ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2021, том 85, № 8, с. 1154–1158

УДК 539.143.43:539.199

ВЛИЯНИЕ ТРЕХСПИНОВЫХ ГРУПП НА СПАД СВОБОДНОЙ ИНДУКЦИИ И ПЕРВИЧНОЕ СПИНОВОЕ ЭХО В ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРАХ СО СВОБОДНЫМИ КОНЦАМИ

© 2021 г. Т. П. Кулагина[1, *], Г. Е. Карнаух[1], И. Ю. Голубева[2]

[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия*

[2]*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова", Москва, Россия*

**E-mail: _tan@icp.ac.ru*

Поступила в редакцию 12.03.2021 г.
После доработки 05.04.2021 г.
Принята к публикации 28.04.2021 г.

Предложена теория сигналов спада свободной индукции и первичного спинового эха в линейных гибкоцепных полимерах, содержащих изолированные группы дипольно связанных трех спинов с произвольными константами диполь-дипольного взаимодействия. Предложен новый метод расчета сигналов первичного эха после воздействия двух радиочастотных импульсов в широком температурном интервале.

DOI: 10.31857/S0367676521080172

ВВЕДЕНИЕ

Наблюдаемые спектры ЯМР бывают более простые, чем спектры изолированной группы спинов, вследствие уширения под влиянием окружающих спинов и частичного усреднения [1, 2] дипольного взаимодействия спинов. Обычно трехпиновые группы рассматриваются в модели эквивалентных ядер, расположенных в вершинах равностороннего треугольника. Однако, представляет интерес исследование трехспиновой группы с различными константами диполь-дипольного взаимодействия (ДДВ).

До последнего времени аналитические выражения для спада свободной индукции (ССИ) и первичного спинового эха (СЭ) в работах и [1–5] не приведены, что затрудняет расчеты и получение информации о структуре и ориентации трехспиновых групп из сигналов ЯМР. В данной работе предложен новый метод расчета ССИ и СЭ в системе дипольно-связанных трех спинов 1/2 с произвольными константами ДДВ. В этом методе впервые использованы симметрии, определяемые спиновым обменом и операцией переворота всех спинов вокруг оси начальной поляризации и направлением импульсов при формировании солид-эха. Использование этих симметрий позволило свести расчеты с матрицей 8-го порядка к расчетам на двух матрицах 3 порядка [6–8]. Расчеты показали качественное соответствие теории и эксперимента [5] в твердом теле.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе предложена теория сигналов первичного эха (СЭ) в полимерах, содержащих группы дипольно связанных трех спинов 1/2 с произвольными константами диполь-дипольного взаимодействия (ДДВ). Предложен новый метод расчета сигналов СЭ $A_3(t, \tau)$ после воздействия импульсной последовательности: $\left(\frac{\pi}{2}\right)_y - \tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x - t$ [6].

В данной системе гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия определяется формулой:

$$\begin{aligned}\hat{H}_d^z = {} & b_{12}(2\hat{S}_1^z\hat{S}_2^z - \hat{S}_1^x\hat{S}_2^x - \hat{S}_1^y\hat{S}_2^y) + \\ & + b_{23}(2\hat{S}_2^z\hat{S}_3^z - \hat{S}_2^x\hat{S}_3^x - \hat{S}_2^y\hat{S}_3^y) + \\ & + b_{31}(2\hat{S}_3^z\hat{S}_1^z - \hat{S}_3^x\hat{S}_1^x - \hat{S}_3^y\hat{S}_1^y).\end{aligned} \quad (1)$$

В расчете [6, 7] были использованы две симметрии, связанные со следующими операциями:

1. Переворот всех спинов вокруг оси x. Пространство всех состояний R разбивается на два подпространства четных R_e и нечетных R_0 относительно этого переворота состояний.

2. Спиновый обмен. Пространство всех состояний R разбивается на два подпространства симметрических R_s и антисимметрических R_a относительно спинового обмена состояний.

Проведены аналитические вычисления сигнала СЭ от изолированной группы трех спинов и получена следующая формула сигнала солид-эха $A_3(\tau, t)$ [6]:

$$\begin{gathered}A_3(\tau,t)=\frac{1}{64}(27\cos^4\beta-18\cos^2\beta+7)+\frac{3}{32}(\cos^2\beta+2\cos\beta+1)\cos\omega_{12}(\tau-t)+\\+\frac{3}{32}(\cos^2\beta-2\cos\beta+1)\cos\omega_{13}(\tau-t)+\frac{27}{128}(\cos^4\beta-2\cos^2\beta+1)\cos\omega_{23}(\tau-t)+\\+\frac{1}{32}(-3\cos^2\beta-2\cos\beta+1)\cos\omega_{12}(\tau+t)+\frac{1}{32}(-3\cos^2\beta+2\cos\beta+1)\cos\omega_{13}(\tau+t)+\\+\frac{3}{128}(9\cos^4\beta-10\cos^2\beta+1)\cos\omega_{23}(\tau+t)-\frac{3}{32}(\cos^2\beta-1)(\cos(\omega_{13}\tau-\omega_{12}t)+\\+\frac{3}{64}(-3\cos^3\beta+\cos^2\beta+3\cos\beta-1)(\cos(\omega_{24}\tau-\omega_{12}t)+\cos(\omega_{23}t-\omega_{12}\tau))+\\+\frac{9}{64}(\cos^3\beta-\cos\beta+1)(\cos(\omega_{23}\tau-\omega_{13}t)+\cos(\omega_{23}t-\omega_{13}\tau))+\frac{3}{32}(\cos^2\beta-1)\times\\\times(\cos(\omega_{13}\tau+\omega_{12}t)+\cos(\omega_{12}t+\omega_{12}\tau))+\frac{3}{64}(3\cos^3\beta+\cos^2\beta-3\cos\beta-1)\\(\cos(\omega_{23}\tau+\omega_{13}t)+\cos(\omega_{23}t+\omega_{13}\tau))-\frac{9}{64}(\cos^3\beta+\cos^2\beta-\cos\beta-1)(\cos(\omega_{23}\tau+\omega_{12}t)+\\+\cos(\omega_{23}t+\omega_{12}\tau))+\frac{1}{32}(9\cos^2\beta+3\cos^2\beta-5\cos\beta+1)(\cos\omega_{12}\tau+\cos\omega_{12}t)-\\-\frac{1}{32}(9\cos^3\beta-3\cos^2\beta-5\cos\beta+1)(\cos\omega_{13}\tau+\cos\omega_{13}t)-\\-\frac{3}{64}(9\cos^4\beta-10\cos^2\beta+1)(\cos\omega_{23}\tau+\cos\omega_{23}t),\end{gathered}\tag{2}$$

где $\sigma_1 = b_{12} + b_{23} + b_{31}$, $\sigma_2 = b_{12}b_{23} + b_{23}b_{31} + b_{31}b_{12}$,

$$\lambda_1=\frac{\sigma_1}{2},\ \lambda_2\frac{-\sigma_1-\chi}{4},\ \lambda_3=\frac{-\sigma_1+\chi}{4},$$

$$\chi=\sqrt{9\sigma_1^2-24\sigma_2},\ \cos\beta=\frac{\sigma_1}{\sqrt{9\sigma_1^2-24\sigma_2}},$$

$$\omega_{ij}=\lambda_i-\lambda_j.$$

Вводя $t = \tau$, получаем сигнал СЭ в трехспиновой группе с одинаковыми константами ДДВ b:

$$A_3(t)=\frac{5}{8}+\frac{1}{2}\cos\left(\frac{3bt}{2}\right)-\frac{1}{8}\cos(3bt).\tag{3}$$

При $\sigma_1 = 0$ введем $\omega=\frac{\sqrt{-6\sigma_2}}{2}=\sqrt{M/2}$, $M_2=\omega_{3loc}^2 = 3/2\left(b_{12}^2+b_{12}^2+b_{23}^2\right)$ – второй момент трехспиновой системы. Тогда СЭ определяется как:

$$\begin{gathered}A_3(t)=\frac{41}{128}+\frac{11}{16}\cos(\omega y)+\frac{5}{32}\cos(2\omega t)-\\-\frac{3}{16}\cos(3\omega t)+\frac{3}{128}\cos(4\omega t)=\\=1-4\sin^4\frac{\omega t}{2}+3\sin^8\frac{\omega t}{2}.\end{gathered}\tag{4}$$

При $t = \tau$ формула (2) приобретает вид:

$$\begin{gathered}A_3(t)=\frac{65}{128}-\frac{33}{64}\cos^2\beta+\frac{81}{128}\cos^4\beta+\frac{1}{32}(11-19\cos\beta-3\cos^2\beta+27\cos^3\beta)\cos(\omega_{12}t)\\+\frac{1}{32}(11+19\cos\beta-3\cos^2\beta-27\cos^3\beta)\cos(\omega_{13}t)+\frac{3}{32}(1+8\cos^2\beta-9\cos^4\beta)\cos(\omega_{23}t)+\\+\frac{1}{32}(1-2\cos\beta-3\cos^2\beta)\cos(2\omega_{12}t)+\frac{1}{32}(1+2\cos\beta-3\cos^2\beta)\cos(2\omega_{13}t)+\\+\frac{3}{128}(1-10\cos^2\beta+9\cos^4\beta)\cos(2\omega_{23}t)+\frac{3}{16}(-1+\cos^2\beta)\cos((\omega_{12}+\omega_{13})t)+\\+\frac{3}{32}(-1+3\cos\beta+\cos^2\beta-3\cos^3\beta)\cos((\omega_{12}-\omega_{23})t)+\\+\frac{3}{32}(-1-3\cos\beta+\cos^2\beta+3\cos^3\beta)\cos((\omega_{13}+\omega_{23})t).\end{gathered}\tag{5}$$

Сигнал между первым и вторым импульсом выражает сигнал ССИ $G_3(t)$, который определяется следующей формулой [8]:

$$G_3(t) = \frac{1}{8}(1 + 3\cos^2\beta) + \frac{3}{8}\sin^2\beta\cos\omega_{32}t + \\ + \frac{1}{2}\cos^2\frac{\beta}{2}\cos\omega_{12}t + \frac{1}{2}\sin^2\frac{\beta}{2}\cos\omega_{13}t. \quad (6)$$

В случае эквивалентных ядер с константой ДДВ b формула ССИ принимает вид:

$$G_3(t) = 1 - \sin^2\frac{3bt}{2}. \quad (7)$$

ССИ в линейных полимерах без зацеплений рассчитываются в модели Андерсона–Вейса с соответствующими корреляционными функциями молекулярных движений $k_i(\tau)$ [9]:

$$G_i(t) = \exp\left(-\omega_{loc}^2\int_o^t (t-\tau)k_i(\tau)d\tau\right),\ i = 1, 2, \quad (8)$$

где ω_{loc} – среднее локальное поле, создаваемое на любом спине как спинами, принадлежащими выделенному сегменту, так и всеми остальными спинами цепи.

$$k(\tau) = (1-\alpha)k_1(\tau) + \alpha k_2(\tau), \quad (9)$$

где α – доля крупномасштабного движения (эмпирический коэффициент), для сетчатой структуры и цепей со свободными концами $\alpha = 0.05$.

$k_1(\tau) = \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_c}\right)$ – корреляционная функция Бломбергена–Парселла–Паунда, характеризующая мелкомасштабные движения полимерной цепи в низкотемпературной области ($T_c < T < T_c + 50°$), где τ_c – характерное время корреляции молекулярных движений, которое связано с температурой T по закону Аррениуса: $\tau_c = \tau_0\exp\left(\frac{E}{kT}\right)$.

$k_2(\tau) = \frac{1}{N_0}\sum_{p=1}^{N_0}\exp\left(-\frac{p^2\pi^2\tau}{\tau_c N_0^2}\right)$ – корреляционная функция Каргина–Слонимского–Рауза, характеризующая крупномасштабные движения сегментов полимерной цепи в среднетемпературном интервале ($T_c + 50° < T < T_c + 100°$) N_0 – длина полимерной цепи в количестве длин сегментов.

Для цепей со свободными концами ССИ имеет вид [8]:

$$G_r(t) = G_1(t)G_2(t). \quad (10)$$

ССИ в линейном полимере, содержащем выделенные трехспиновые группы, выражается следующей формулой:

$$G(t) = G_3(t)G_r(t), \quad (11)$$

где $G_3(t)$ – ССИ в системе трех спинов (6).

Аналогично выглядит выражение СЭ для всей спиновой системы:

$$A(t,\tau) = A_3(t,\tau)A_r(t,\tau), \quad (12)$$

где $A_r(t, \tau)$ – сигнал первичного эха в полимерах [9].

Формула для расчета первичного эха $A_r(t, \tau)$ – в полимерах получена на основе общего теоретического подхода, предложенного в работе [9], и связана со средним квадратом случайного изменения фазы $\langle\delta^2\varphi_i\rangle$ вследствие изменения локального магнитного поля на спине ядра соотношением:

$$A_{id} = \exp\left[-\frac{1}{2}\langle\delta^2\varphi_i\rangle\right]. \quad (13)$$

Для определения связи $\langle\delta^2\varphi_i\rangle$ со средним квадратом смещения ядер получены формулы, справедливые для любых случайных процессов. По условию аддитивности смещений $r(t_i, t_j)$ на отрезке времени $[t_i, t_j]$ для каждой реализации случайного процесса справедливо равенство:

$$r(t_1,t_2) + r(t_2,t_3) = r(t_1,t_3). \quad (14)$$

Для корреляции смещений стационарных процессов получена эквивалентная (14) формула:

$$\langle r(t_1,t_2)\,r(t_3,t_4)\rangle = \frac{1}{2}(\langle r^2(t_1,t_4)\rangle + \\ + \langle r^2(t_2,t_3)\rangle - \langle r^2(t_1,t_3)\rangle - \langle r^2(t_2,t_4)\rangle). \quad (15)$$

С помощью формулы (15) получено выражение среднего квадрата смещений для эхо в стационарных условиях:

$$\langle(r(0,\tau) - r(\tau,\tau+t))^2\rangle = \\ = 2\langle r^2(\tau)\rangle + 2\langle r^2(t)\rangle - \langle r^2(\tau+t)\rangle. \quad (16)$$

Величина $\langle r^2(t)\rangle$ задается уравнением

$$\langle r^2(t)\rangle = 2\langle\omega_{loc}^2(0)\rangle\int_0^t (t-t')\,k(t')\,dt', \quad (17)$$

Из формул (16), (17), (8) следует связь сигнала СЭ с ССИ:

$$A_r(t,\tau) = \frac{G_r(t)^2 G_r(\tau)^2}{G_r(\tau+t)}. \quad (18)$$

В данной работе рассматривалась модель при слабом влиянии спинов полимерной цепи на трехспиновую группу ($\omega_{3loc}^2/(\omega_{loc}^2 > 1)$ и без учета подвижности спинов внутри группы. Проведено моделирование сигналов ССИ и СЭ в гибкоцепных линейных полимерах со свободными концами, содержащих изолированные группы трех спинов 1/2, по формулам (11), (18) с корреляционной функцией (9) при различных значениях времени корреляции τ_c (рис. 1–3). Из рис. 2 и 3

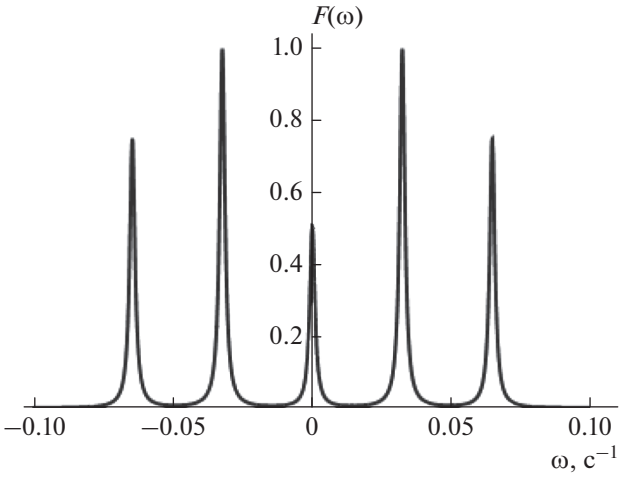

Рис. 1. Форма линии $F(\omega)$ при разных константах ДДВ $\sigma_1 = 0$, $\sigma_2 = -7 \cdot 10^{-4}\ c^2$, $N = 20$, $\tau_c = 0.001c$.

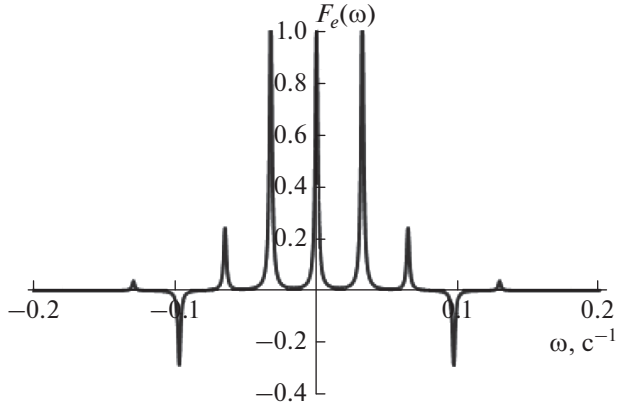

Рис. 2. Фурье-преобразование СЭ $F_e(\omega)$ при различных константах ДДВ $\sigma_1 = 0$, $\sigma_2 = -7 \cdot 10^{-4}\ c^2$, $N = 20$, $\tau_1 = 10^{-5}\ c$, $\tau_c = 0.001c$.

видно, что для расчетных параметров при уменьшении τ_c влияние спинов, принадлежащих полимерной цепи, уменьшается, и трехспиновая группа проявляется активнее.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе развита теория сигналов ССИ и СЭ в линейных полимерах, содержащих изолированные трехспиновые группы с произвольными константами ДДВ. На основе предложенной ранее теории [9] получена формула первичного эха в линейных полимерах, содержащих выделенные трехспиновые группы, Проведены расчеты сигналов ССИ и СЭ в линейных полимерах с группой трех спинов 1/2 с эквивалентыми и произвольными константами ДДВ с использованием точной аналитической формулы [6, 7]. Расчеты сигналов ССИ указывают на то, что в форме линии при одинаковых константах ДДВ наблюдаются 3 пика, а при различных константах ДДВ – 5, 7 пиков.

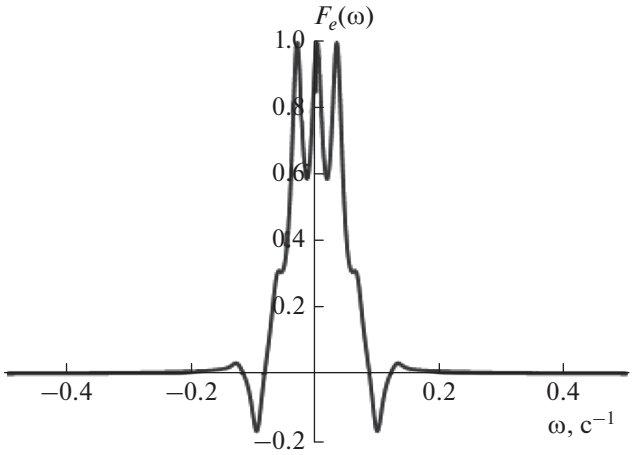

Рис. 3. Фурье-преобразование СЭ $F_e(\omega)$ при различных константах ДДВ $\sigma_1 = 0$, $\sigma_2 = -7 \cdot 10^{-4}\ c^2$, $N = 20$, $a = 0.05$, $\tau_1 = 10^{-5}\ c$, $\tau_c = 0.001c$.

Моделирование сигналов без учета внутригрупповой подвижности спинов показало существенное влияние трехспиновых групп при увеличении температуры. Это связано с более быстрым усреднением до нуля ДДВ спинов в полимерных цепях. В дальнейшем предполагается рассматривать ДДВ спинов в изолированной группе с учетом подвижности ядер.

Предложенная теория позволяет исследовать влияние трехспиновых групп на сигналы ССИ и СЭ в полимерах, содержащих выделенные трехспиновые группы, и получать информацию о структуре и константах ДДВ группы.

Работа выполнена как часть государственного задания (номер государственной регистрации АААА-А19-119071190017-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Andrew E.R., Bersohn R.* // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. No. 2. P. 159.
2. *Gutowsky H.S., Pake G.E.* // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. P. 162.
3. *Powles J.G., Mansfield P.* // Phys. Lett. 1962. No. 2. P. 58.
4. *Moskvich Yu.N., Sergeev N.A., Dotsenko G.I.* // Phys. Stat. Sol. A. 1975. P. 409.
5. *Чижик В.И.* Квантовая радиофизика. СПбГУ, 2004. 689 с.

6. *Kulagina T.P., Karnaukh G.E., Golubeva I.Yu.* // Appl. Magn. Reson. 2020. V. 51. No. 2. C. 155.
7. *Кулагина Т.П., Карнаух Г.Е., Голубева И.Ю.* // Хим. физ. 2020. Т. 39. № 4. С. 31; *Kulagina T.P., Karnaukh G.E., Golubeva I.Yu.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. V. 14. No. 2. P. 290.
8. *Кулагина Т.П., Карнаух Г.Е., Андрианов С.А.* // Бутлеровск. сообщ. 2013. № 7. С. 35.
9. *Кулагина Т.П., Карнаух Г.Е., Кузина А.Н., Смирнов Л.П.* // Хим. физ. 2013. Т. 32. № 3. С. 62; *Kulagina T.P., Karnaukh G.E., Kuzina A.N., Smirnov L.P.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2013. V. 7. No. 2. P. 170.

Influence of three-spin groups on free induction decay and primary spin echo on linear polymers with free endings

T. P. Kulagina[a], *, G. E. Karnaukh[a], I. Yu. Golubeva[b]

[a] *Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

[b] *Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: tan@icp.ac.ru*

We propose a theory of free induction decay signals and primary echoes in linear flexible-chain polymers containing isolated groups of dipole-coupled three spins with arbitrary constants of dipole-dipole interaction. A new method for calculating primary echo signals after exposure to two radio frequency pulses in a wide temperature range is applied.