

КРОСС-СИНГУЛЯРНЫЕ ПРОВАЛЫ В ЛИНИИ ПОГЛОЩЕНИЯ ЯМР ПОЛИКРИСТАЛЛОВ С ИЗОЛИРОВАННЫМИ ПАРАМИ СПИНОВ

О.В.Фалалеев, Л.Г.Фалалеева

Институт физики им. Л.В.Киренского Сибирское отделение РАН

660036 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 8 июня 1998 г.

Численными расчетами линии поглощения ЯМР для 10-спиновой ($I = 1/2$) модели получены кросс-сингулярные провалы в центре спектров поликристаллов пейковских систем, то есть систем, содержащих хорошо изолированные парные группировки. Физической причиной таких провалов является поведение флип-флоп составляющей межпарных диполь-дипольных взаимодействий ("фактор 6/5"). Отмечаются случаи экспериментального проявления кросс-сингулярных провалов.

PACS: 76.60.Jx

Кросс-сингулярные провалы представляются наиболее интригующими среди так называемых кросс-сингулярных эффектов, обнаруживаемых при определенных условиях в хорошо разрешенных спектрах ЯМР поликристаллических образцов [1, 2]. Они обусловлены наличием сингулярности в распределении по спектру поликристалла частот, соответствующих пересекающимся спектральным линиям отдельных кристаллитов.

К настоящему времени окончательно изученными как теоретически, так и экспериментально можно считать лишь кросс-сингулярные провалы в спектрах ЯМР ^{19}F октаэдрических молекул и ионов с достаточно большой анизотропией химического сдвига ядер фтора [3-5]. Недавно были экспериментально обнаружены кросс-сингулярные провалы в спектрах фторных систем более общего вида, а именно, — не содержащих изолированных группировок [6]. К сожалению, пока еще нет экспериментальных данных по кросс-сингулярным провалам, предсказываемым теоретически для изолированных двуспиновых систем с анизотропным химическим сдвигом резонирующих ядер [7,8].

Аналитическим расчетом формы линии ЯМР для поликристалла, содержащего изолированные пары квадрупольных ядер с $I = 1$, легко убедиться в существовании аналогичного кросс-сингулярного провала. Как и в случае ядер с анизотропным химическим сдвигом, за него ответственна флип-флоп составляющая диполь-дипольного взаимодействия между спинами. Разница лишь в том, что вместо "фактора 9/4", описывающего увеличение второго момента пересекающихся спектральных компонент, во втором случае проявляется "фактор 6/5" [9]. Поэтому возможность обнаружения кросс-сингулярных провалов в поликристаллических спектрах квадрупольных ядер вполне очевидна, несмотря на отсутствие экспериментальных данных (за исключением, по-видимому, спектра ЯМР ^2D оксида политетраметилена [10]).

Значительно труднее обстоит дело с обоснованием кросс-сингулярной природы провалов, иногда наблюдаемых в чисто диполь-дипольных системах. Так, например, уже несколько лет не удается прийти к единому мнению о происхожде-

нии необычного провала, уверенно зафиксированного в спектре ЯМР ^1H деллаита, $\text{Ca}_6(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$, содержащего хорошо изолированные пары протонов [1,2]. Причина прежде всего заключается в том, что, в отличие от рассмотренных выше случаев, когда тонкая структура спектра поликристалла описывается химическими сдвиговыми или квадрупольными эффектами, а в формировании кросс-сингулярного провала участвует диполь-дипольное взаимодействие между спинами изолированной пары, в чисто диполь-дипольном случае [11] с пейковской структурой спектра [12] необходимо иметь дело с межпарными диполь-дипольными взаимодействиями, охватывающими все окружающие спины и учитываемыми в модели гауссова уширения, которая, как хорошо известно, не может дать каких-либо аномалий [13]. Немаловажным является и то обстоятельство, что "фактор 6/5", давно обращающий на себя внимание в связи с пейковскими системами [14–16], все еще недостаточно убедительно продемонстрирован экспериментально даже для молекул H_2O , испытывающих 180° -флиппинг (обмен протонами) [17], когда аналогия с квадрупольными ($I = 1$) ядрами наиболее очевидна. К сожалению, неуверительной оказалась и наша попытка [18] получения кросс-сингулярного провала на основе четырехспиновой ($I = 1/2$) модели, традиционно используемой для анализа межпарного диполь-дипольного взаимодействия.

Тем не менее, активные поиски альтернативных причин для объяснения обсуждаемой аномалии неизбежно возвращали к кросс-сингулярному механизму, как к единственно возможному. Поэтому мы решили провести численные расчеты формы линии ЯМР с использованием достаточно большого количества спинов, чтобы можно было сформировать квазинепрерывные компоненты пейковского дублета. Используя стандартную методику [19] и наши реальные компьютерные возможности, мы остановились на 10-спиновой системе. По существу данную работу можно расценивать как вычислительный эксперимент с пятью идентичными жесткими (то есть без 180° -флиппинга) спиновыми парами. Несмотря на то, что такая система не имеет непосредственного отношения к какому-либо конкретному соединению, она позволяет получить общее представление о характере коллективного проявления межпарных диполь-дипольных взаимодействиях в пейковских объектах.

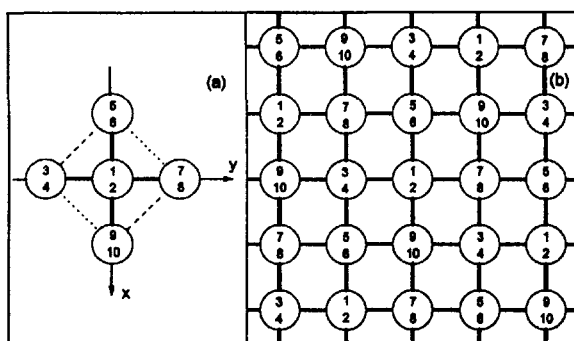


Рис.1. Используемая модель 10-спиновой группировки (а), включая вариант с "квазициклическими" краевыми условиями (б)

Уже первые результаты оправдали ожидания. Они были получены на примере эквидистантного расположения в плоскости xy спиновых пар единичной длины, ориентированных вдоль оси z . Как показано на рис.1а, где нумерация спинов дана цифрами в кружках, центральная пара в начале координат $(0, 0, \pm 0.5)$ окружена

с четырех сторон ($\pm r, \pm r, \pm 0.5$) эквивалентными парами. Расстояние r позволяет варьировать степень изолированности пейковских пар, то есть степень разрешенности пейковского спектра, определяемого внутривпарными взаимодействиями. Набор из 40 диполь-дипольных констант между спинами разных пар, из которых в общем случае только 18 различных, удобно разбить на группы в соответствии с межпарными расстояниями: r (показаны на рис.1а двойными и жирными линиями), $r\sqrt{2}$ (штриховыми и точечными линиями) и $2r$ (не показаны). Наиболее сильными взаимодействиями, как правило, являются отнесенные к первой группе, хотя из-за анизотропии они часто отходят на задний план.

На рис.2а представлен спектр ЯМР "поликристалла", полученный при оптимальном значении $r = 2.5$. Как видно, здесь явно проявляется центральный провал, глубина которого практически не уступает экспериментально наблюдаемой в деллаите. С увеличением r провал исчезает; с уменьшением r он размывается при усложняющейся структуре всего спектра (пары становятся неизолированными). Такое поведение характерно для кросс-сингулярных провалов [1,4]. Кроме r , глубина провала зависит от ориентации спиновых пар и от геометрии их взаимного расположения, что часто приводит к его исчезновению.

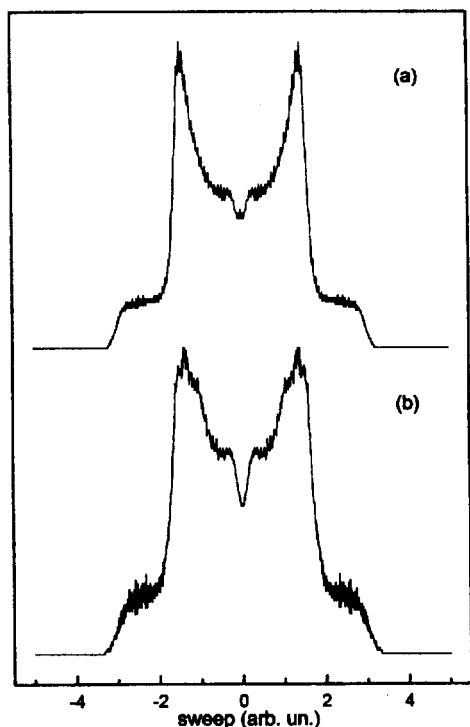


Рис.2. Расчетные спектры поликристалла для вариантов (а) и (б) соответственно

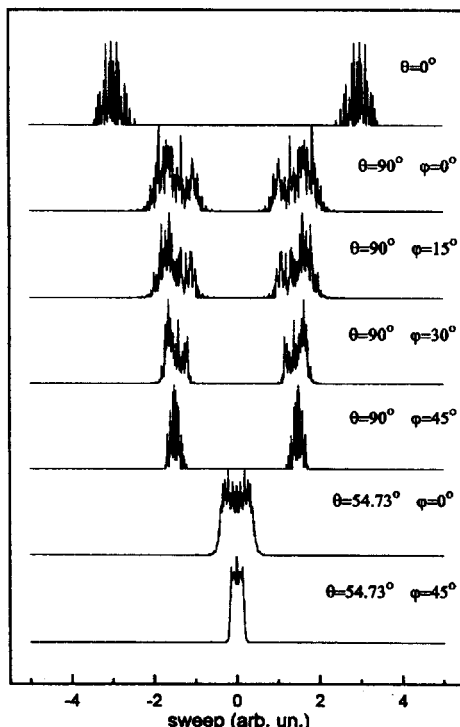


Рис.3. Типичные примеры спектров монокристалла (вариант (б)) для некоторых ориентаций вектора магнитного поля

Как отмечалось, в реальных кристаллах (даже, например, в цеолитах) трудно найти изолированные кластеры с несколькими хорошо изолированными, в свою очередь, парами ядер. Обычно все пары находятся примерно в одинаковых окружениях,

в используемой же модели (рис.1а) на одну центральную пару приходится четыре периферийных, что принципиально отличается от типичной экспериментальной ситуации. Выходом из положения могло бы стать использование циклических краевых условий [20], однако ограниченное количество спинов позволяет более или менее строго применить их только для одномерного расположения пар, которое предполагается детально изучить.

Тем не менее, пожертвовав учетом всех взаимодействий, кроме отмеченных двойными и жирными линиями, мы использовали своеобразные "квазициклические" краевые условия, позволившие поместить каждую из пяти спиновых пар в одинаковое окружение. Топологически такую модель можно представить любым пятивершинником (звездой, треугольной бипирамидой и пр.), но мы предпочитаем двумерное изображение, показанное на рис.1б. Разумеется, из-за малого числа пар и такая модель не претендует на анализ реальных ситуаций, тем не менее, она расширяет возможности изучения спектральных проявлений межпарных диполь-дипольных взаимодействий. По сравнению с предыдущей моделью здесь искусственно усилен вклад межпарных взаимодействий. При этом количество различных диполь-дипольных констант уменьшается с 18 до 6, однако для компонент пейковских дублетов в "монокристалле" удается сохранить квазинепрерывность, как это видно из рис.3. Исключение составляет лишь первый спектр (при $H_0 \parallel z$), где в силу высокой симметрии различными являются лишь 2 константы межпарных взаимодействий. (Когда остается одна межпарная константа, компоненты становятся линейчатыми.)

В спектре "поликристалла", представленном на рис.2б, для такой модели с $r = 2.5$ центральный провал проявился существенно более ярко. Интересно, что, несмотря на естественное уширение пейковской структуры спектра, ширина провала сохранилась (что и привело к росту его глубины). В целом, "квазизацикленная" модель дает кросс-сингулярный провал, более устойчивый к изменению ориентации и взаимного расположения спиновых пар.

Отметим здесь, что все спектры на рис.2 и 3 представлены гистограммами с шагом 0.01 усл. ед. горизонтальной шкалы свиппирования (развертки частоты, магнитного поля и пр.). Никаких мер для сглаживания расчетных кривых не предпринималось. Спектры поликристаллов получены обычным суммированием монокристалльных с шагом изменения сферических углов $\Delta\theta = \Delta\varphi = 1^\circ$ и весовыми множителями $\sin\theta$. Явная зашумленность расчетных спектров обусловлена не погрешностями вычислений (скажем, из-за диагонализации больших матриц), а фактической дискретной природой спектров из-за малого количества спинов. Просматриваемая иногда дублетная структура компонент также обусловлена малым числом пар.

Кросс-сингулярная природа полученных расчетным путем провалов в пейковских спектрах вытекает из того обстоятельства, что значения вторых моментов отдельных компонент в разрешенных дублетах действительно составляют 5/6 от ван-флековских значений, и только при $\theta \approx 55^\circ$ они строго равны ван-флековским. Поэтому в центральной точке спектра, где только и пересекаются спектральные линии, их ширина внезапно немного увеличивается, что приводит к "недобору" интегральной интенсивности при усреднении по θ и φ .

Самым удивительным обстоятельством, затрудняющим восприятие кросс-сингулярного механизма, является то, что существенно более сильное изменение

ширины компонент за счет анизотропии межпарного ван-Флековского второго момента (наглядно иллюстрируемой рис.3) практически не проявляется на спектре поликристалла, поскольку оно "размазано" по всему спектру.

Из представленных результатов следует, что кросс-сингулярный провал является неотъемлемым свойством пейковских спектров ЯМР. Однако он весьма чувствителен к взаимному расположению пейковских пар, что часто приводит к его исчезновению. Экспериментальное обнаружение кросс-сингулярного провала, по-видимому, требует более разрешенных спектров, чем обычно наблюдаются в жестких кристаллогидратах. Так, кроме отмеченного выше деллаита, можно указать на отчетливый кросс-сингулярный провал в спектре ЯМР ^1H трихлоруксусной кислоты [21], хотя авторы и не обратили на него внимание. Имеются и более показательные случаи, см., например, [22], когда сильно выраженный провал в спектре ЯМР ^1H частично дегидратированного шестиводного перхлората магния, зарегистрированный на производной как "линия обратной фазы", был воспринят в качестве дополнительного узкого пика с соответствующими физическими выводами.

Для накопления статистики по зависимости глубины кросс-сингулярного провала от особенностей взаимного расположения пар необходимо усовершенствовать используемую расчетную методику, для чего имеется достаточно резервов. В частности, глубокая аналогия с квадрупольными системами позволяет существенно увеличить количество пейковских пар в численных моделях, где роль пары возьмет на себя ядро с $I = 1/2$, а пейковское расщепление будет заменено квадрупольным.

Авторы благодарят В.Е.Зобова, О.П.Кухлевского, А.С.Федорова а также А-Р.Гриммера (A-R.Grimmer) и Ж.Вирлета (J.Virlet) за полезные обсуждения. Финансовая помощь красноярской фирмы "КРИПОЛ Лтд" способствовала эффективным зарубежным контактам по тематике работы.

1. Э.П.Зеер, В.Е.Зобов, О.В.Фалалеев, *Новые эффекты в ЯМР поликристаллов*, Новосибирск: Наука, 1991.
2. A-R.Grimmer and B.Blumich, *Introduction to Solid-State NMR*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1994.
3. М.Л.Афанасьев, Э.П.Зеер, О.В.Фалалеев и др., ДАН СССР **303**, 1396 (1988).
4. Э.П.Зеер, О.В.Фалалеев, Ю.Н.Иванов и др., *Хим.физика* **8**, 1067 (1989).
5. О.В.Фалалеев, М.Л.Афанасьев, Э.П.Зеер, *ЖСХ* **35**, 68 (1994).
6. O.V.Falaleev, O.P.Kukhlevsky, V.N.Voronov et al., *Abstr. 13th Europ. Exper.NMR Conference*, Paris, 1996.
7. E.P.Zeer, O.V.Falaleev, and V.E.Zobov, *Chem. Phys. Lett.* **100**, 24 (1983).
8. В.Е.Зобов, в кн: *ЯМР и структура кристаллов*, ИФ СО РАН, Красноярск, 1984.
9. А.Абрагам, *Ядерный магнетизм*, М.: ИИЛ, 1963.
10. J.P.Beyl, B.Meurer, and P.Spegt, *Bruker Report* **1**, 6 (1981).
11. J.H.Van Vleck, *Phys. Rev.* **74**, 1168 (1948).
12. G.E.Pake, *J. Chem. Phys.* **16**, 327 (1948).
13. А.А.Лундин, Б.Н.Провоторов, *ЖЭТФ* **70**, 2201 (1976).
14. F.Reif and E.M.Purcell, *Phys. Rev.* **91**, 631 (1953).
15. B.Pedersen, *Chem. Phys. Lett.* **1**, 373 (1967).
16. N.Boden and Y.K.Levine, *Mol. Phys.* **29**, 1221 (1975).
17. B.Pedersen, *J.Chem.Phys.* **39**, 720 (1963).
18. О.В.Фалалеев, О.П.Кухлевский, Л.Г.Фалалеева, Препр.450Ф, ИФ СО РАН, Красноярск, 1987.
19. S.K.Garg, J.A.Ripmeester, and D.V.Davidson, *J. Magn. Res.* **35**, 145 (1979).
20. M.Engelsberg, I.J.Lowe, and J.L.Carolan, *Phys. Rev.* **B7**, 924 (1973).
21. M.E.Stoll, A.J.Vega, and R.W.Vaughan, *J. Chem. Phys.* **69**, 5458 (1978).
22. Р.А.Газаров, В.Ф.Чуваев, В.И.Спицын, ДАН СССР **222**, 859 (1975).