извлечь данные как о параметрах тензоров, так и о взаимном расположении их главных осей.

In the present paper we focused our attention on problems of property variable of materials by interstitial impurity-induced perturbation of regular structure. This problem may be solve by NMR study of quadrupolar nuclear, that is probe of electronic environment of guest atom embedded in a host lattice. The study of evolution of coherences of quadrupolar nuclear with spin $S=3/2$ in the presence anisotropy chemical shift is shown that interference terms between time dependent quadrupolar interaction and anisotropy chemical shift are induce dynamic shifts of satellites and difference broadening line of its. The extraction of Q-CSA interference terms from NMR experimental data give us not only tensor parameters but the information about a location of tensor principal axes.

Ключевые слова: ядерный магнитный резонанс, многоквантовая когерентность, кросс-корреляция, анизотропия химического сдвига.

Key words: nuclear magnetic resonance, multiqumtum coherences, cross-correlation, anisotropy chemical shift.

Введение

Ядерный магнитный резонанс — один из наиболее эффективных методов исследования динамики и молекулярной структуры. Несмотря на относительно низкую чувствительность по сравнению с оптическими методами, в последние годы удалось достичь значительного прогресса в повышении чувствительности метода, что позволило внести значительный вклад в решение задач в области нанотехнологий. Методами ЯМР ^{13}C были исследованы важные материалы — фуллерены и их производные. Применение техники вращения под магическим углом позволило исследовать структуру одностенных и многостенных нанотрубок, модификация химических свойств которых приводит к варьированию их механических свойств, таких как прочность и эластичность. Огромный потенциал ЯМР заложен в релаксационных методах, дающих возможность изучить подвижность атомов или молекулярных фрагментов, внедренных в канал нанотрубки. Поэтому при решении насущной проблемы — получение наноструктур с заданными свойствами — такие задачи, как релаксационное поведение гостевых атомов, внедренных или в кристаллическую решетку, или внутрь нанотрубки, могут быть решены методами ЯМР [1]. В качестве пробника предлагается использовать квадрупольные ядра, которые являются не только наиболее распространенными ядрами, но и наиболее чувствительными к малым изменениям градиента электрического поля. Кроме того, изменение свойств симметрии при внедрении гостевого атома может быть описано введением тензора анизотропии [2]. В этой работе мы сообщаем о новых эффектах, которые возникают при наличии анизотропного окружения квадрупольного ядра и могут быть детектированы в ходе изучения динамики много квантовой когерентности, возникающей из-за коррелированных процессов релаксации в присутствии анизотропного окружения квадрупольного атома.

Основное уравнение для описания динамики наблюдаемых когерентностей квадрупольного ядра

Будем предполагать, что квадрупольное ядро в магнитном поле B_0 испытывает три типа взаимодействий: зеемановское взаимодействие квадрупольного ядра со статическим магнитным

полем (изотропная часть) \hat{H}_3 , электрическое квадрупольное взаимодействие \hat{H}_Q . Отдельно выделим взаимодействие, связанное с анизотропным окружением квадрупольного ядра (с анизотропией химического сдвига), возникающее за счет изменения химического окружения квадрупольного ядра $\hat{H}_{CSA} = -\gamma \hat{I}_k \sigma_k \bar{B}_0$. Здесь \hat{I}_k – оператор углового момента k -го квадрупольного ядра, σ_k – тензор анизотропии химического сдвига. Гамильтониан квадрупольного ядра, помещенного в магнитное поле, имеет вид: $\hat{H}_0 = \hat{H}_3 + \hat{H}_Q + \hat{H}_{CSA}$. Будем предполагать, что зеемановское взаимодействие значительно превышает взаимодействия, связанные с анизотропией химического сдвига и квадрупольное. Времязависимая часть гамильтониана квадрупольного взаимодействия и анизотропии химического сдвига будет определять релаксацию квадрупольного ядра. Кроме того, будет учитывать интерференционные эффекты, возникающие за счет корреляции двух взаимодействий: квадрупольного и анизотропии химического сдвига. В ряде случаев необходимо учесть эффекты, связанные с влиянием локализованных магнитных моментов окружающих ионов на состояние квадрупольного ядра. Этот тип взаимодействий при определенных условиях можно учесть введением зависящего от времени гамильтониана диполь-дипольного взаимодействия. Однако, введя средний магнитный момент нескомпенсированного электрона, индуцированный магнитным полем, равный $\langle \mu \rangle = \chi \cdot \bar{H}_0$, здесь χ – тензор восприимчивости, гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия локализованных магнитных моментов окружающих ионов с магнитным моментом квадрупольного ядра может быть приведен к виду $\hat{H}_{CSA} = -\gamma \hat{I}_k \sigma_k \bar{B}_0$. При этом компоненты тензора анизотропии σ_k будут зависеть от расстояния между магнитными моментами квадрупольного ядра и окружающих ионов. Для описания динамики когерентностей квадрупольного ядра будем использовать операторный подход, развитый в работах [3; 4]. Представим релаксационный гамильтониан в терминах неприводимых сферических тензорных операторов в виде [5]

$$\hat{H}^\mu(t) = \sum_q (-1)^q F_{k,q}^\mu(t) T_{k,-q}^\mu. \quad (1)$$

Здесь $F_{k,q}^\mu(t)$ – функции пространственных координат, выраженные через Вигнеровские матрицы вращения $D_{q,q}^\mu(\Omega)$, $T_{k,-q}^\mu$ – операторы, действующие только на спиновую систему. Индекс μ в выражении (1) означает суммирование по всем типам взаимодействий (Q и CSA). Явный вид этих операторов для рассматриваемых типов взаимодействий можно найти в работе [5]. Основное уравнение, описывающее динамику наблюдаемой когерентности, заданной оператором \hat{Q} , и учитывающее релаксационные процессы, во втором порядке теории возмущения при использовании марковского приближения имеет вид [4]

$$\begin{aligned} \frac{d \langle \hat{Q} \rangle}{dt} = & -\frac{i}{\hbar} Sp\{[\hat{Q}, H_0] \sigma\} + \\ & + \sum_{\mu, \mu', q, p} \left\{ \frac{i}{\hbar^2} (-1)^q Sp(K^{\mu\mu'}(\omega_q^{p\mu'}) [[\hat{Q}, T_{-q}^{p\mu}] T_q^{p\mu'}] (\sigma - \sigma_{eq})) - \right. \\ & \left. - \frac{1}{\hbar^2} (-1)^q Sp(J^{\mu\mu'}(\omega_q^{p\mu'}) [[\hat{Q}, T_{-q}^{p\mu}] T_q^{p\mu'}] (\sigma - \sigma_{eq})) \right\}. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь $J^{\mu\mu'}(\omega_q^{p\mu})$, $K^{\mu\mu'}(\omega_q^{p\mu})$ – действительная и мнимая части функции спектральной плотности для μ и μ' типа взаимодействий на частоте $\omega_q^{p\mu}$, σ – оператор приведенной матрицы плотности, σ_{eq} – приведенная матрица плотности в равновесном состоянии, H_0 – стационарный гамильтониан. Уравнение (2) является базовым для получения замкнутой системы уравнений, описывающих динамику минимального набора когерентностей, вовлекающихся в процессе релаксации. Следует отметить, что когерентности могут быть заданы различным базовым набором: декартовыми операторами углового момента, сферическими тензорными операторами или операторами фиктивного спина. Наиболее традиционный подход основывается на наборе декартовых операторов углового момента и их произведений \hat{S}_\pm , $\hat{S}_\pm \hat{S}_z^n$. Так из (2) было получено уравнение для наблюдаемой, заданной одноквантовой когерентностью \hat{S}_\pm в виде

$$\begin{aligned}
-\frac{d \langle S_{\pm} \rangle}{dt} = & \langle S_{\pm} \rangle \left(\frac{3}{2} J^Q(0) + \frac{1}{2} (4S^2 - 3) J^Q(\omega) + (2S^2 - 3) J^Q(2\omega) + \right. \\
& \left. + \frac{2}{3} J^{CSA}(0) + \frac{1}{2} J^{CSA}(\omega) \pm 2J^{Q-CSA}(0) \pm J^{Q-CSA}(\omega) \right) + \\
& \langle S_{\pm} S_Z \rangle (\pm 6J^Q(0) \mp 6J^Q(2\omega) + 4J^{Q-CSA}(0) + 2J^{Q-CSA}(\omega)) + \\
& \langle S_{\pm} S_Z^2 \rangle (6J^Q(0) - 6J^Q(2\omega)).
\end{aligned}$$

Из уравнения видно, что в процессе эволюции одноквантовой когерентности генерируются когерентности типа $\hat{S}_{\pm} \hat{S}_Z$ и $\hat{S}_{\pm} \hat{S}_Z^2$, для которых так же необходимо получить уравнения типа (1). Основная трудность в выводе уравнений для многоквантовых когерентностей заключается в вычислении коммутаторов типа $[[S_Z^n, S_{\pm}] S_{\mp}]$. Опираясь на основные коммутационные соотношения [5–7], получили следующее полезное выражение для вычисления коммутатора:

$$\begin{aligned}
[[S_Z^n, S_{\pm}] S_{\mp}] = & 2\{-S_Z^{n+2} + S(S+1)S_Z^n + \\
& + \sum_{k=0}^n \{(-S(S+1) \binom{n}{2k} + \binom{n}{2k+1}) S_Z^{n-2k} + \binom{n}{2k} S_Z^{n+2-2k}\}.
\end{aligned}$$

Динамика наблюдаемых с учетом кросс-корреляционной релаксации для спина 3/2

В качестве примера рассмотрим динамику набора когерентностей, возбуждаемых в ходе поперечной релаксации наиболее распространенного ядра со спином $S=3/2$. В присутствии стационарных квадрупольных взаимодействий спектр ядра со спином 3/2 может быть рассчитан с использованием операторного формализма. Эволюция операторов S_X и S_Y под действием стационарной части квадрупольного гамильтониана $H_Q = \Omega_Q(S_0^2 - S^2/3)$ может быть найдена с применением формулы Бейкера – Хаусдорфа или же метода, изложенного в книге [6].

Расчет эволюции операторов S_X и S_Y под действием квадрупольных взаимодействий приводит к следующему результату:

$$\begin{aligned}
S_Y \xrightarrow{H_Q} & \frac{3}{4} S_Y - S_Y S_Z^2 + i S_X S_Z + \cos(2\Omega_Q t) \left(\frac{1}{4} S_Y + S_Y S_Z^2 - i S_X S_Z \right) - \\
& - i \sin(2\Omega_Q t) \left(\frac{1}{2} S_Y - i S_X S_Z \right), \\
S_X \xrightarrow{H_Q} & \frac{3}{2} S_X - S_X S_Z^2 - i S_Y S_Z + \cos(2\Omega_Q t) \left(\frac{1}{4} S_X + S_X S_Z^2 + i S_Y S_Z \right) - \\
& - i \sin(2\Omega_Q t) \left(\frac{1}{2} S_X + i S_Y S_Z \right).
\end{aligned} \tag{3}$$

Операторное представление каждой компоненты спектра в присутствии стационарных квадрупольных взаимодействий можно найти, рассчитав последовательно эволюцию после воздействия 90 импульса, квадрупольных взаимодействий и зеемановского взаимодействия. Вычисления по схеме $S_X \xrightarrow{90_Y} \xrightarrow{H_Q} \xrightarrow{\omega S_Z}$ дают следующий результат:

$$\begin{aligned}
& S_+ \left(\frac{3}{8} - \frac{1}{2} S_Z - \frac{1}{2} S_Z^2 \right) e^{-i\omega t} + S_- \left(\frac{3}{8} + \frac{1}{2} S_Z - \frac{1}{2} S_Z^2 \right) e^{i\omega t} + \\
& + S_+ \left(-\frac{1}{16} + \frac{1}{4} S_Z^2 \right) e^{-i(\omega-2\Omega_Q)t} + S_- \left(\frac{3}{16} - \frac{1}{2} S_Z + \frac{1}{4} S_Z^2 \right) e^{i(\omega-2\Omega_Q)t} + \\
& + S_- \left(-\frac{1}{16} + \frac{1}{4} S_Z^2 \right) e^{-i(\omega+2\Omega_Q)t} + S_+ \left(\frac{3}{16} + \frac{1}{2} S_Z + \frac{1}{4} S_Z^2 \right) e^{-i(\omega+2\Omega_Q)t}
\end{aligned} \tag{4}$$

Таким образом, спектр ядра со спином 3/2 представляет собой триплет одной центральной компоненты на частоте ω и двух сателлитов $\omega \pm 2\Omega_Q$. Комбинируя релаксационные уравнения (1) для каждого из декартовых операторов (3), получим уравнения для компонент спектра $E^{(0)}$

$$-\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \langle E^{(0)} \rangle \\ \langle E^{(+)} \rangle \\ \langle E^{(-)} \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q_0 + i\delta\omega_0 & q_{01} & q_{0-1} \\ q_{01} & q_+ + i\delta\omega_+ & q_{1-1} \\ q_{0-1} & q_{1-1} & q_- + i\delta\omega_- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle \tilde{E}^{(0)} \rangle \\ \langle \tilde{E}^{(+)} \rangle \\ \langle \tilde{E}^{(-)} \rangle \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Здесь использованы следующие обозначения: $\tilde{E}^{(i)} = E^{(i)} - E_{eq}^{(i)}$.

Мнимая часть диагональных элементов — это динамические сдвиги, вызванные времязависящей частью квадрупольных взаимодействий, анизотропией химического сдвига и кросс-корреляционными эффектами. Сдвиг центральной компоненты равен:

$$\delta\omega_0 = 6L^Q(2\omega) - 6L^Q(\omega) + L^{CSA}(\omega)/2.$$

Сдвиг линии на частоте $\omega + 2\Omega_Q$:

$$\delta\omega_+ = 6L^Q(\omega) + 6L^{Q-CSA}(\omega) + L^{CSA}(\omega)/2. \quad (6)$$

Сдвиг линии на частоте $\omega - 2\Omega_Q$:

$$\delta\omega_- = 6L^Q(\omega) - 6L^{Q-CSA}(\omega) + L^{CSA}(\omega)/2.$$

Действительная часть диагональных элементов релаксационной матрицы определяет времена поперечной релаксации и ширину спектральных линий. Расчеты приводят к следующим выражениям:

$$\begin{aligned} q_0 &= 6J^Q(2\omega) + 6J^Q(\omega) + \frac{2}{3}J^{CSA}(0) + \frac{7}{2}J^{CSA}(\omega), \\ q_+ &= 6J^Q(2\omega) + 6J^Q(\omega) + 6J^Q(0) + \frac{2}{3}J^{CSA}(0) + \frac{5}{2}J^{CSA}(\omega) + \\ &\quad + 4J^{Q-CSA}(0) + 6J^{Q-CSA}(\omega), \\ q_- &= 6J^Q(2\omega) + 6J^Q(\omega) + 6J^Q(0) + \frac{2}{3}J^{CSA}(0) + \\ &\quad + \frac{5}{2}J^{CSA}(\omega) - 4J^{Q-CSA}(0) - 6J^{Q-CSA}(\omega). \end{aligned} \quad (7)$$

Недиагональные элементы матрицы определяют времена кросс-релаксации между компонентами и имеют вид

$$\begin{aligned} q_{01} &= -\sqrt{3}(2J^{Q-CSA}(\omega) + J^{CSA}(\omega)), \\ q_{0-1} &= \sqrt{3}(2J^{Q-CSA}(\omega) - J^{CSA}(\omega)), \quad q_{1-1} = -6J^Q(2\omega). \end{aligned} \quad (8)$$

Как видно из полученных соотношений, анизотропия химического сдвига хоть и дает вклад в динамический сдвиг, но этот сдвиг одинаков для всех линий и не меняет относительных сдвигов линий, в то время как квадрупольные взаимодействия вызывают асимметрию в спектре из-за различного вклада в частотный сдвиг в центральную и крайние компоненты. Следует отметить, что величина сдвига, вызванного времязависящей частью квадрупольных взаимодействий, совпадает с величиной сдвига, полученного ранее во втором порядке теории возмущения [8]. Кросс-корреляционные эффекты не влияют на динамический сдвиг центральной компоненты, но вносят вклады с противоположными знаками в крайние компоненты, что вызывает асимметрию сателлитов спектра. Кроме того, из (7) следует, что кросс-корреляционные взаимодействия дают различные вклады в ширину линии. Это приводит к тому, что ширина линии одной из компоненты уменьшится, в то время как другая будет испытывать уширение. Анализ и моделирование формы линии на основе релаксационной матрицы позволит извлечь данные о величине кросс-корреляционного вклада Q-CSA и оценить параметры тензора анизотропии.

Следует отметить, что динамика когерентности квадрупольного ядра со спином 3/2 в присутствии релаксации уже изучалась ранее с использованием операторов фиктивного спина, которые были выбраны в качестве наблюдаемых операторов [9]. Используя связь операторов фиктивного спина с декартовыми операторами, были получены релаксационные уравнения в представлении операторов фиктивного спина. Релаксационная матрица, составленная из коэффициентов релаксационного уравнения для операторов фиктивного спина, совпала с полученной матрицей из (5), если пренебречь влиянием анизотропии химического сдвига, а

выражения для времен поперечной релаксации согласуются с [9]. В отличие от предыдущего исследования [9], релаксационные уравнения (5) позволяют исследовать релаксацию ядра со спином $S=3/2$ в присутствии анизотропии химического сдвига и кросс-корреляции между анизотропией химического сдвига и квадрупольными взаимодействиями. Сложность анализа поперечной релаксации и ширины линий спектра квадрупольного ядра $S=3/2$ на предмет присутствия кросс-корреляционного вклада заключается в том, что асимметрия спектра может быть обусловлена не только кросс-корреляционными вкладами, но и динамическим сдвигом, вызванным автокорреляционным вкладом квадрупольных взаимодействий.

Заключение

Изучение динамики когерентностей квадрупольной спиновой системы и соответствующих им наблюдаемых показало, что в присутствии факторов, приводящих к анизотропии химического сдвига квадрупольного ядра, возникают эффекты, вызванные кросс-корреляцией квадрупольного взаимодействия и анизотропии химического сдвига. Своеобразие этих эффектов заключается в том, что коррелированная релаксация квадрупольного ядра приводит к возникновению многоквантовых когерентностей, которые в процессе эволюции дают вклад в наблюдаемую поперечную намагниченность. Это проявляется в том, что возникают дополнительный частотный сдвиг компонент спектра, зависящий от знака функции спектральной плотности, и вызывает различное изменение в ширине линии спутников, спектр ЯМР квадрупольного ядра при этом становится асимметричным. Необходимо отметить, что кросс-корреляционная функция, вызывающая изменения в спектре, зависит не только от параметров тензоров квадрупольного взаимодействия и анизотропии химического сдвига, но и от углов между главными осями этих тензоров. Поэтому извлечение данных о кросс-корреляционном вкладе позволит прояснить ситуацию и о взаимном расположении главных осей этих тензоров.

Список литературы

1. Bac G., Bernier P., Latil S. et al. // *Curr. Appl. Phys.* 2001. V. 1. P. 149.
2. Maniwa Y., Sato M., Kume K. et al. // *Carbon.* 1996. V. 34. P.1287.
3. Hubbard P. S. // *Phys. Rev.* 1969. V. 180. P. 319.
4. Kupriyanova G. S. // *Appl. Magn. Res.* 2000. V. 19. P. 161.
5. Kupriyanova G. S. // *Ibid.* 2004. V. 26. P. 283.
6. Эрст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А. ЯМР в одном и двух измерениях. М., 1990.
7. Kupriyanova G. S. The evolution of multipole-quantum coherence in spin system containing quadrupolar nuclei in the presence of cross-correlation // AMPERE IX NMR SCHOOL. Zakopane. Poland. June 4–9. 2001. P. 79.
8. Abragam A. *Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford. 1991.
9. Petit D., Korb J. P. Fictitious spin-1/2 operators and multitransition nuclear relaxation in solid: General theory // *Phys. Rev.* 1988. V. 37. P. 5761.

Об авторах

Г. С. Куприянова — д-р физ.-мат. наук, проф., РГУ им. И. Канта.
М. В. Багмет — асп., РГУ им. И. Канта.

Authors

G. S. Kupriyanova — Prof., IKSUR.
M. Bagmet — PhD student, IKSUR.