



XII Ogólnopolska Konferencja
KRYSTAŁY MOLEKULARNE 2000



Wydział Fizyki i Techniki Jądrowej AGH
KRAKÓW

20–23 września 2000 r.

ECHA DIPOLOWE W KWADRUPOLOWYM REZONANSIE JĄDROWYM CIAŁ STAŁYCH

N.A. Sergeev^a, A.M. Panich^b, Ju.G. Krieger^c

^a*Institute of Physics, University of Szczecin, 70-451 Szczecin, Poland*

^b*Department of Physics, Ben-Gurion University of the Negev,
P.O.Box 653, Beer Sheva 84 84105, Israel*

^c*Institute of Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk 630090, Russia*

1. Wstęp

Zjawisko echa w spektroskopii kwadrupolowego rezonansu jądrowego (NQR) znajduje szerokie zastosowania w badaniach struktury i dynamiki molekularnych kryształów [1,2]. W 1977 roku J.C. Pratt wykazał [3], że w NQR nie tylko niejednorodne oddziaływania kwadrupolowe jąder powodują formowanie sygnałów echa. Jednorodne oddziaływania dipolowe między momentami magnetycznymi jąder mogą również formować sygnał echa (echo dipolowe), który jest podobny do sygnału solid echa w NMR [4]. W przypadku NMR sygnał solid echa ulega znacznym zmianom pod wpływem cieplnego ruchu jąder [4,5]. Celem niniejszej pracy jest badanie wpływu termicznych ruchów jąder na sygnały echa dipolowego w NQR.

2. Doświadczalne dane

Wyniki badań czasu relaksacji spin-sieć T_1 jąder ^{35}Cl w związku $[2.95(\text{NH}_2)_2\text{CS}] \cdot \text{C}_2\text{Cl}_6$ przedstawione są na rys.1 [6]. Temperaturowa zależność czasu relaksacji dobrze opisuje wzór [2]

$$T_1^{-1} (\text{ms}^{-1}) = 1.15 \cdot 10^{-5} T^{1.72} + \frac{4}{3} \cdot \tau_c^{-1}, \quad (1)$$

gdzie czas korelacji τ_c jest równy

$$\tau_c = (10^{-14} \text{ s}) \cdot \exp(18.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT). \quad (2)$$

Czas korelacji określa reorientacji grup CCl_3 wokół osi symetrii [2,6].

Wyniki badań czasu relaksacji spin-spin T_2 jąder ^{35}Cl w $[2.95(\text{NH}_2)_2\text{CS}] \cdot \text{C}_2\text{Cl}_6$ przedstawione są na rys.2 [6]. Z rys.2 wynika, że przy $T < 50\text{K}$ czas relaksacji sygnału echa nie zależy od temperatury i wynosi $\approx 1.4\text{ms}$. Zwiększenie temperatury próbki powoduje, że czas zaniku sygnału echa zmniejsza się i przy $T \approx 90\text{K}$ sygnał echa nie obserwuje się [7].

3. Teoretyczne dane

Stosując formalizm macierzy gęstości i zakładając, że ruch cieplny jąder możemy rozważać jako proces Markowski z jednym czasem korelacji τ_c , otrzymaliśmy następujący wzór na amplitudę sygnału echa Hahna ($90^\circ - \tau - 180^\circ - t$)

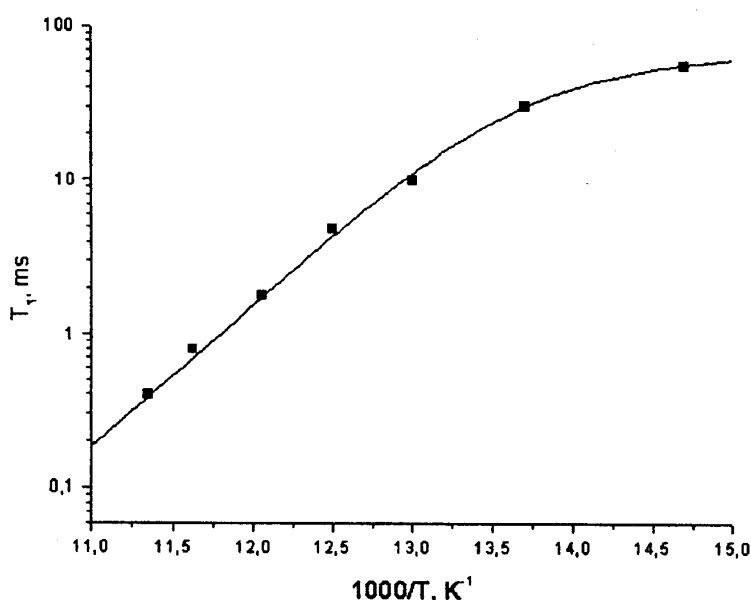
$$V(t = 2\tau, \tau_c) \approx \beta \cdot \exp\left(-\frac{2\tau}{T_{2d}}\right), \quad (3)$$

gdzie $\beta = \omega_Q/kT$ i

$$T_{2d}^{-1} = \Delta M_2 \frac{\tau_c^2}{\tau} \left[-\frac{3}{2} + \frac{\tau}{\tau_c} - \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{2\tau}{\tau_c}\right) + 2 \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_c}\right) \right]. \quad (4)$$

Wielkość τ we wzorach (3) i (4) jest odstępem czasowym między dwoma kolejnymi impulsami. $\Delta M_2 = M_2 - \overline{M_2}$, $\overline{M_2}$ jest drugi moment widma NQR przy $\tau_c^{-1} \gg M_2$ i M_2 jest drugi moment widma NQR „sztywnej” sieci krystalicznej $\tau_c^{-1} \ll M_2$.

Należy zauważyć, że wzory (3) i (4) są bardzo dobrze znane w spektroskopii NMR [4,5] i EPR [7].



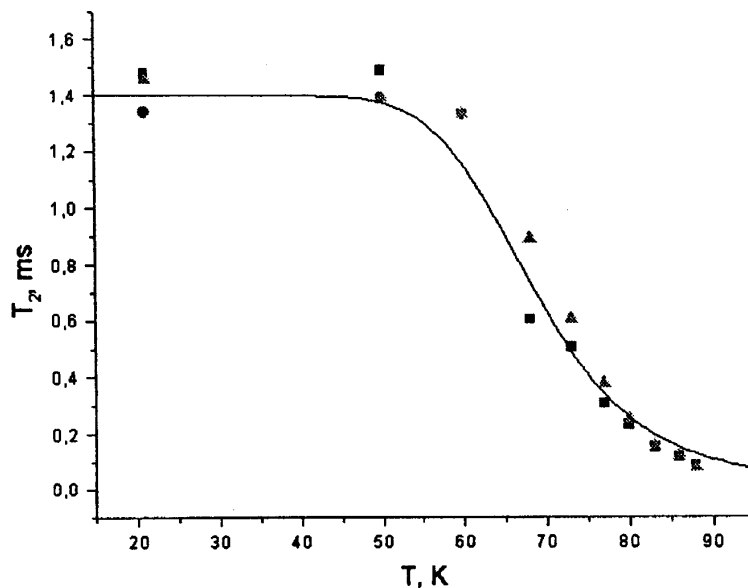
Rys.1. Zależność temperaturowa czasu relaksacji T_1 jąder ^{35}Cl w $[2.95(\text{NH}_2)_2\text{CS}] \cdot \text{C}_2\text{Cl}_6$. Punkty przedstawiają wyniki doświadczalne [6], a krzywą obliczono wg wzoru (1).

Z czasu korelacji, określonego wzorem (2), wynika, że w badanym zakresie temperatur $\tau/\tau_c > 1$. W tym przypadku ze wzoru (4) wynika, że

$$T_{2d}^{-1} = \frac{\Delta M_2}{3\tau_c} \cdot \tau^2 = \left(\frac{\Delta M_2}{12\tau_c}\right)^{1/3}. \quad (5)$$

Biorąc pod uwagę, że relaksacja sygnału echa może być spowodowana również oddziaływaniami innymi (kwadrupolowymi, albo z domieszkami paramagnetycznymi), korzystaliśmy, przy dopasowaniu doświadczalnych danych przedstawionych na rys.2, następującym wzorem:

$$T_2^{-1} = T_{2X}^{-1} + \left(\frac{\Delta M_2}{12\tau_c}\right)^{1/3}. \quad (6)$$



Rys. 2. Zależność temperaturowa czasu relaksacji T_2 jąder ^{35}Cl w $[2.95(\text{NH}_2)_2\text{CS}] \cdot \text{C}_2\text{Cl}_6$. Punkty przedstawiają wyniki doświadczalne [6], a krzywą obliczono wg wzoru (6).

Z dopasowania doświadczalnych danych wzorem (6) i wzorem (2) otrzymaliśmy, że $T_{2X} = 1.4 \text{ ms}$ i $\sqrt{\Delta M_2} = 8 \text{ kHz}$.

Literatura

- [1] T.P. Das, E.L. Hahn, Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy, Solid State Physics, Suppl. 1, Academic Press, Inc., New York-London 1958.
- [2] M. Maćkowiak, Spektroskopia NQR – rozwój i zastosowania, Postępy Fizyki Molekularnej, 1 (1984) 17.
- [3] J.C. Pratt, Nuclear quadrupole resonance in the interaction representation, Molecular Physics, 34 (1977) 539.
- [4] N.A. Sergeev, D.S. Ryabushkin, Yu.N. Moskvich, Solid echoes in slow motion region. Physical Letters, 104A (1984) 97.
- [5] P. Bilski, N.A. Sergeev, J. Wąsicki, Solid-echo in solids with molecular motion: Effects of nonzero pulse widths, Applied Magnetic Resonance, 18 (2000) 115.
- [6] A.M. Panich, A.R. Semenov, G.N. Chekhova, Ju.H. Krieger, S.D. Goren, ^{35}Cl NQR study of incommensurate state in thiourea-hexachloroethane inclusion compound, Solid State Communications, 110 (1999) 363.
- [7] K.M. Salikhov, A.G. Semenov, Yu.D. Tsvetkov, Electron Spin Echo and its Application, Novosibirsk, Nauka, 1972.