

Р. Ш. ЛОТФУЛЛИН, Г. К. СЕМИН

ВЛИЯНИЕ ЗАТОРМОЖЕННОГО ВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ
В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ НА СКОРОСТЬ МАГНИТНОЙ
РЕЛАКСАЦИИ, ОБУСЛОВЛЕННОЙ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫМИ
ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 28 I 1970)

Исследование влияния заторможенного вращения молекул на спектры ядерного магнитного резонанса (я.м.р.) дает довольно ясную картину о динамике движения молекул в кристаллической решетке. Молекулы в кристаллической решетке могут совершать переориентационные движения только на те углы, которые допускаются симметрией решетки. Однако к настоящему времени нет теории, учитывающей в общем виде симметрию решетки и виды движений, в которых участвуют исследуемые методом я.м.р. ядра.

Теория магнитной релаксации в молекулярных кристаллах, обусловленной внутримолекулярными магнитными взаимодействиями при наличии заторможенного вращения, развита в ряде работ (1-7). Также исследовалось сужение резонансной линии, вызванное заторможенным вращением молекулы (8, 9). К сожалению, в (1-9) рассмотрена теория только для частных случаев переориентаций молекул в кристаллической решетке.

Недавно на основе решения проблемы случайных поворотных блужданий молекул в кристаллической решетке было получено выражение для распределения ориентаций молекулы в решетке (10). В работе (10) предполагается, что переориентация молекулы в кристаллической решетке происходит лишь около одной оси между равновесными положениями молекул в решетке при произвольной симметрии кристаллической решетки.

В настоящей работе мы вычислим скорость магнитной релаксации, обусловленной внутримолекулярными диполь-дипольными взаимодействиями при наличии переориентационных движений (10) и броуновского вращения около фиксированной оси.

Энергию \mathcal{H}_{jk} диполь-дипольного взаимодействия двух ядер j и k в одной и той же молекуле (возмущение, вызывающее релаксационные переходы между стационарными зеемановскими уровнями энергии $E_{M_j} = -g_{I_j} B_N H_0 M_j$ спина ядра I_j ядра j) можно записать в виде (11-13)

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}_{jk} = \sum_{n=-2}^2 \mathcal{H}_{jk}^n = P_{jk} \sum_n A_{-n} \{jk\}_{-n} Y_{2n}(\theta_{jk}, \varphi_{jk}), \quad (1)$$

где

$$\begin{aligned} \{jk\}_2 &= \{jk\}_{-2} = \hat{I}_j^+ \hat{I}_k^+, & \{jk\}_1 &= \{jk\}_{-1} = \hat{I}_j^+ \hat{I}_{kz} + \hat{I}_{jz} \hat{I}_k; \\ \{jk\}_0 &= \hat{I}_{jz} \hat{I}_{kz} - 1/4 (\hat{I}_j^+ \hat{I}_k^- + \hat{I}_j^- \hat{I}_k^+); & \hat{I}^\pm &= \hat{I}_x \pm i \hat{I}_y; \\ A_2 &= A_2 = A_1 = A_{-1} = \sqrt{6/5\pi}; & A_0 &= -\sqrt{16/5\pi}; \\ P_{jk} &= g_{I_j} g_{I_k} \beta_N^2 r_{jk}^{-3}; \end{aligned} \quad (2)$$

\hat{I} и I_z — диагональные операторы; $r_{jk}(r_{jk}, \theta_{jk}, \varphi_{jk})$ — радиус-вектор, соединяющий ядра j и k в молекуле; в молекулярной системе координат $x'y'z'$ координаты $r_{jk}(r_{jk}, \theta_{jk}, \varphi_{jk})$ будем считать постоянными.

Зависимость (2) от случайных переориентаций молекулы выражена присутствием функций $Y_{2n}(\theta_{jk}, \varphi_{jk})$. Эту зависимость также можно выразить эйлеровыми углами α, β, γ , фиксирующими ориентацию системы $x'y'z'$ (молекулы) в системе xyz , если воспользоваться формулой перехода ⁽¹¹⁾

$$Y_{2n}(\theta_{jk}, \varphi_{jk}) = \sum_m T_{mn}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma) Y'_{2m}(\theta'_{jk}, \varphi'_{jk}); \quad (3)$$

Y'_{2m} — постоянные числа, которые легко найти, зная ориентацию осей x', y', z' и расположение атомов j и k в молекуле. Тогда матричный элемент перехода $M \rightarrow M - n$ можно записать

$$(\mathcal{H}_{jk})_{M, M-n} = P_{jk} A_{-n}(\{jk\}_{-n}) \sum_m T_{mn}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma) Y'_{2m}(\theta'_{jk}, \varphi'_{jk}). \quad (4)$$

Изменения матричного элемента (4) со временем являются случайными; поэтому вероятность $w_{M, M-n}$ релаксационного перехода $M, M - n$ можно вычислять по формуле ⁽¹¹⁾

$$w_{M, M-n} = \hbar^{-2} \int_{-\infty}^{\infty} K_{M, M-n}(t) \exp(-i\omega_{M, M-n}t) dt. \quad (5)$$

$K_{M, M-n}$ — временная корреляционная функция случайной величины $\mathcal{H}'_{M, M-n}(t)$, которая по определению равна

$$K_{M, M-n} = \frac{1}{2\pi} \int [(\mathcal{H}_{jk})_{M, M-n}(\alpha_0)] [(\mathcal{H}_{jk})_{M, M-n}(\alpha)]^* W(\alpha, t/\alpha_0, 0) d\alpha d\alpha_0. \quad (6)$$

В (6) $W(\alpha, t/\alpha_0, 0)$ — плотность вероятности того, что в момент времени t молекула будет иметь ориентацию α , если в момент $t = 0$ она имела ориентацию α_0 , которая, согласно ⁽¹⁰⁾, имеет вид

$$W(\alpha, t/\alpha_0, 0) = \frac{1}{2\pi} \sum_l \exp\left[-\frac{t}{\tau_c} (1 - A_l) - il(\alpha - \alpha_0)\right]; \quad (7)$$

здесь τ_c — среднее время между двумя последовательными поворотами; $A_l = \cos l\chi$; χ — минимальный угол поворота, который допускает симметрия кристаллической решетки. Очевидно, что $\chi = 2\pi/n_x$ (n_x — целое число, равное порядку одномерной точечной группы вращений). Вычисляя $K_{M, M-n}(t)$ из (6) непосредственным интегрированием с функцией распределения (7), получим

$$K_{M, M-n}(t) = \overline{|(\mathcal{H}_{jk})_{M, M-n}|^2} \sum_m |P_{mn}(\cos \beta_0) \exp(-im\gamma_0) Y'_{2m}(\theta'_{jk}, \varphi'_{jk})|^2 \times \exp[\tau_c^{-1} (1 - \cos n\chi) t], \quad (8)$$

$$\overline{|(\mathcal{H}_{jk})_{M, M-n}|^2} = P_{jk}^2 A_{-n}^2 \overline{|\{jk\}_{-n}|^2}.$$

Используя выражение (8) при вычислении $w_{M, M-n}$ из (5), находим

$$w_{M, M-n} = 2\hbar^{-2} \overline{|(\mathcal{H}_{jk})_{M, M-n}|^2} \sum_m |P_{mn}(\cos \beta_0) \exp(-im\gamma_0) Y'_{2m}(\theta'_{jk}, \varphi'_{jk})|^2 \times \frac{\tau_c^{-1} (-\cos n\chi)}{[\tau_c^{-1} (1 - \cos n\chi)^2 + \omega_{M, M-n}^2]}. \quad (9)$$

Выражение (9) для скорости магнитной релаксации отличается от ранее известных ⁽¹⁻⁷⁾ тем, что в явном виде входит параметр χ , характеризующий симметрию кристаллической решетки.

Однако исследования ширины резонансной линии $\delta\nu$ я.м.р. показывают, что в присутствии заторможенного вращения в твердых телах около фиксированной оси $\delta\nu$ имеет вид ^(8, 9, 15)

$$(\delta\nu)^2 = A^2 (2/\pi) \operatorname{arctg} [a\delta\nu/\lambda_c],$$

где A — ширина резонансной линии поглощения для жесткой решетки, $\lambda_c = 1/2\pi\tau_c$ — скорость вращения молекулы. При значениях $\tau_c^{-1} \gg A$ ширина резонансной линии сужается движением⁽⁹⁾. Сужение ширины резонансной линии, очевидно, означает, что локальное магнитное поле, создаваемое соседними магнитными ядрами на исследуемом ядре, усредняется до некоторой величины и при этом исследуемое ядро уже не «чувствует» симметрии кристаллической решетки. Таким образом уравнение (9) применимо только при «медленных» переориентационных движениях молекул ($\tau_c^{-1} < A$). Тогда, учитывая, что обычно легко выполняется условие $\omega_{M, M-n} \gg A$, выражение (9) упрощается и записывается

$$w_{M, M-n} = 2\hbar^{-2} |(\mathcal{H}_{jk})_{M, M-n}|^2 \sum_m |P_{mn}(\cos \beta_0) \exp(-im\gamma_0) Y'_{2m}(\theta'_{jk}, \varphi'_{jk})|^2 \times \\ \times \frac{1 - \cos n\chi}{\omega_{M, M-n}^2 \tau_c} \quad (10)$$

При «быстрых» же движениях молекул ($\tau_c^{-1} \gg A$) для вычисления скорости магнитной релаксации благодаря заторможенному вращению около фиксированной оси более разумно применить модель вращения броуновского типа, как в жидкости. Для этого случая использование уравнения (4) с теорией возмущения⁽¹¹⁾, зависящей от времени, приводит к выражению для вероятности переходов

$$w_{M, M-n}^{(r)} = 2\hbar^{-2} |(\mathcal{H}_{jk})_{M, M-n}|^2 \sum_m |P_{mn}(\cos \beta_0) \exp(-im\gamma_0) Y'_{2m}(\theta'_{jk}, \varphi'_{jk})|^2 \times \\ \times \frac{\tau_c}{1 + \omega_{M, M-n}^2 \tau_c} \quad (11)$$

Обычно при «быстрых» заторможенных вращениях легко выполняется условие $\omega_{M, M-n} \tau_c \ll 1$.

Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации в (9) и (11) определяется параметром τ_c , зависимость которого от температуры T и величины потенциального барьера U определяется в виде⁽¹⁶⁾

$$\tau_c = \tau_0 \exp(U/RT), \quad (12)$$

где τ_0 — период крутильных колебаний молекулы в потенциальной яме, в молекулярных кристаллах имеющий величину $\sim 10^{-13}$ сек.

В формулах (9) и (11) углом β_0 в явном виде учитывается анизотропия скорости релаксации в монокристалле относительно внешнего магнитного поля H_0 . Заметим, что выражение (9) для конкретных значений χ приводит к определенным значениям $(T_1)_{\min}$. Например, для $\chi = 2/3\pi$ значение $(T_1)_{\min}$ наступает при $\omega\tau_c \sim 1,2$. Аналогичное поведение температурной зависимости T_1 наблюдалось (см. § 6 гл. X⁽¹⁷⁾; ⁽¹⁸⁾). Однако в большинстве случаев температурный ход T_1 в молекулярных кристаллах описывается аналогичной (11) формулой^(15, 17-20), и $(T_1)_{\min}$ из (11) наступает при $\omega\tau_c \sim 0,6$.

Применение формул (9) и (11) для «медленных» и «быстрых» заторможенных вращений четко не ограничено движением, так как даже при выполнении условия $\tau_c^{-1} \gg A$ ширина линии $\delta\nu$ в я.м.р. может не сужаться, в то время как в спектрах я.к.р. проявления такого вида движений четко разделены исчезновением сигнала и появлением его после фазового перехода⁽²¹⁻²⁴⁾.

Подробное исследование температурной зависимости при широком диапазоне температур в монокристаллах дало бы возможность судить о справедливости нашего подхода к вопросам о механизме релаксации и динамике движения молекул при анизотропных заторможенных вращениях.

Коломенский педагогический институт

Поступило

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

29 XII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. Bloembergen, *Phys. Rev.*, **104**, 1542 (1956). ² E. O. Stejskal, H. Gutowsky, *J. Chem. Phys.*, **28**, 388 (1958). ³ D. E. Woessner, *J. Chem. Phys.*, **36**, 1 (1962). ⁴ R. De Micheli, L. Giulotto, G. Nardelli, *Phys. Rev.*, **131**, 1619 (1963). ⁵ R. De Micheli, L. Giulotto, *Nuovo Cim.*, **37**, 726 (1965). ⁶ D. G. Look, L. J. Lowe, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3437 (1966). ⁷ D. G. Look, L. J. Lowe, *J. Chem. Phys.*, **44**, 2995 (1966). ⁸ H. S. Gutowsky, G. E. Pake, *J. Chem. Phys.*, **18**, 162 (1950). ⁹ J. G. Powles, H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1692 (1955). ¹⁰ Е. Н. Иванов, К. А. Валиев, *Оптика и спектроскопия*, **19**, в. 6, 897 (1965). ¹¹ N. Bloembergen, E. Purcell, R. Pound, *Phys. Rev.*, **73**, 679 (1948). ¹² R. Kubo, K. Tomita, *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 888 (1954). ¹³ К. А. Валиев, М. М. Зарипов, *ЖЭТФ*, **42**, в. 2, 503 (1962). ¹⁴ А. Эдмондс, *Сборн. Деформация атомных ядер*, ИЛ, 1958. ¹⁵ Э. Эндрю, *Ядерный магнитный резонанс*, ИЛ, 1957. ¹⁶ Я. И. Френкель, *Собр. избр. тр.*, **3**, Изд. АН СССР, 1950. ¹⁷ А. Аб-рагам, *Ядерный магнетизм*, ИЛ, 1963. ¹⁸ P. S. Allen, A. Cowking, *J. Chem. Phys.*, **49**, 789 (1968). ¹⁹ J. L. Ragle, A. P. Caron, *J. Chem. Phys.*, **40**, 3437 (1964). ²⁰ U. Lähteenmäki, L. Niemelä, P. Ruukko, *Phys. Lett.*, **25A**, 460 (1967). ²¹ Т. Токухиро, *J. Chem. Phys.*, **41**, 438 (1964). ²² Р. Ш. Лотфуллин, Г. К. Семин, *ЖСХ*, **9**, 813 (1968). ²³ Р. Ш. Лотфуллин, Г. К. Семин, *Кристаллография*, **14**, в. 5, 809 (1969). ²⁴ R. Sh. Lotfullin, G. K. Semin, *Phys. Status Solidi*, **35**, 133 (1969).