

Определение релаксационных констант многоуровневой квадрупольной спин-системы

© И.В. Золотарев, А.С. Ким, П.Г. Нейфельд*

Пермский государственный университет,
614600 Пермь, Россия

*Пермское отделение РНЦ "Прикладная химия",
Пермь, Россия

E-mail: zolot@psu.ru

(Поступила в Редакцию 26 июля 1999 г.)

Методом двухчастотного ядерного квадрупольного резонанса определены времена релаксации всех одноквантовых переходов многоуровневой квадрупольной спин-системы по данным одного перехода, что невозможно сделать одночастотным способом. При этом точность определения равна точности измерения времен релаксации при одночастотном возбуждении перехода, который был взят за "базовый". Приведены данные измерения и определения релаксационных констант двухчастотным методом ЯКР в $KReO_4$, $NaReO_4$, а также в $SbCl_3$, $SbBr_3$ и в их комплексах при разных температурах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант "Ведущие научные школы" № 96-15-96-636).

Изучение релаксационных процессов в многоуровневой квадрупольной спин-системе одночастотным методом ЯКР предполагает отдельное возбуждение каждого из переходов и определение релаксационных констант, что является трудной задачей в техническом и математическом смысле, поскольку требует регистрации и анализа всех кривых, описываемых многоэкспоненциальными функциями.

В данной работе рассмотрена возможность определения релаксационных констант всех одноквантовых переходов многоуровневой спин-системы при двухчастотном воздействии.

При одночастотном отдельном возбуждении отдельно каждого из переходов многоуровневой спин-системы времена $T_{2\rho(oe)}$ поперечной релаксации во вращающейся системе координат (ВСК) определяются аналогично [1]

$$T_{2\rho(oe)}^{(i)} = \frac{2T_2^{(i)}T_1^{(i)}}{T_2^{(i)} + T_1^{(i)}}, \quad (1)$$

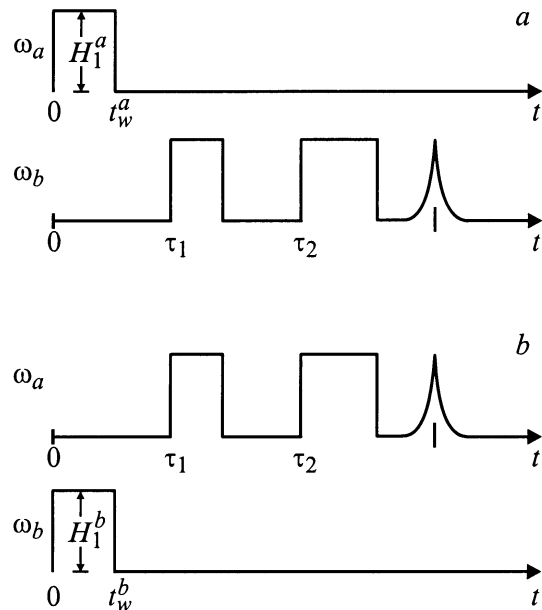
где $i = a, b, \dots$ — номер возбуждаемого перехода, а $T_2^{(i)}$, $T_1^{(i)}$ — времена поперечной и продольной релаксаций этого перехода.

При двухчастотном воздействии (см. рисунок) на два соседних перехода многоуровневой спин-системы огибающая сигнала эха, полученная при изменении временного интервала τ_2 , спадает с постоянной времени $T_{2\rho(two)}^{(i)}$ поперечной релаксации в ВСК.

Рассмотрим два случая. 1) Импульс накачки подается на нижнем переходе, а наблюдение за амплитудой сигнала эха ведется на верхнем переходе (см. рисунок, *a*). 2) Импульс накачки подается на верхнем переходе, а наблюдение за амплитудой сигнала эха ведется на нижнем переходе (см. рисунок, *b*).

Величина длительности t_w импульса накачки связана с насыщением перехода и расстройкой, которые необходимы для наблюдения сигнала эха в ВСК при двухчастотном воздействии на многоуровневую спин-систему. При этом $H_1 \cdot t_w$ является величиной постоянной и имеет определенное значение для каждого перехода конкретной многоуровневой спин-системы.

Время поперечной релаксации в ВСК на верхнем пределе при двухчастотном воздействии (по программе



Импульсная программа двухчастотного воздействия на многоуровневую спин-систему: *a* — импульс накачки на нижнем переходе, наблюдение сигнала эха на верхнем переходе; *b* — импульс накачки на верхнем переходе, наблюдение сигнала эха на нижнем переходе.

Таблица 1. Данные измерений и определения релаксационных констант при двухчастотном методе ЯКР спин-эха ядер $^{185,187}\text{Re}$ в KReO_4

Изотоп	Переход	Частота, МГц	Температура, К	$T_{2\rho(\text{two})}, \mu\text{s}$	$T_{2\rho(\text{one})}, \mu\text{s}$	$T_{2(\text{one})}, \mu\text{s}$	$T_{1(\text{one})}, \mu\text{s}$
^{185}Re	1/2–3/2	28.312	296	144	105	66	260
	3/2–5/2	56.600	296	104	143	100	250
^{185}Re	1/2–3/2	29.386	77	1063	378	200	3400
	3/2–5/2	58.746	77	380	1080	630	3800
^{187}Re	1/2–3/2	26.825	296	185	115	70	320
	3/2–5/2	53.626	296	115	184	130	315
^{187}Re	1/2–3/2	27.839	77	715	215	110	4300
	3/2–5/2	55.651	77	215	722	390	4900

Таблица 2. Данные измерений и определения релаксационных констант при двухчастотном методе ЯКР спин-эха ядер $^{185,187}\text{Re}$ в NaReO_4

Изотоп	Переход	Частота, МГц	Температура, К	$T_{2\rho(\text{two})}, \mu\text{s}$	$T_{2\rho(\text{one})}, \mu\text{s}$	$T_{2(\text{one})}, \mu\text{s}$	$T_{1(\text{one})}, \mu\text{s}$
^{185}Re	1/2–3/2	44.997	296	99	78	50	180
	3/2–5/2	89.949	296	77	96	68	168
^{185}Re	1/2–3/2	48.628	77	562	175	90	3000
	3/2–5/2	97.207	77	175	568	310	3400
^{187}Re	1/2–3/2	42.600	296	100	72	45	180
	3/2–5/2	85.167	296	73	104	70	200
^{187}Re	1/2–3/2	46.024	77	648	323	170	3300
	3/2–5/2	92.010	77	318	630	360	2500

Таблица 3. Данные измерений и определения релаксационных констант при двухчастотном методе ЯКР спин-эха ядер $^{121,123}\text{Sb}$ в SbCl_3

Изотоп	Переход	Частота, МГц	Температура, К	$T_{2\rho(\text{two})}, \mu\text{s}$	$T_{2\rho(\text{one})}, \mu\text{s}$	$T_{2(\text{one})}, \mu\text{s}$	$T_{1(\text{one})}, \mu\text{s}$
^{121}Sb	1/2–3/2	58.162	294	725	441	270	1.2
	3/2–5/2	112.60	294	437	716	520	1.15
^{121}Sb	1/2–3/2	59.730	77	1633	861	440	21.0
	3/2–5/2	114.34	77	856	1614	850	16.0
^{123}Sb	1/2–3/2	37.415	294	576	376	220	1.30
	3/2–5/2	67.776	294	373	569	370	1.23
^{123}Sb	3/2–5/2	67.776	294	806	569	370	1.23
	5/2–7/2	102.78	294	573	815	600	1.27
^{123}Sb	1/2–3/2	39.093	77	2189	1341	700	16.0
	3/2–5/2	68.640	77	1328	2155	1175	13.0
^{123}Sb	3/2–5/2	68.640	77	3315	2155	1175	13.0
	5/2–7/2	104.46	77	2140	3280	1900	12.0

см. рисунок, *a*) равно

$$T_{2\rho(\text{two})}^{(b)} = \frac{2T_2^{(a)}T_1^{(b)}}{T_2^{(a)} + T_1^{(b)}}, \quad (2)$$

а на нижнем переходе (по программе см. рисунок, *b*) —

$$T_{2\rho(\text{two})}^{(a)} = \frac{2T_2^{(b)}T_1^{(a)}}{T_2^{(b)} + T_1^{(a)}}. \quad (3)$$

При этом для времен поперечной релаксации в ВСК в условиях одно-двухчастотного воздействия на многоуровневую спин-систему выполняются условия

$$T_{2\rho(\text{one})}^{(a)} = T_{2\rho(\text{two})}^{(b)},$$

$$T_{2\rho(\text{one})}^{(b)} = T_{2\rho(\text{two})}^{(a)}. \quad (4)$$

Таблица 4. Данные измерений и определения релаксационных констант при двухчастотном методе ЯКР спин-эха ядер ^{121,123}Sb в SbBr₃-α при температуре 77 К

Изотоп	Переход	Частота, MHz	T _{2ρ(two)} , μs	T _{2ρ(one)} , μs	T _{2(one)} , μs	T _{1(one)} , μs
¹²¹ Sb	1/2–3/2	50.263	850	318	160	24.7
	3/2–5/2	99.416	316	849	440	12.0
¹²³ Sb	1/2–3/2	31.200	1165	416	220	20.0
	3/2–5/2	60.143	421	1070	600	5.0
¹²³ Sb	3/2–5/2	60.143	1438	1070	600	5.0
	5/2–7/2	90.583	1043	1388	840	4.0

Таблица 5. Данные измерений и определения релаксационных констант при двухчастотном методе ЯКР спин-эха ядер ^{121,123}Sb в SbBr₃-β при температуре 77 К

Изотоп	Переход	Частота, MHz	T _{2ρ(two)} , μs	T _{2ρ(one)} , μs	T _{2(one)} , μs	T _{1(one)} , μs
¹²¹ Sb	1/2–3/2	49.302	690	671	340	25.0
	3/2–5/2	94.944	661	680	350	12.0
¹²³ Sb	1/2–3/2	31.989	899	649	330	20.0
	3/2–/2	57.085	646	894	460	16.0
¹²³ Sb	3/2–5/2	57.085	1196	894	460	16.0
	5/2–7/2	86.723	880	1096	580	10.0

Таблица 6. Данные измерений и определения релаксационных констант при двухчастотном методе ЯКР спин-эха ядер ^{121,123}Sb в 2SbCl₃ · C₆H₆ при температуре 77 К

Изотоп	Переход	Частота, MHz	T _{2ρ(two)} , μs	T _{2ρ(one)} , μs	T _{2(one)} , μs	T _{1(one)} , μs
¹²¹ Sb	1/2–3/2	59.604	710	417	210	26.0
	3/2–5/2	117.60	411	695	360	10.0
¹²¹ Sb	1/2–3/2	60.008	635	418	210	37.0
	3/2–5/2	116.24	413	633	320	12.0
¹²³ Sb	1/2–3/2	37.113	1712	358	180	31.0
	3/2–5/2	71.122	358	1163	880	15.0
¹²³ Sb	3/2–5/2	71.122	2393	1163	880	15.0
	5/2–7/2	107.20	1570	2206	1300	7.3
¹²³ Sb	1/2–3/2	38.563	1222	299	150	43.0
	3/2–5/2	69.980	299	1215	620	30.0
¹²³ Sb	3/2–5/2	69.980	1746	1215	620	30.0
	5/2–7/2	106.11	1139	1595	900	7.0

Таблица 7. Данные измерений и определения релаксационных констант при двухчастотном методе ЯКР спин-эха ядер ^{121,123}Sb в 2SbCl₃ · C₁₀H₈ при температуре 77 К

Изотоп	Переход	Частота, MHz	T _{2ρ(two)} , μs	T _{2ρ(one)} , μs	T _{2(one)} , μs	T _{1(one)} , μs
¹²¹ Sb	1/2–3/2	59.460	1558	358	180	30.0
	3/2–5/2	118.94	350	1412	800	6.0
¹²³ Sb	1/2–3/2	36.099	3897	691	350	27.0
	3/2–5/2	72.176	689	3834	2100	22.0
¹²³ Sb	3/2–5/2	72.176	3174	3834	2100	22.0
	5/2–7/2	108.26	3498	2940	1900	6.5

Таблица 8. Данные измерений и определения релаксационных констант при двухчастотном методе ЯКР спин-эха ядер ^{121,123}Sb в 2SbBr₃ · C₆H₆ при температуре 77 К

Изотоп	Переход	Частота, MHz	T _{2ρ(two)} , μs	T _{2ρ(one)} , μs	T _{2(one)} , μs	T _{1(one)} , μs
¹²¹ Sb	1/2–3/2	50.730	594	318	160	30.0
	3/2–5/2	96.441	315	581	300	9.0
¹²³ Sb	1/2–3/2	33.562	710	456	230	26.0
	3/2–5/2	57.810	454	705	360	17.0
¹²³ Sb	3/2–5/2	57.810	1084	705	360	17.0
	5/2–7/2	86.162	703	1080	560	15.0

Таблица 9. Данные измерений и определения релаксационных констант при двухчастотном методе ЯКР спин-эха ядер ^{121,123}Sb в 2SbBr₃ · C₁₀H₈ при температуре 77 К

Изотоп	Переход	Частота, MHz	T _{2ρ(two)} , μs	T _{2ρ(one)} , μs	T _{2(one)} , μs	T _{1(one)} , μs
¹²¹ Sb	1/2–3/2	50.316	877	317	160	17.0
	3/2–5/2	100.45	316	872	450	14.0
¹²³ Sb	1/2–3/2	30.650	1548	456	230	24.0
	3/2–5/2	60.945	451	1500	800	12.0
¹²³ Sb	3/2–5/2	60.945	1441	1500	800	12.0
	5/2–7/2	91.478	1500	1411	800	6.0

Отсюда с учетом выражений (1), (2) и (4) получаем

$$T_2^{(a)} = \frac{T_{2\rho(two)}^{(b)} T_1^{(a)}}{2T_1^{(b)} - T_{2\rho(two)}^{(b)}},$$

$$T_1^{(a)} = \frac{T_{2\rho(two)}^{(b)} T_2^{(a)}}{2T_2^{(a)} - T_{2\rho(two)}^{(b)}}, \quad (5)$$

а с учетом выражений (1), (3) и (4) —

$$T_2^{(b)} = \frac{T_{2\rho(two)}^{(a)} T_1^{(a)}}{2T_1^{(a)} - T_{2\rho(two)}^{(a)}},$$

$$T_1^{(b)} = \frac{T_{2\rho(two)}^{(a)} T_2^{(b)}}{2T_2^{(b)} - T_{2\rho(two)}^{(a)}}. \quad (6)$$

Времена поперечной релаксации во вращающейся системе координат при одночастотном возбуждении T_{2ρ(one)}^(a), T_{2ρ(one)}^(b) определяются по известным данным согласно формуле (1), при двухчастотном возбуждении T_{2ρ(two)}^(a), T_{2ρ(two)}^(b) измеряются экспериментально.

В табл. 1–9 приведены данные измерения и определения релаксационных констант двухчастотным методом ЯКР в KReO₄, NaReO₄, а также в SbCl₃, SbBr₃ и в их комплексах при разных температурах.

Рассмотрим подробнее пример на одном из образцов. Предположим, что не наблюдается сигнал эха при одночастотном воздействии на переходе $1/2-3/2$ в KReO_4 (резонанс ^{185}Re , $\nu_1 = 28.312 \text{ MHz}$, $J = 5/2$, $T = 296 \text{ K}$). Необходимо определить время поперечной релаксации $T_2^{(1)}$, время продольной релаксации $T_1^{(1)}$ и время поперечной релаксации в ВСК $T_{2\rho(one)}^{(1)}$ этого перехода по данным перехода $3/2-5/2$ (резонанс ^{185}Re , $\nu_2 = 56.600 \text{ MHz}$).

Используя (2), (4), (5), находим: $T_2^{(1)} = 65$, $T_1^{(1)} = 251$ и $T_{2\rho(one)}^{(1)} = 105 \mu\text{s}$.

Теперь предположим, что не наблюдается эха при одночастотном воздействии на переходе $3/2-5/2$ (резонанс ^{185}Re , $\nu_2 = 56.600 \text{ MHz}$). В этом случае необходимо определить $T_2^{(2)}$, $T_1^{(2)}$ и $T_{2\rho(one)}^{(2)}$ этого перехода по данным перехода $1/2-3/2$ (резонанс ^{185}Re , $\nu_1 = 28.312 \text{ MHz}$).

Используя (3), (4) и (6), находим $T_2^{(2)} = 100$, $T_1^{(2)} = 250$ и $T_{2\rho(one)}^{(2)} = 143 \mu\text{s}$.

Таким образом, формирование квадрупольного спинового эха во вращающейся системе координат при двухчастотном воздействии на два соседних перехода позволяет определять времена релаксации всех одноквантовых переходов многоуровневой спин-системы. При этом по данным одного перехода можно определить релаксационные параметры всех остальных одноквантовых переходов. Точность их определения зависит от точности измерения времен релаксации перехода, взятого за "базовый".

Список литературы

- [1] Т. Фаррар, Э. Беккер. Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР. Мир, М. (1973). 164 с.