

Ф. И. Баширов, Н. К. Гайсин, Н. К. Галиуллин

ВТОРОЙ МОМЕНТ ЛИНИИ ЯМР ПОГЛОЩЕНИЯ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВКЛАД*Ключевые слова:* молекулярные кристаллы, ядерный магнитный резонанс, второй момент, заторможенные движения, хлорид аммония.*Предложен новый подход к расчету внутримолекулярного вклада во второй момент линии поглощения ЯМР для кристаллов с внутренними заторможенными движениями, позволяющий предсказать в аналитической форме его зависимость от ориентации кристалла во внешнем магнитном поле. В качестве модели молекулярного движения использована модель расширенных угловых скачков. Справедливость теории подтверждается экспериментальными данными по второму моменту протонов в монокристалле хлорида аммония.**Keywords:* molecular crystals, nuclear magnetic resonance, second moment, hindered motion, ammonium chloride.*A new approach to calculating the intramolecular contribution to the second moment of an absorption line of nuclear magnetic resonance for crystals with the internal hindered motion is suggested, allowing to predict in the analytical form its dependence on orientation of the crystal in an external magnetic field. The extended angular jump model is used as the molecular motion model. The theory is satisfactory applied to interpretation of the experimental second moment of protons in a single crystal of ammonium chloride.***Введение**

Наряду со спектрами высокого разрешения, временами спин-решеточной и спин-спиновой релаксации, второй момент линий поглощения ядерного магнитного резонанса (ЯМР) широко применяется для изучения структуры и движений в жидкостях, полимерах и твердых телах [1-4]. Теоретическое обоснование применению второго момента спектральных линий ЯМР в качестве одного из главных индикаторов внутреннего движения молекул в твердых телах было дано Ван Флеком [5]. Поскольку величина второго момента строго зависит от геометрического строения вещества и физических характеристик движения межъядерных векторов, то измерения второго момента позволяют осуществить тестирование различных моделей локального, заторможенного молекулярного движения (ЗМД).

В настоящее время для аппроксимации простейших механизмов ЗМД используются три физические модели: модель вращательной диффузии (МВД), модель фиксированных угловых скачков (МФУС) и модель расширенных угловых скачков (МРУС). Сравнительные особенности этих моделей подробно рассмотрены в обзоре [6] и монографии [7]. В отличие от альтернативных моделей (МВД и МФУС), которые применяются для аппроксимации ЗМД в макроскопическом изотропном пространстве жидкостей и порошков, модель МРУС пригодна для описания заторможенного движения симметричных молекул в любых конденсированных молекулярных средах – монокристаллах, порошках и жидкостях. Модель МРУС была успешно применена для интерпретации влияния ЗМД на спектры инфракрасного поглощения света, комбинационного рассеяния света, диэлектрической проницаемости, ядерной магнитной релаксации и некогерентного рассеяния нейтронов молекулами в конденсированном состоянии вещества. Данная работа посвящена

расширению области применения модели МРУС: расчету вклада диполь-дипольного внутримолекулярного взаимодействия во второй момент ЯМР-линии поглощения в молекулярных кристаллах и жидкостях.

Теория

Согласно Ван Флеку вклад во второй момент спектра ЯМР резонансных ядер, обусловленный магнитным диполь-дипольным взаимодействием этих ядер между собой и с другими, не резонансными ядрами, для жесткой кристаллической решетки может быть рассчитан по формуле [5]:

$$M_{2ij}^{(rid)} = \frac{3}{4} \gamma_j^2 \hbar^2 I_j (I_j + 1) \frac{(3 \cos^2 \theta_{ij} - 1)^2}{r_{ij}^6}, \quad (1)$$

где индексом i обозначено резонансное ядро и индексом j – ядро, создающее локальное поле на месте ядра i ; γ_j и I_j – гиромагнитное отношение и квантовое число ядра j ; $\hbar = 1,0544 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка, θ_{ij} – полярный угол ориентации в постоянном магнитном поле радиус-вектора $\mathbf{r}_{ij}$, соединяющего ядра i и j .

В молекулярных кристаллах режим жесткой решетки не соблюдается, и ориентации отдельных межъядерных векторов изменяются хаотически во времени. При достаточно высоких температурах ($T > 40$ К) движение межъядерных векторов совершается посредством термически активированных классических поворотов, и поэтому углы θ_{ij} становятся случайными функциями времени. Движения изменяют спектральное распределение ЯМР сигнала, и вклад во второй момент от одной пары ядерных спинов может быть представлен в виде [6-8]:

$$M_{2ij} = \frac{3}{4} \gamma_j^2 \hbar^2 I_j (I_j + 1) \int_{-\delta\nu}^{\delta\nu} J_{ij}^{(0)}(\omega) d\nu, \quad (2)$$

где

$$J_{ij}^{(0)}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} K_{ij}^{(0)}(t) \exp(i\omega t) dt \quad (3)$$

– не нормированная функция спектральной плотности автокорреляционной функции

$$K_{ij}^{(0)}(t) = \langle F_{ij}^{(0)}(t) F_{ij}^{(0)*}(t + \tau) \rangle \quad (4)$$

координатной части гамильтониана взаимодействия спинов i и j

$$F_{ij}^{(0)}(t) = r_{ij}^{-3} (3 \cos^2 \theta_{ij}(t) - 1). \quad (5)$$

Интегрирование в формуле (3) ведется в пределах удвоенной ширины линии от $-\delta\nu$ до $+\delta\nu$, причем $\delta\nu = 1/T_2$, T_2 – время спин-спиновой релаксации, $\omega = 2\pi\nu$, $\nu = \gamma_i B_0$ – резонансная частота спинов i , γ_i – гиромагнитное отношение резонансных ядер, B_0 – модуль индукции постоянного магнитного поля.

В силу сферической симметрии физической проблемы гамильтониан $F_{ij}^{(0)}(t)$ удобно представить в терминах сферических тензоров [9]:

$$F_{ij}^{(0)}(t) = r_{ij}^{-3} (3 \cos^2 \theta_{ij}(t) - 1) = \left(\frac{16\pi}{5} \right)^{1/2} r_{ij}^{-3} Y_0^{(2)}[\theta_{ij}(t)], \quad (6)$$

где $Y_0^{(2)}[\theta_{ij}(t)] = Y_0^{(2)}[\varphi_{ij}(t), \theta_{ij}(t)]$ – нормированная сферическая функция второго порядка, нулевой компонент единичного сферического тензора 2-го ранга, в котором нет зависимости от азимутального угла φ_{ij} .

Результат расчета по формулам (1) – (6) зависит от модели молекулярного движения. Согласно цели настоящей работы здесь будет апробирована модель МРУС [4, 5], в рамках которой нормированная функция спектральной плотности (ФСП) $J_0^{(2)}(\omega)$ нулевого компонента сферического тензора 2-го ранга $Y_0^{(2)}[\theta_{ij}(t)]$ для монокристалла запишется как:

$$J_0^{(2)}(\omega) = J_0^{(2)}(q_\alpha, \phi, \vartheta, \omega) = \frac{5}{2\pi} \sum_{\alpha} \sum_{l=0}^2 \frac{q_\alpha \tau_\alpha}{1 + (\omega \tau_\alpha)^2} a_{\alpha l 0}(\phi) \cos^{2l} \vartheta \quad [7]$$

В согласии с теорией ЗМД, развитой для модели МРУС, полярный угол θ_{ij} межъядерного вектора $\mathbf{r}_{ij}$ не присутствует явно в формуле (7), и вместо него появляются два полярных угла ϕ и ϑ , которыми задается ориентация кристаллографической системы координат в лабораторной системе координат.

С учетом выражения (7) не нормированная ФСП записывается как:

$$J_{ij}^{(0)}(\omega) = J_{ij}^{(0)}(q_\alpha, \phi, \vartheta, \omega) = \frac{16\pi}{5} r_{ij}^{-6} J_0^{(2)}(q_\alpha, \phi, \vartheta, \omega) = 8 r_{ij}^{-6} \sum_{\alpha} \sum_{l=0}^2 \frac{q_\alpha \tau_\alpha}{1 + (\omega \tau_\alpha)^2} a_{\alpha l 0}(\phi) \cos^{2l} \vartheta. \quad (8)$$

В формуле (7) и далее индексом α нумеруются неприводимые представления (НП) Γ_α группы точечной симметрии движения молекулы G , l – индекс промежуточного суммирования. Расчетные выражения сомножителей $a_{\alpha l 0}(\phi)$, зависящие от азимутального угла ϕ , представлены в явном виде для всех кристаллографических точечных групп симметрии чистого вращения в работах [6, 7]. Фактор q_α – динамический вес НП Γ_α . Он играет роль подгоночного, экспериментально определяемого параметра теории. Параметр τ_α – это симметризованное по НП Γ_α время корреляции.

Симметризованное время корреляции τ_α рассчитывается по формуле:

$$\tau_\alpha = (1 - \chi_{\alpha E}^{-1} \sum_i p_i \chi_{\alpha i})^{-1} \tau, \quad (9)$$

где $\chi_{\alpha i}$ и $\chi_{\alpha E}$ – характеры i -того и тождественного классов, p_i – вероятности элементарных актов движения, принадлежащих i -тому классу группы G , и τ – среднее время между двумя последовательными актами движения. Время τ удовлетворяет соотношению Аррениуса: $\tau = \tau_0 \exp(E_a/RT)$, где E_a – усредненная по группе движения высота энергетического барьера активации ЗМД, τ_0 – среднее время между двумя последовательными попытками преодолеть барьер.

Подставляя выражение (8) в формулу (2), получим аналитическое выражение второго момента, зависящего от внутримолекулярного взаимодействия резонансного спина i со спином j в монокристалле:

$$M_{2ij} = 6\gamma_j^2 \hbar^2 r_{ij}^{-6} I_j (I_j + 1) \cdot \int_{-\delta\nu}^{\delta\nu} \sum_{\alpha} \sum_{l=0}^2 \frac{q_\alpha \tau_\alpha}{1 + (\omega \tau_\alpha)^2} a_{\alpha l 0}(\phi) \cos^{2l} \vartheta d\nu. \quad (10)$$

После интегрирования окончательно получим:

$$M_{2ij} = \frac{6}{\pi} \gamma_j^2 \hbar^2 r_{ij}^{-6} I_j (I_j + 1) \cdot \sum_{\alpha} \sum_{l=0}^2 q_\alpha a_{\alpha l 0}(\phi) \cos^{2l} \vartheta \arctg(2\pi\delta\nu\tau_\alpha). \quad (11)$$

Для поликристаллов вместо формул (10) и (11) соответственно имеем:

$$M_{2ij} = \frac{6}{5} \gamma_j^2 \hbar^2 r_{ij}^{-6} I_j (I_j + 1) \int_{-\delta v}^{\delta v} \sum_{\alpha} \frac{q_{\alpha} \tau_{\alpha}}{1 + (2\pi v \tau_{\alpha})^2} dv. \quad (12)$$

и

$$M_{2ij} = \frac{6}{5\pi} \gamma_j^2 \hbar^2 r_{ij}^{-6} I_j (I_j + 1) \sum_{\alpha} q_{\alpha} \arctg(2\pi v \tau_{\alpha}). \quad (13)$$

Следует отметить, что в режиме жесткой решетки справедливо неравенство $2\pi\delta v\tau_{\alpha} \gg 1$ и следствие из него $\arctg(2\pi\delta v\tau_{\alpha}) = \pi/2$. Принимая во внимание также, что динамические веса неприводимых представлений группы симметрии движения нормированы на единицу, то есть $\sum_{\alpha} q_{\alpha} = 1$, то поликристаллическое выражение (13) переходит в выражение:

$$M_{2ij} = \frac{3}{5} \gamma_j^2 \hbar^2 r^{-6} I_j (I_j + 1), \quad (14)$$

ранее полученное Абрагамом и Лёше для порошков [1, 10].

В режиме жесткой решетки выражение второго момента (11) приводится к виду:

$$M_{2ij} = \frac{9}{4} \gamma_j^2 \hbar^2 r_{ij}^{-6} I_j (I_j + 1) \sum_{\alpha} \sum_{l=0}^2 q_{\alpha} a_{\alpha l 0}(\phi) \cos^{2l} \vartheta. \quad (15)$$

В режиме быстрого теплового движения молекул справедливо неравенство $2\pi\delta v\tau_{\alpha} \ll 1$ и следствие из него $\arctg(2\pi\delta v\tau_{\alpha}) = 0$. В этом случае диполь-дипольный вклад во второй момент исчезает, и наблюдается явление, которое называется "сужение движением" линии ЯМР.

Второй момент спектра ЯМР протонов в кристалле NH_4Cl

Второй момент линии протонного резонанса в монокристалле NH_4Cl был изучен экспериментально и теоретически Берсоном и Гутовским [13]. Хлорид аммония NH_4Cl – ионный кристалл, в котором ионы аммония не имеют постоянной ориентационной упорядоченности во всем температурном интервале его существования. Элементарная ячейка NH_4Cl – объёмно-центрированный куб типа CsCl . В центре куба находится тетраэдр катиона аммония, а в его вершинах анионы хлора. Параметр решетки $r_{\text{NN}} = (3,844 \pm 0,024) \cdot 10^{-10}$ м, расстояние от атома азота до ближайшего протона составляет $r_{\text{NH}} = (1,038 \pm 0,04) \cdot 10^{-10}$ м, и расстояние между ближайшими протонами равно $r_{\text{HH}} = (1,695 \pm 0,04) \cdot 10^{-10}$ м. Значения второго момента при низких температурах оказались равными $36,5 \cdot 10^{-4}$ Тл и $54,6 \cdot 10^{-4}$ Тл для направлений внешнего постоянного магнитного поля соответственно $\mathbf{B}_0 \parallel [1,0,0]$ и $\mathbf{B}_0 \parallel [1,1,0]$ в элементарной ячейке хлорида аммония.

Экспериментальные данные по спин-решеточной релаксации протонов для этого кристалла были получены в работе [14] и обсуждены на основе модели МРУС в работе [15]. По результатам измерения скорости спин-решеточной релаксации во вращающейся системе

координат были рассчитаны значения динамических весов двумерного и трехмерного НП, равными соответственно $q_1 = 0,25$ и $q_2 = 0,73$ в низкотемпературной, упорядоченной фазе вещества.

В предлагаемом здесь теоретическом описании протонного внутри-катионного вклада $M_2^{(\text{HH})}$ во второй момент линии ЯМР протонов воспользуемся формулой (15), умножив это выражение на число протонов ($N - 1 = 3$), которые создают локальное поле на месте рассматриваемого протона в катионе NH_4^+ , и подставив значения спина протона $I_i = I_{\text{H}} = 1/2$:

$$M_2^{(\text{HH})} = \frac{27}{4} \gamma_{\text{H}}^2 \hbar^2 r_{\text{HH}}^{-6} \sum_{\alpha} \sum_{l=0}^2 q_{\alpha} a_{\alpha l 0}(\phi) \cos^{2l} \vartheta. \quad (16)$$

Вклад азота, обладающего спином $I_j = I_{\text{N}} = 1$, равен:

$$M_2^{(\text{HN})} = \frac{9}{2} \gamma_{\text{N}}^2 \hbar^2 r_{\text{HN}}^{-6} \sum_{\alpha} \sum_{l=0}^2 q_{\alpha} a_{\alpha l 0}(\phi) \cos^{2l} \vartheta. \quad (17)$$

Подставив экспериментальные значения $q_1 = 0,25$, $q_2 = 0,75 \approx 0,73$ и табулированные теоретические значения коэффициентов $a_{\alpha l 0}(\phi = 0)$ [6, 7, 15] в формулы (16) и (17), получим расчетные выражения $M_2^{(\text{HH})}$ и $M_2^{(\text{HN})}$ для азимутального угла ориентации $\phi = 0$ элементарной ячейки кристалла NH_4Cl во внешнем магнитном поле $\mathbf{B}_0$:

$$M_2^{(\text{HH})} = \frac{27}{4} \gamma_{\text{H}}^2 \hbar^2 r_{\text{HH}}^{-6} \sum_{\alpha} \sum_{l=0}^2 q_{\alpha} a_{\alpha l 0}(0) \cos^{2l} \vartheta = \frac{27}{4} \gamma_{\text{H}}^2 \hbar^2 r_{\text{HH}}^{-6} \cdot \left[\frac{1}{4} \cdot \left(\frac{1}{2} - \frac{3}{2} \cos^2 \vartheta + \frac{3}{2} \cos^4 \vartheta \right) + \frac{3}{4} \cdot (\cos^2 \vartheta - \cos^4 \vartheta) \right] = \frac{27}{32} \gamma_{\text{H}}^2 \hbar^2 r_{\text{HH}}^{-6} \cdot \left(1 + \frac{3}{4} \sin^2 2\vartheta \right). \quad (18)$$

$$M_2^{(\text{HN})} = \frac{9}{16} \gamma_{\text{N}}^2 \hbar^2 r_{\text{HN}}^{-6} \sum_{\alpha} \sum_{l=0}^2 q_{\alpha} a_{\alpha l 0}(0) \cos^{2l} \vartheta = \frac{9}{16} \gamma_{\text{N}}^2 \hbar^2 r_{\text{HN}}^{-6} \cdot \left(1 + \frac{3}{4} \sin^2 2\vartheta \right). \quad (19)$$

В рамках заданной установки монокристалла можно ориентировать вдоль силовых линий магнитного поля два главных направления элементарной ячейки NH_4Cl . Так, при $\vartheta = 0^\circ$, 90° или 180° имеем $\mathbf{B}_0 \parallel [1,0,0]$, то есть вдоль магнитного поля оказывается выставленной ось симметрии вращения четвертого порядка куба. При $\vartheta = 45^\circ$ или 135° – $\mathbf{B}_0 \parallel [1,1,0]$, что соответствует ориентации оси симметрии второго порядка куба вдоль направления магнитного поля. Результирующий протонный внутри-катионный второй момент $M_2^{(\text{H})}$ равен сумме двух вкладов, рассчитанных по формулам (18) и (19):

$$M_2^{(\text{H})} = M_2^{(\text{HH})} + M_2^{(\text{HN})} \quad (20)$$

На рис. 1 приведен график теоретической зависимости второго момента спектра поглощения

ЯМР протонов $M_2^{(H)}$, обусловленного только внутри катионным вкладом протонов и азота, от ориентации монокристалла во внешнем магнитном поле для режима медленных движений ионов NH_4^+ . График построен по формуле (20) с учетом выражений (18) и (19). Кружочками обозначены экспериментальные значения второго момента для двух направлений индукции магнитного поля относительно элементарной ячейки NH_4Cl : $B_0 \parallel [1,0,0]$ и $B_0 \parallel [1,1,0]$. Наблюдается удовлетворительное согласие между теоретическими $M_2^{(H)}[1,0,0] = 30,2 \text{ Гс}^2$ и $M_2^{(H)}[1,1,0] = 52,8 \text{ Гс}^2$ экспериментальными данными $M_2^{(H)}[1,0,0] = 36,5 \text{ Гс}^2$ и $M_2^{(H)}[1,1,0] = 54,6 \text{ Гс}^2$. Занижение теоретических значений по сравнению с экспериментальными данными следует отнести на счет неполноты учета вкладов во второй момент (не принято во внимание влияние ядер соседних элементарных ячеек) и на возможную неточность задания структурных параметров.

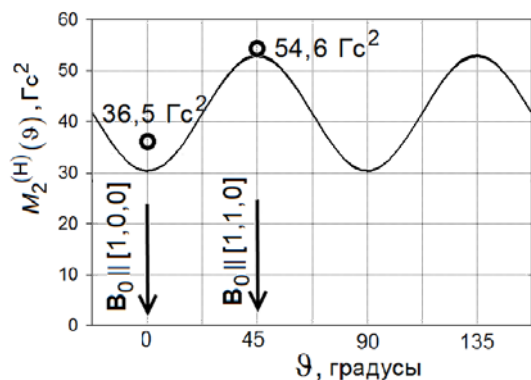


Рис. 1 - График теоретической зависимости внутри катионного NH_4^+ вклада во второй момент линии протонного резонанса в хлориде аммония от ориентации монокристалла NH_4Cl . Кристалл поворачивается относительно оси четвертого порядка, расположенной перпендикулярно силовым линиям внешнего магнитного поля. Кружочками обозначены экспериментальные данные [1, 12, 13] ($1 \text{ Гс} = 10^{-4} \text{ Тл}$)

Заключение

В рамках справедливости теории, развитой Ван Флеком и модифицированной Паульсом и Гutowским, предложен нестандартный подход к расчету второго момента линии ЯМР поглощения в кристаллах с внутренними тепловыми движениями координированных групп атомов. Новизна подхода заключается в применении модели расширенных угловых скачков в качестве модели заторможенных

молекулярных движений в функциях спектральной плотности случайного молекулярного движения. Необходимость точной фиксации углового положения межъядерных векторов, присутствующая в известных формулах, заменяется в развитом подходе установкой кристалла во внешнем магнитном поле.

Литература

1. А. Абрагам. *Ядерный магнетизм*. ИЛ, Москва, 1963, 551 с.
2. Ч. Сликтер. *Основы теории магнитного резонанса*. Мир, Москва, 1967, 324 с.
3. Н.К. Гайсин, Ф.И. Баширов. Магнитная релаксация протонов метильных фрагментов, совершающих заторможенные вращения в твердых телах. *Вестник Казанского технологического университета*, №3, 11-17 (2009).
4. А.Р. Зарипова, Т.А. Камалов, Г.Р. Каримова, Р.Р. Спиридонова, С.С. Галибеев, О.И. Гнездилов. Взаимодействие 3-хлоренилизопаната с рядом п-замещенных лактамов. *Вестник Казанского технологического университета*, №3, 57-61 (2009).
5. J.H. Van Vleck. The Dipolar Broadening of Magnetic Resonance Lines in Crystals. *Phys. Rev.*, **74**, 1168-1183 (1948).
6. F. Bashirov and N. Gaisin. The theory of hindered molecular motion and its application to spectroscopic studies. *Crystallography Reviews*, **16**, 1, 3-87, (2010)
7. F. Bashirov. Spectroscopic techniques and hindered molecular motion. CRC Press, London – New York, 2012, 165 p.
8. N. Bloembergen, E.M. Purcell, and R.V. Pound. Relaxation effect in nuclear magnetic resonance absorption. *Phys. Rev.*, **73**, 679-712, (1948).
9. J.G. Powles and H.S. Gutowsky. Proton Magnetic Resonance of the CH_3 Group. III. Reorientation Mechanism in Solids. *J. Chem. Phys.* **23**, 1692-1699 (1955).
10. R. Goc, Simulation of the NMR Second Moment as a Function of Temperature in the Presence of Molecular Motion. Application to $(CH_3)_3NBH_3$. *Z. Naturforsch.*, **57** a, 29–35 (2002).
11. Е.П. Вигнер. Теория групп и ее приложения к квантово-механической теории спектров. ИЛ, Москва, 1961, 423 с.
12. А. Лёше. Ядерная индукция, ИЛ, Москва, 1963, 684 с.
13. Н. Bersohn and H.S. Gutowsky. Proton Magnetic Resonance in an Ammonium Chloride Single Crystal. *J. Chem. Phys.*, **22**, 4, 651-658 (1954).
14. Ф.И. Баширов, Ю.Л. Попов, К.С. Сайкин, Р.А. Даутов. Ядерная магнитная релаксация, вызванная случайными переориентациями молекул в кристаллах. *ЖЭТФ*, **62**, 5, 1803-1810 (1972).
15. F.I. Bashirov. Proton spin-lattice relaxation in monocrystalline ammonium chloride. *J. Magn. Res. A*, **222**, 1-8. (1996).