Спад свободной индукции и первичное эхо в линейных полимерах со свободными концами, содержащих группу трех спинов 1/2

<u>Голубева И.Ю.</u>[1], Карнаух Г.Е.[2], Кулагина Т.П.[2]

[1]Московский государственный университет

[2]Институт проблем химической физики РАН

Теория сигнала солид-эха для трёх спинов.

Гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия:

$$\hat{H}_d^z = b_{12}\left(2\hat{S}_1^z\hat{S}_2^z - \hat{S}_1^x\hat{S}_2^x - \hat{S}_1^y\hat{S}_2^y\right) + b_{23}\left(2\hat{S}_2^z\hat{S}_3^z - \hat{S}_2^x\hat{S}_3^x - \hat{S}_2^y\hat{S}_3^y\right) + b_{31}\left(2\hat{S}_3^z\hat{S}_1^z - \hat{S}_3^x\hat{S}_1^x - \hat{S}_3^y\hat{S}_1^y\right)$$

Схема расчета.

Переворот всех спинов вокруг оси X:

$$\hat{P}_e = \frac{1}{2}\left(\hat{E} + e^{i\pi\left(\hat{S}^x - \frac{3}{2}\right)}\right),\ \hat{P}_o = \frac{1}{2}\left(\hat{E} - e^{i\pi\left(\hat{S}^x - \frac{3}{2}\right)}\right)$$

Спиновый обмен:

$$\hat{P}_s = \frac{1}{2}(\hat{E} + \hat{E}x),\ \hat{P}_a = \frac{1}{2}(\hat{E} - \hat{E}x)$$

$$R_{ea} = \hat{P}_e\hat{P}_a R,\qquad R_{oa} = \hat{P}_o\hat{P}_a R,\qquad R_{es} = \hat{P}_e\hat{P}_s R,\qquad R_{os} = \hat{P}_o\hat{P}_s R$$

$$\hat{H}_d^z = \hat{P}_e\hat{P}_s\hat{H}_d^z + \hat{P}_o\hat{P}_s\hat{H}_d^z + \hat{P}_e\hat{P}_a\hat{H}_d^z + \hat{P}_s\hat{P}_a\hat{H}_d^z$$

Константы ДДВ:

$$b_{ij} = \frac{\gamma^2\hbar^2}{|r^3|}\left(3\cos^2\theta - 1\right)$$

Импульсная последовательность:

$$\left(\frac{\pi}{2}\right)_y - \tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x - t$$

Спиновое эхо для системы трёх спинов 1/2.

Обозначения: $\sigma_1 = b_{12} + b_{23} + b_{31}$, $\sigma_2 = b_{12}b_{23} + b_{23}b_{31} + b_{31}b_{12}$, $\chi = \sqrt{9\sigma_1^2 - 24\sigma_2}$, $\cos\beta = \frac{\sigma_1}{\sqrt{9\sigma_1^2 - 24\sigma_2}}$

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

[2] T.P. Kulagina, G.E. Karnaukh, I.Yu. Golubeva, Solid Echo in Three-Spin Groups with Arbitrary Constants of Dipole-Dipole Interaction, Applied Magnetic Resonance, 51 (2), c.155-163, (2020).

Теория ССИ и СЭ сигнала в линейных полимерах, содержащих трёхспиновые группы.

Для цепей со свободными концами ССИ имеет вид:

$$G_r(t) = G_1(t)G_2(t)$$

ССИ в системе трёх спинов ½:

$$G_3(t) = \frac{1}{8}(1 + 3\cos^2\beta) + \frac{3}{8}\sin^2\beta\cos\omega_{23}t + \frac{1}{2}\cos^2\frac{\beta}{2}\cos\omega_{12} + \frac{1}{2}\sin^2\frac{\beta}{2}\cos\omega_{13}t$$

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

$$\boxed{G(t) = G_3(t)G_r(t)}$$

Аналогично выглядит выражение СЭ для всей спиновой системы:

$$\boxed{A(t,\tau) = A_3(t,\tau)A_r(t,\tau)}$$

$A_r(t,\tau)$- сигнал первичного эха в полимерах [2], который связан со спадом свободной индукции (ССИ) $G_r(t)$:

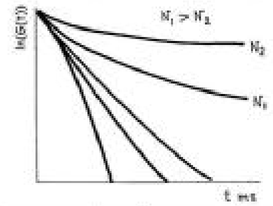
$$A_r(t,\tau) = \frac{G_r(t)^2 G_r(\tau)^2}{G_r(t+\tau)}$$

Формула СЭ при $t = \tau$ для вычисления огибающей сигнала первичного спинового эха (СЭ) в линейных полимерах:

- при одинаковых константах ДДВ
  $$A_3(t) = \frac{5}{9} + \frac{1}{2}\cos\left(\frac{3bt}{2}\right) - \frac{1}{9}\cos(3bt)$$
- при различных константах ДДВ
  $$A_3(t) = 1 - 4\sin^4\frac{\omega t}{2} + 3\sin^8\frac{\omega t}{2}$$

$$\omega = \frac{\sqrt{-6\sigma_2}}{2},\quad \sigma_1 = 0$$

Теория ССИ в линейных полимерах без зацеплений. Корреляционная функция молекулярных движений.



$$\boxed{G_i(t) = \exp\left(-\omega_{loc}^2\int_0^t (t-\tau)k_i(\tau)d\tau\right),\ i = 1,2}$$

Корреляционная функция при температуре выше температуры стеклования T_c

$$\boxed{k(\tau) = (1-\alpha)k_1(\tau) + \alpha k_2(\tau)}$$

$k_1(\tau) = \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_c}\right)$ - корреляционная функция Бломбергена-Парселла-Паунда ($T_c < T < T_c + 50^\circ$)

$k_2(\tau) = \frac{1}{N_s}\sum_{p=1}^{N_s}\exp\left(-\frac{p^2\pi^2\tau}{\tau_c N_s^2}\right)$ - корреляционная функция Каргина-Слонимского-Рауза ($T_c + 50^\circ < T < T_c + 100^\circ$)

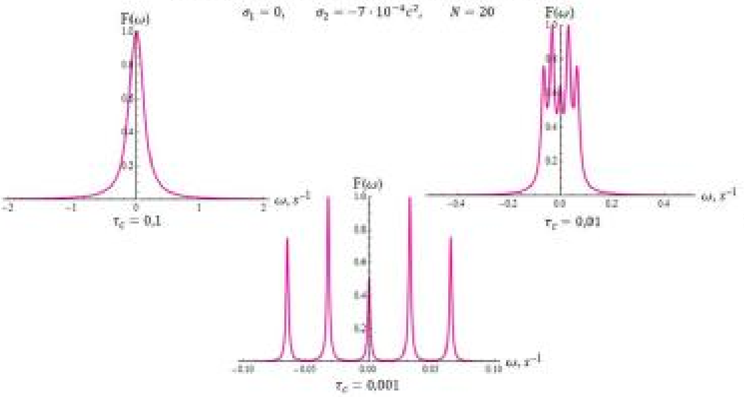
$$\tau_c = \tau_0\exp\left(\frac{E}{RT}\right)$$

τ_c - характерное время корреляции молекулярных движений

α – доля крупномасштабного движения, эмпирический коэффициент (для сетчатой структуры и цепей со свободными концами α=0,05)

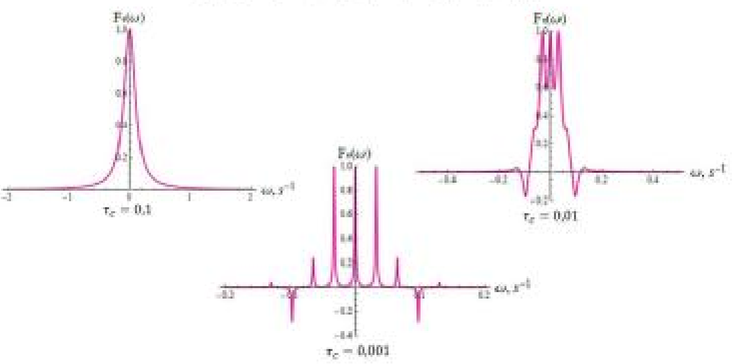
Форма линии ССИ с разными константами ДДВ.

$\sigma_1 = 0$, $\sigma_2 = -7\cdot10^{-4}c^2$, $N = 20$



Огибающая СЭ с разными константами ДДВ.

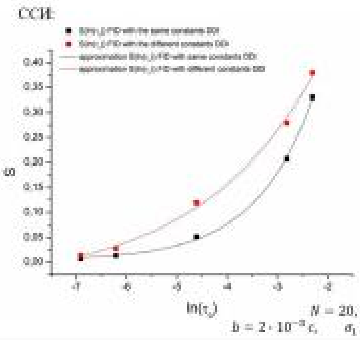
$\sigma_1 = 0$, $\sigma_2 = -7\cdot10^{-4}c^2$, $N = 20$, $\alpha = 0,05$,



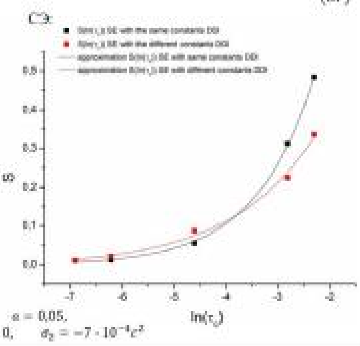
Зависимость интегральной интенсивности сигнала от логарифма характерного времени корреляции молекулярных движений $S(\ln(t_c))$

$$\tau_c = \tau_0\exp\left(\frac{E}{RT}\right)$$

ССИ:



СЭ:



$N = 20$, $\alpha = 0,05$, $b = 2\cdot10^{-3}\ c$, $\sigma_1 = 0$, $\sigma_2 = -7\cdot10^{-4}c^2$

Результаты и обсуждения.

- впервые получена точная аналитическая формула для сигнала солид-эха в трехспиновой системе на основе предложенного метода расчёта
- расчеты показали качественное соответствие теории и эксперимента в твердом теле
- развита теория сигналов ЯМР в линейных полимерах, содержащих трехспиновые группы. Расчеты сигналов ССИ и СЭ показали, что в форме линии наблюдаются 3 пика при одинаковых константах ДДВ и 5, 7 пиков при различных константах ДДВ
- предложен метод оценки влияния температуры на форму линии по интегральной интенсивности. Показано, что при повышении температуры отличие влияния одинаковых или произвольных констант ДДВ не наблюдается. Влияние одинаковых или произвольных констант ДДВ на спектр ЯМР наблюдается при низкой температуре. В этом случае интегральная интенсивность сигнала при одинаковых константах ДДВ выше