А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р
С И Б И Р С К О Е О Т Д Е Л Е Н И Е
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Л.В.КИРЕНСКОГО

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

(отдельный оттиск)

Красноярск
1974

ОРИЕНТАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВТОРОГО МОМЕНТА СПЕКТРОВ ЯМР ДЛЯ КРИСТАЛЛОВ С ВНУТРЕННЕЙ ПОДВИЖНОСТЬЮ

Н.А.Сергеев, О.В.Фалалеев

В работах [1,2] изучались общие свойства ориентационной зависимости второго момента спектров ЯМР. Так же, как и в работах предыдущих авторов [3-5], рассмотрение ограничивалось кристаллическими решетками, в которых магнитные ядра полагались неподвижными, т.е. "жесткими" решетками. Известно, однако, что экспериментально наблюдаемые значения второго момента допускают простую физическую интерпретацию и в случае "динамических" решеток, когда магнитные ядра находятся в движении, характеристическая частота которого намного превышает полуширину линии поглощения ЯМР, соответствующую жесткой решетке [6,7]. Это обстоятельство позволяет извлекать полезную информацию о механизмах подвижности магнитных ядер в кристаллах (вследствие молекулярных колебаний, реориентации, диффузии и т.д.) и требует рассмотрения общих свойств ориентационной зависимости второго момента при наличии подвижности магнитных ядер в кристалле. Такое рассмотрение удобно проводить по аналогии с работой [1], используя свойства тензора диполь-дипольного взаимодействия магнитных моментов. Для простоты ограничимся случаем, когда магнитные ядра представлены одним сортом.

Хорошо известно, что для расчета наблюдаемых спектров ЯМР необходимо учитывать только секулярную часть гамильтониана диполь-дипольного взаимодействия ($\mathcal{H}^{\circ}_{g\text{-}g}$), которая может быть записана в следующем виде (напомним, что магнитное поле $\vec{H}$ выбирается направленным вдоль оси Z):

для неподвижных магнитных ядер –

$$\mathcal{H}^{\circ}_{g\text{-}g}=(\gamma\hbar)^2\sum_{i<j}^{N}D^{ij}_{zz}(3I^i_zI^j_z-\vec{I}^i\vec{I}^j); \qquad (I)$$

для ядер с достаточно высокой частотой движения –

$$\overline{\mathcal{H}}^{\circ}_{g\text{-}g}=(\gamma\hbar)^2\sum_{i<j}^{N}\overline{D}^{ij}_{zz}(3I^i_zI^j_z-\vec{I}^i\vec{I}^j). \qquad (2)$$

В выражениях (I-2) через D^{ij}_{zz} обозначены ZZ – компоненты тензоров

$$D^{ij}_{kl}=(R^{ij})^{-3}(\delta_{kl}-3r^{ij}_k r^{ij}_l), \quad (k,l=x,y,z) \qquad (3)$$

описывающих взаимодействие ядер i и j, взаимное расположение которых задано вектором $\vec{R}^{ij}$ с направляющими косинусами $r^{ij}_x, r^{ij}_y, r^{ij}_z$ [8,9] . Чертой сверху обозначены компоненты тензора D^{ij}_{kl}, усредненные по траекториям относительного движения ядер i и j, а также величины, относящиеся к динамическим решеткам. Остальные обозначения являются общепринятыми. Как видно, с формальной точки зрения, выражение (I) можно считать частным случаем выражения (2). Вследствие этого формулу для второго момента жесткой решетки S удобно рассматривать как частный случай формулы

$$\overline{S}=\frac{-1}{Sp(I^2_x)}Sp\{[\overline{\mathcal{H}}^{\circ}_{g\text{-}g},I_x]^2\}=\frac{W}{N}\sum_{i<j}^{N}(\overline{D}^{ij}_{zz})^2, \qquad (4)$$

где $W=3/4(\gamma\hbar)^2I(I+1)$.

Следуя работам [I,9] , выражение (4) легко преобразовать таким образом, чтобы оно описывало ориентационную зависимость второго момента в системе координат xyz , связанной с кристаллической решеткой. Для этого воспользуемся формулой преобразования тензора второго ранга

$$\bar{D}^{ij}_{zz} = h_k \bar{D}^{ij}_{kl} h_l\ , \tag{5}$$

в которой, как и в последующих выражениях, знак суммирования по нижним координатным индексам, принимающим значения x, y, z , опускается, если они встречаются четное число раз; h_x, h_y, h_z – направляющие косинусы вектора $\vec{H}$. В результате получим:

$$\bar{S}(h_x, h_y, h_z) = \bar{S}_{klmn} h_k h_l h_m h_n\ , \tag{6}$$

где

$$\bar{S}_{klmn} = \frac{W}{N} \sum_{i<j}^{N} \bar{D}^{ij}_{kl} \bar{D}^{ij}_{mn}\ . \tag{7}$$

Для жесткой решетки, используя определение (3), можно несколько конкретизировать формулу (6) и прийти к выражению, предложенному в работе [I] :

$$S(h_x h_y h_z) = S_{klmn}(9 h_k h_l h_m h_n - 6 h_k h_l \delta_{mn} + \delta_{kl} \delta_{mn}), \tag{8}$$

где

$$S_{klmn} = \frac{W}{N} \sum_{i<j}^{N} (R^{ij})^{-6} r^{ij}_k r^{ij}_l r^{ij}_m r^{ij}_n\ . \tag{9}$$

Тензор четвертого ранга $\bar{S}_{klmn}$, в отличие от S_{klmn}, не является симметричным по отношению к перестановкам любых индексов, поэтому число его различных компонент равно не 15, а 21. Тем не менее, количество линейно независимых параметров в формуле (6) по-прежнему ~~остается~~ ~~равным~~ 15 в соответствии с числом различных функций $h_k h_l h_m h_n$. Отсюда следует, что формулы (6) и (8) являются эквивалентными, и даже для динамических решеток формально можно использовать формулу(8), в которой, однако, параметры S_{klmn} не определяются выражениями (9); они выражаются через величины $\bar{S}_{klmn}$ линейными соотношениями, выписанными в приложении. Очевидно, что для жесткой решетки формулы этого приложения обращаются в (9).

Таким образом, общие свойства ориентационной зависимости второго момента оказываются одинаковыми как для жестких, так и для динамических решеток. Следовательно, необходимо соблюдать осторожность при анализе структурной информации, заключенной в параметрах ориентационной зависимости второго момента,- если решетка с подвижными ядрами будет воспринята как жесткая, то в результате "минимизации" [5,10] можно получить "координаты ядер", не имеющие физического смысла.

Важным следствием эквивалентности формул (6) и (9) является возможность использования экспериментальных методик определения параметров ориентационной зависимости второго момента, разработанных для жестких решеток [2], при исследовании кристаллов с внутренней подвижностью.

В заключение, получим общее выражение, определяющее второй момент поликристаллического образца (порошка). Для жестких решеток усреднение второго момента по всем ориентациям вектора магнитного поля проводится элементарно и формула

$$S_{\text{пор}} = \frac{W}{N} \sum_{i<j}^{N} \left(R^{ij} \right)^{-6} \qquad (10)$$

находит очень широкое применение в практике ЯМР. Что же касается динамических решеток, то в настоящее время, вследствие отсутствия общего выражения для $\overline{S}(h_x, h_y, h_z)$, вычисления $\overline{S}_{\text{пор}}$ вынужденно проводятся в два этапа: усреднение формулы Ван-Флека по движению ядер и дальнейшее усреднение по ориентациям $\overline{H}$. Проведенное рассмотрение позволяет легко осуществить усреднение по ориентациям магнитного поля независимо от деталей конкретной структуры вещества:

$$\overline{S}_{\text{пор.}} = \frac{1}{4\pi} \overline{S}_{klmn} \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} h_k h_l h_m h_n \sin\theta \, d\theta \, d\varphi =$$
$$= \frac{1}{5}\overline{S}_{xxxx} + \frac{1}{5}\overline{S}_{yyyy} + \frac{1}{5}\overline{S}_{zzzz} + \frac{2}{15}\overline{S}_{xxyy} + \frac{2}{15}\overline{S}_{yyzz} +$$
$$+ \frac{2}{15}\overline{S}_{zzxx} + \frac{4}{15}\overline{S}_{xyxy} + \frac{4}{15}\overline{S}_{yzyz} + \frac{4}{15}\overline{S}_{zxzx} . \qquad (11)$$

Используя то обстоятельство, что шпур тензора $\overline{D}^{ij}_{kl}$ равен нулю, выражение (II) можно свести к более компактной формуле:

$$\overline{S}_{пор.} = \frac{4}{15}\left[\overline{S}_{xyxy} + \overline{S}_{yzyz} + \overline{S}_{zxzx} - \overline{S}_{xxyy} - \overline{S}_{yyzz} - \overline{S}_{zzxx}\right]. \qquad (12)$$

В случае неподвижных ядер эта формула обращается в (IO).

Авторы признательны А.Г.Лундину за интерес к работе.

П Р И Л О Ж Е Н И Е

Соотношения, определяющие параметры S_{klmn} в формуле (8), применительно к динамическим структурам

$$S_{xxxx} = 1/36\,(13\bar{S}_{xxxx} - 3\bar{S}_{yyyy} - 3\bar{S}_{zzzz} + 2\bar{S}_{xxyy} - 2\bar{S}_{yyzz} + 2\bar{S}_{zzxx} + 4\bar{S}_{xyxy} - 4\bar{S}_{yzyz} + 4\bar{S}_{zxzx})$$

$$S_{yyyy} = 1/36\,(-3\bar{S}_{xxxx} + 13\bar{S}_{yyyy} - 3\bar{S}_{zzzz} + 2\bar{S}_{xxyy} + 2\bar{S}_{yyzz} - 2\bar{S}_{zzxx} + 4\bar{S}_{xyxy} + 4\bar{S}_{yzyz} - 4\bar{S}_{zxzx})$$

$$S_{zzzz} = 1/36\,(-3\bar{S}_{xxxx} - 3\bar{S}_{yyyy} + 13\bar{S}_{zzzz} - 2\bar{S}_{xxyy} + 2\bar{S}_{yyzz} + 2\bar{S}_{zzxx} - 4\bar{S}_{xyxy} + 4\bar{S}_{yzyz} + 4\bar{S}_{zxzx})$$

$$S_{xxyy} = 1/36\,(\bar{S}_{xxxx} + \bar{S}_{yyyy} - \bar{S}_{zzzz} + 2\bar{S}_{xxyy} + 4\bar{S}_{xyxy})$$

$$S_{yyzz} = 1/36\,(-\bar{S}_{xxxx} + \bar{S}_{yyyy} + \bar{S}_{zzzz} + 2\bar{S}_{yyzz} + 4\bar{S}_{yzyz})$$

$$S_{zzxx} = 1/36\,(\bar{S}_{xxxx} - \bar{S}_{yyyy} + \bar{S}_{zzzz} + 2\bar{S}_{zzxx} + 4\bar{S}_{zxzx})$$

$$S_{xxxy} = 1/72\,(5\bar{S}_{xxxy} + 3\bar{S}_{xyyy} + \bar{S}_{yzxx})$$

$$S_{xyyy} = 1/72\,(3\bar{S}_{xxxy} + 5\bar{S}_{xyyy} + \bar{S}_{xyzz})$$

$$S_{xyzz} = 1/72\,(\bar{S}_{xxxy} + \bar{S}_{xyyy} + \bar{S}_{xyzz})$$

$$S_{yyyz} = 1/72\,(5\bar{S}_{yyyz} + 3\bar{S}_{yzzz} + \bar{S}_{zzxx})$$

$$S_{yzzz} = 1/72\,(3\bar{S}_{yyyz} + 5\bar{S}_{yzzz} + \bar{S}_{yzxx})$$

$$S_{yzxx} = 1/72\,(\bar{S}_{yyyz} + \bar{S}_{yzzz} + \bar{S}_{yzxx})$$

$$S_{zzzx} = 1/72\,(5\bar{S}_{zzzx} + 3\bar{S}_{zxxx} + \bar{S}_{zxyy})$$

$$S_{zxxx} = 1/72\,(3\bar{S}_{zzzx} + 5\bar{S}_{zxxx} + \bar{S}_{zxyy})$$

$$S_{zxyy} = 1/72\,(\bar{S}_{zzzx} + \bar{S}_{zxxx} + \bar{S}_{zxyy})$$

Литература

I. Фалалеев О.В., Фалалеева Л.Г., Лундин А.Г. Кристаллография, т. I4, с. 59, I969.

2. Фалалеев О.В., Сергеев Н.А., Лундин А.Г. Кристаллография, т. I9, с. 560, I974.

3. Mc Call D.W., Hamming R.W. Acta Cryst, v. 12, p. 81, 1959; v. 16, p. 1071, 1963.

4. O'Reilly D.E., Tsang T. Phys. Rev., v. 128, p. 2639, 1962.

5. Dereppe J.M., Touillaux R., Van Meerssche M. J. chim. phys. et phys. chim. biolog., v. 63, p. 1265, 1966.

6. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М., изд-во иностр. лит., гл. 4, IO, I963.

7. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М., "Мир", гл. 3, I967.

8. Керрингтон А, Мак Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М., "Мир", I970.

9. Сергеев Н.А., Фалалеев О.В., Габуда С.П. ФТТ, т. IO, с. 2516, I969.

IO. Lundin A.G., Falaleev O.V., Sergeev N.A., Gurjevich A.S., Falaleeva L.G. Proc. of XVI Congr. A.M.P.E.R.E., Bucharest, p. 1071, 1970.