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]:
$$\chi_2 = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{\gamma_i \gamma_j \hbar^2}{r_{ij}^3} \left(\frac{3 \cos^2 \theta_{ij} - 1}{2} \right) \quad (1)$$
 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 ; $\hbar = 1,0544 \times 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка, θ_{ij} – полярный угол ориентации в постоянном магнитном поле радиус-вектора 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]: , (2) где (3) – не нормированная функция спектральной плотности автокорреляционной функции (4) координатной части гамильтониана взаимодействия спинов i и j . (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 удобно представить в терминах сферических тензоров [9]: (6) где – 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 (ФСР) нулевого компонента сферического тензора 2-го ранга для монокристалла запишется как: В согласии с теорией ЗМД, развитой для модели МРУС, полярный угол θ_{ij} межъядерного вектора r_{ij} не присутствует явно в формуле (7), и вместо него появляются два полярных угла θ и ϕ , которыми задается ориентация кристаллографической системы координат в лабораторной системе координат. С учетом выражения (7) не нормированная ФСР записывается как: В формуле (7) и далее индексом a нумеруются неприводимые представления (НП) G_a группы точечной симметрии движения молекулы G , l – индекс промежуточного суммирования. Расчетные выражения сомножителей , зависящие от азимутального угла ϕ , представлены в явном виде для всех кристаллографических точечных групп симметрии чистого вращения в работах [6, 7]. Фактор q_a – динамический вес НП G_a . Он играет роль подгоночного, экспериментально определяемого параметра теории. Параметр t_a – это симметризованное по НП G_a время корреляции. Симметризованное время корреляции t_a рассчитывается по формуле: , (9) где c_{aI} и c_{aE} – характеры i -того и тождественного классов, p_i – вероятности элементарных актов движения, принадлежащих i -тому классу группы G , и t – среднее время между двумя последовательными актами движения. Время t удовлетворяет соотношению Аррениуса: $t = t_0 \exp(E_a/RT)$, где E_a – усредненная по группе движения высота энергетического барьера активации ЗМД, t_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: . (10) После интегрирования окончательно получим: . (11) Для поликристаллов вместо формул (10) и (11) соответственно имеем: . (12) и . (13) Следует отметить, что в режиме жесткой решетки справедливо неравенство $2\pi\delta\nu t_a \gg 1$ и следствие из него $\arctg(2\pi\delta\nu t_a) = \pi/2$. Принимая во внимание

также, что динамические веса неприводимых представлений группы симметрии движения нормированы на единицу, то есть ρ , то поликристаллическое выражение (13) переходит в выражение: ρ , (14) ранее полученное Абрагамом и Лёше для порошков [1, 10]. В режиме жесткой решетки выражение второго момента (11) приводится к виду: ρ . (15) В режиме быстрого теплового движения молекул справедливо неравенство $2\pi\nu\tau\alpha \gg 1$ и следствие из него $\arctg(2\pi\nu\tau\alpha) = 0$. 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 $r_{\text{NN}} = (3,844 \pm 0,024) \times 10^{-10}$ м, расстояние от атома азота до ближайшего протона составляет $r_{\text{NH}} = (1,038 \pm 0,04) \times 10^{-10}$ м, и расстояние между ближайшими протонами равно $r_{\text{HH}} = (1,695 \pm 0,04) \times 10^{-10}$ м. Значения второго момента при низких температурах оказались равными $36,5 \times 10^{-4}$ Тл и $54,6 \times 10^{-4}$ Тл для направлений внешнего постоянного магнитного поля соответственно $B_0 \parallel [1,0,0]$ и $B_0 \parallel [1,1,0]$ 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 $M_2(\text{NH})$ 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 $i_j = i_N = 1/2$: ρ . (16) Вклад азота, обладающего спином $i_j = i_N = 1$, равен: ρ . (17) Подставив экспериментальные значения $q_1 = 0,25$, $q_2 = 0,75 \approx 0,73$ и табулированные теоретические значения коэффициентов [6, 7, 15] в формулы (16) и (17), получим расчетные выражения $M_2(\text{NH})$ и $M_2(\text{NH})$ для азимутального угла ориентации $\theta = 0$ элементарной ячейки кристалла NH_4Cl во внешнем магнитном поле B_0 : В рамках заданной установки монокристалла можно ориентировать вдоль силовых линий магнитного поля два главных направления элементарной ячейки NH_4Cl . Так, при $\theta = 0^\circ, 90^\circ$ или 180° имеем $B_0 \parallel [1,0,0]$, то есть вдоль магнитного поля оказывается выставленной ось симметрии вращения четвертого порядка куба. При $\theta = 45^\circ$ или 135° – $B_0 \parallel$

[1,1,0], что соответствует ориентации оси симметрии второго порядка куба вдоль направления магнитного поля. Результирующий протонный внутри катионный второй момент $M_2(H)$ равен сумме двух вкладов, рассчитанных по формулам (18) и (19): $M_2(H) = M_2(HH) + M_2(HN)$ (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 Гутовским, 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.