

УДК 537.635

НЕЭКСПОНЕНЦИАЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ЯМР ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Ольшевски М., Сергеев Н.А.

Институт физики, Шчечинский Университет, Шчечин, Польша

E-mail: sergeev@wmf.univ.szczecin.pl

Исследуется температурная зависимость второго момента спектра ЯМР для случая, когда функция корреляции, описывающая молекулярную подвижность, является неэкспоненциальной.

Ключевые слова: ЯМР, неэкспоненциальная релаксация, температурная зависимость второго момента.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования явлений релаксации, которые не описываются простой экспоненциальной зависимостью имеют более, чем 160-летнюю историю. Первой работой, в которой описывается неэкспоненциальная релаксация была работа Кольрауша (Kohlrausch) (Кольрауш – немецкий физик, член-корреспондент Петербургской АН (1894)), опубликованная в 1847 году [1]. Исследуя затухание со временем электрического заряда в «стеклянной банке Лейдена», Кольрауш обнаружил, что этот процесс можно описать с помощью функции $\exp(-\alpha t^\beta)$, где $\beta = 0.426$. Последующие исследования процессов релаксации различными экспериментальными методами в различных системах показали, что процессы неэкспоненциальной релаксации не являются столь редкими в природе [2-5]. Однако, несмотря на большой объем экспериментальных и теоретических исследований в этой области, все еще нет однозначного ответа на вопросы: какие физические процессы могут привести к неэкспоненциальной зависимости релаксации вида $\exp(-\alpha t^\beta)$ и в каких веществах такие процессы могут происходить и, соответственно, могут быть обнаружены?

Одним из наиболее информативных физических методов исследования процессов релаксации в конденсированных средах является метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Измеряемые в ЯМР температурные зависимости второго момента спектра ЯМР M_2 , скоростей спин-решеточной релаксации в лабораторной T_1^{-1} и во вращающейся $T_{1\rho}^{-1}$ системах координат, затухания сигналов спинового эха и т.д. дают непосредственную информацию о релаксации дипольной корреляционной функции $h(t)$ [6]

$$h(t) = K \sum_{i,j} \langle b_{ij}(0)b_{ij}(t) \rangle . \quad (1)$$

или о её Фурье-образе – спектральной функции плотности

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} h(t) \cdot \exp(i\omega t) dt . \quad (2)$$

В формуле (1)

$$K = \frac{3}{4} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \frac{1}{N} \quad (3)$$

и

$$b_{ij}(t) = R_{ij}^{-3}(t)[1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}(t)]. \quad (4)$$

Здесь R_{ij} - расстояние между ядрами i и j , θ_{ij} - угол между вектором \vec{R}_{ij} и направлением вектора индукции постоянного поля магнитного \vec{B} .

В твердых телах релаксация дипольной корреляционной функции $h(t)$ может быть обусловлена случайными изменениями во времени величин R_{ij} и θ_{ij} , например, в результате теплового движения молекулы содержащей ядра i и j . Если случайный процесс, описывающий тепловые движения молекулы является процессом Маркова, а плотность вероятности, определяющая время «жизни» молекул в положениях соответствующих минимумам функции потенциальной молекулы имеет вид (случайный процесс Пуассона)

$$\psi(t) = W \cdot \exp(-Wt), \quad (5)$$

где W - средняя частота прыжков из одного положения в другое, то релаксация корреляционной функции $h(t)$ является экспоненциальной [6,7]

$$h(t) = h(0) \cdot e^{-|t|/\tau_c}. \quad (6)$$

Здесь τ_c - время релаксации (корреляции) функции $h(t)$ и $h(0)$ - структурный параметр не зависящий от t и τ_c .

Для спектральной плотности корреляционной функции (6) получаем

$$J(\omega) = h(0) \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2}. \quad (7)$$

Функция (7) называется в работах, посвященных исследованию релаксации диэлектрической, спектральной плотностью Дебая, а в спектроскопии ЯМР - спектральной плотностью Бломбергера-Парселла-Паунда (БПП).

В настоящее время широко используются два эквивалентных формальных подхода к объяснению того, почему релаксация может быть неэкспоненциальной.

В первом подходе предполагается, что релаксирующая система состоит из большого числа подсистем, каждая из которых характеризуется своим временем релаксации τ_c , а спектральная плотность (2), описывающая релаксацию всей системы является суммой (интегралом) спектральных плотностей (7), взятых со своими весами

$$J(\omega) = h(0) \int_0^{\infty} f(\tau_c) \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} d\tau_c. \quad (8)$$

Предполагается, что функция «разброса» времен релаксации ϕ является нормированной функцией

$$\int_0^{\infty} f(\tau_c) d\tau_c = 1.$$

В другом формальном подходе предполагается, что неэкспоненциальная релаксация Кольрауша появляется вследствие того, что корреляционная функция (1) является суперпозицией экспоненциальных корреляционных функций вида (6) [2-5, 8-10]

$$\exp(-\alpha t^\beta) = \int_0^{\infty} g(\tau_c) \cdot e^{-t/\tau_c} d\tau_c. \quad (9)$$

С математической точки зрения эти два подхода являются эквивалентными, поскольку Фурье-преобразование является линейной операцией и

$$h(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) e^{-i\omega t} d\omega. \quad (10)$$

А следовательно, для довольной неэкспоненциальной функции релаксации (9) всегда можно получить соответствующую функцию спектральной плотности вида (8). Действительно, подставляя

$$h(t) = h(0) \exp(-\alpha t^\beta) = h(0) \int_0^{\infty} g(\tau_c) \cdot e^{-t/\tau_c} d\tau_c$$

в (2) получаем

$$J(\omega) = h(0) \int_0^{\infty} g(\tau_c) \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} d\tau_c. \quad (11)$$

Возможность представления произвольной неэкспоненциальной функции релаксации в виде суперпозиции экспонент указывает на то, что довольную неэкспоненциальную релаксацию можно интерпретировать как релаксацию макроскопической системы, содержащей очень большое количество подсистем. С таким объяснением неэкспоненциальной релаксации можно согласиться, если имеем дело с разупорядченными системами типа стекол, аморфичных тел, полимеров и т.д.. Правда, и здесь не совсем понятно почему для таких разных систем функции $g(\tau_c)$ и $f(\tau_c)$ имеют подобный вид. Кроме того, разупорядочение системы должно почти всегда проявляться в структурной неупорядоченности. Однако, неэкспоненциальная релаксация наблюдается и в системах с регулярной структурой кристаллической, на что указывают рентгеноструктурные данные [11,12].

Кроме двух формальных подходов, представленных выше, существуют также подходы, которые связывают неэкспоненциальную релаксацию не с статическим разбросом времен релаксации τ_c , а с особенностями физическими самого процесса релаксации. Достаточно подробный обзор этих подходов можно найти в [2-5].

Заслуживают также внимания работы [13-18], в которых неэкспоненциальность релаксации связывается с тем, что процесс случайный, описывающий молекулярную подвижность, не является процессом Маркова, а плотность вероятности $\psi(t)$ не описывается функцией (5).

В настоящей работе исследуется температурная зависимость второго момента спектра ЯМР для случая, когда функция корреляции, описывающая молекулярную подвижность, не является экспоненциальной.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Температурная зависимость второго момента $M_2(T)$ спектра ЯМР определяется выражением [6]

$$M_2(T) = \frac{1}{\pi} \int_{-\delta\omega}^{\delta\omega} J(\omega) d\omega, \quad (12)$$

Здесь $\delta\omega \cong \gamma\sqrt{M_2}$, где M_2 - второй момент спектра ЯМР «жесткой решетки» [6].

В настоящее время в основном используют три выражения для спектральной плотности $J(\omega)$, позволяющие описать большой набор экспериментальных данных [2-5]. Это выражение Коула-Кола

$$J(\omega, \varepsilon) = \frac{2h(0)}{\omega} \operatorname{Im} \frac{1}{1 + (i\omega\tau_c)^\varepsilon}, \quad (13)$$

Коула-Девидсона

$$J(\omega, \delta) = \frac{2h(0)}{\omega} \operatorname{Im} \frac{1}{(1 + i\omega\tau_c)^\delta}, \quad (14)$$

и Гаврильяка-Негами

$$J(\omega, \varepsilon, \delta) = \frac{2h(0)}{\omega} \operatorname{Im} \frac{1}{(1 + (i\omega\tau_c)^\varepsilon)^\delta}. \quad (15)$$

Здесь $0 < \delta \leq 1$ и $\varepsilon \leq 1/\delta$. Из выражения (15) следует, что [3]

$$J(\omega, \varepsilon, \delta, \tau_c) = \frac{2h(0) \sin \left[\varepsilon \cdot \arctan \left[\frac{(\omega\tau_c)^\delta \sin(\delta\pi/2)}{1 + (\omega\tau_c)^\delta \cos(\delta\pi/2)} \right] \right]}{\omega \cdot [1 + 2(\omega\tau_c)^\delta \cos(\delta\pi/2) + (\omega\tau_c)^{2\delta}]^{\varepsilon/2}}. \quad (16)$$

Спектральная плотность (16) совпадает с спектральной плотностью Дебая (7), если $\varepsilon = \delta = 1$ [3]. Для $\delta = 1$ выражение (16) соответствует выражению Коула-Кола. И наконец, если $\varepsilon = 1$ спектральная плотность (16) переходит в плотность Коула-Девидсона.

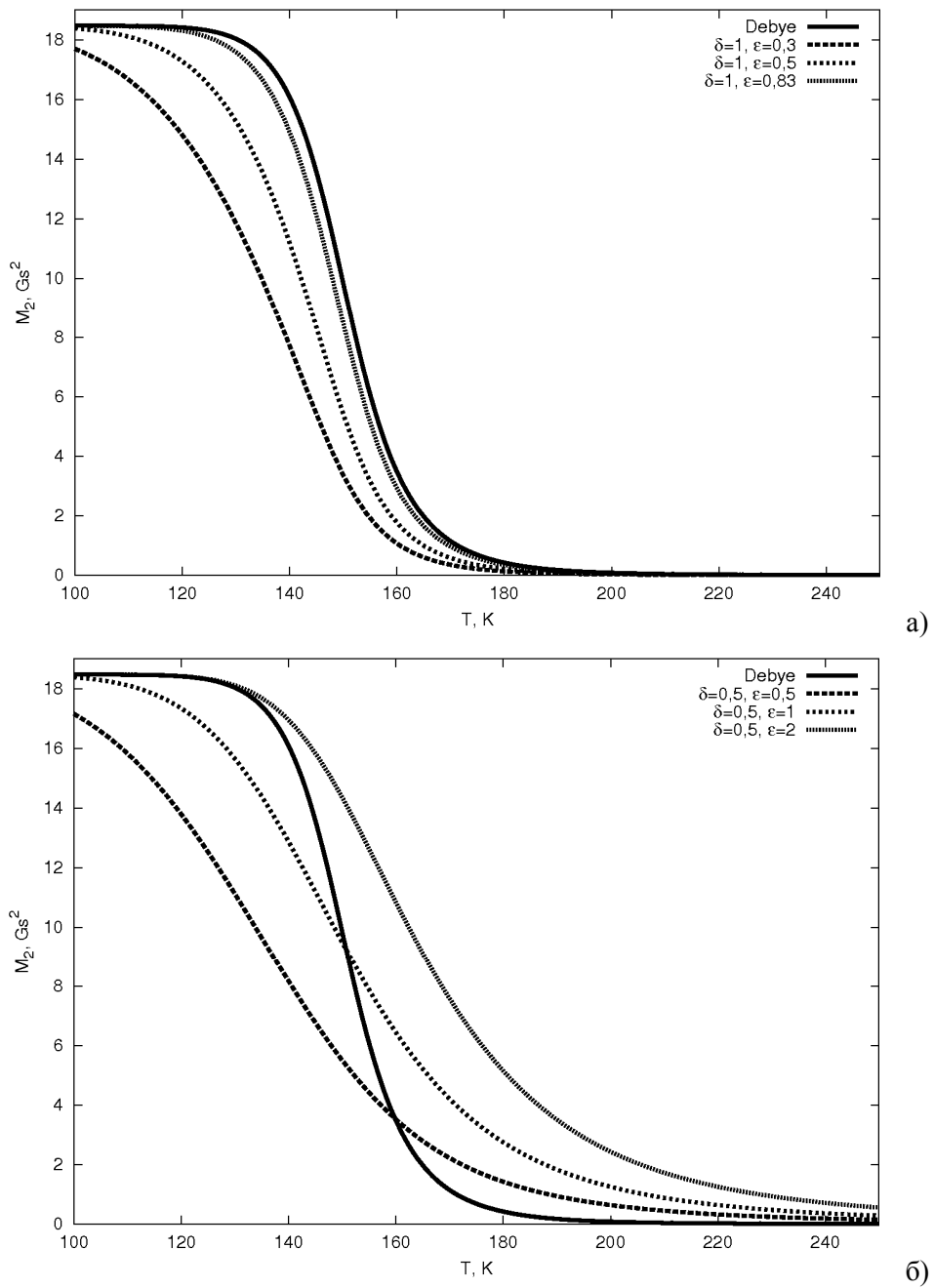


Рис. 1. Температурные зависимости второго момента спектров ЯМР, полученные с помощью формул (12) и (16). $\delta\omega = \gamma\sqrt{M_2}$, где $M_2 = h(0)/\gamma^2 = 18,47 G^2$; $\tau_c = 10^{-14} \exp(E_a / RT)$ с, где $E_a = 25,8$ кДж/моль.

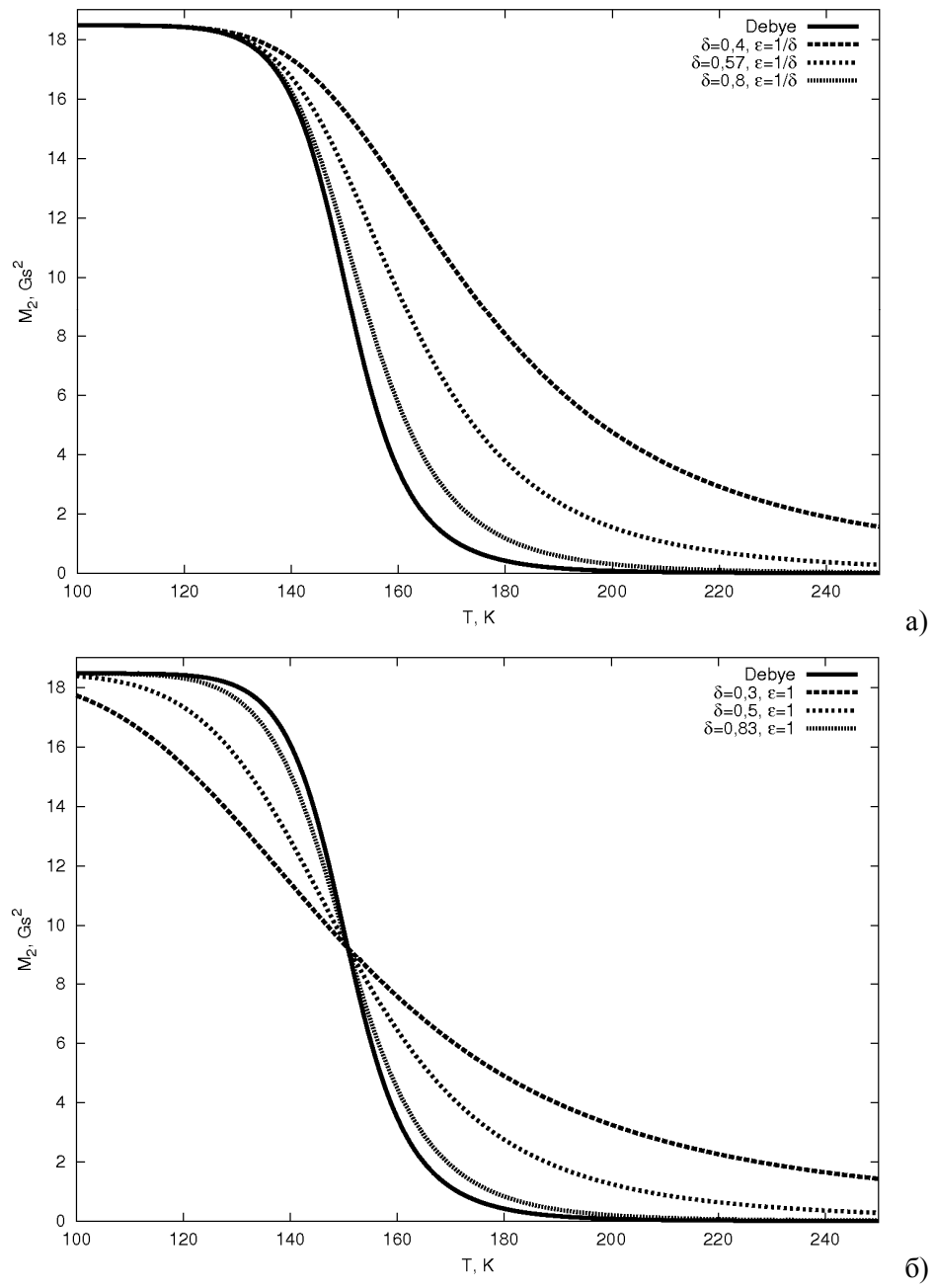


Рис. 2. Температурные зависимости второго момента спектров ЯМР, полученные с помощью формул (12) и (16). $\delta\omega = \gamma\sqrt{M_2}$, где $M_2 = h(0)/\gamma^2 = 18,47 \text{ G}^2$; $\tau_c = 10^{-14} \exp(E_a / RT)$ с, где $E_a = 25,8$ кДж/моль.

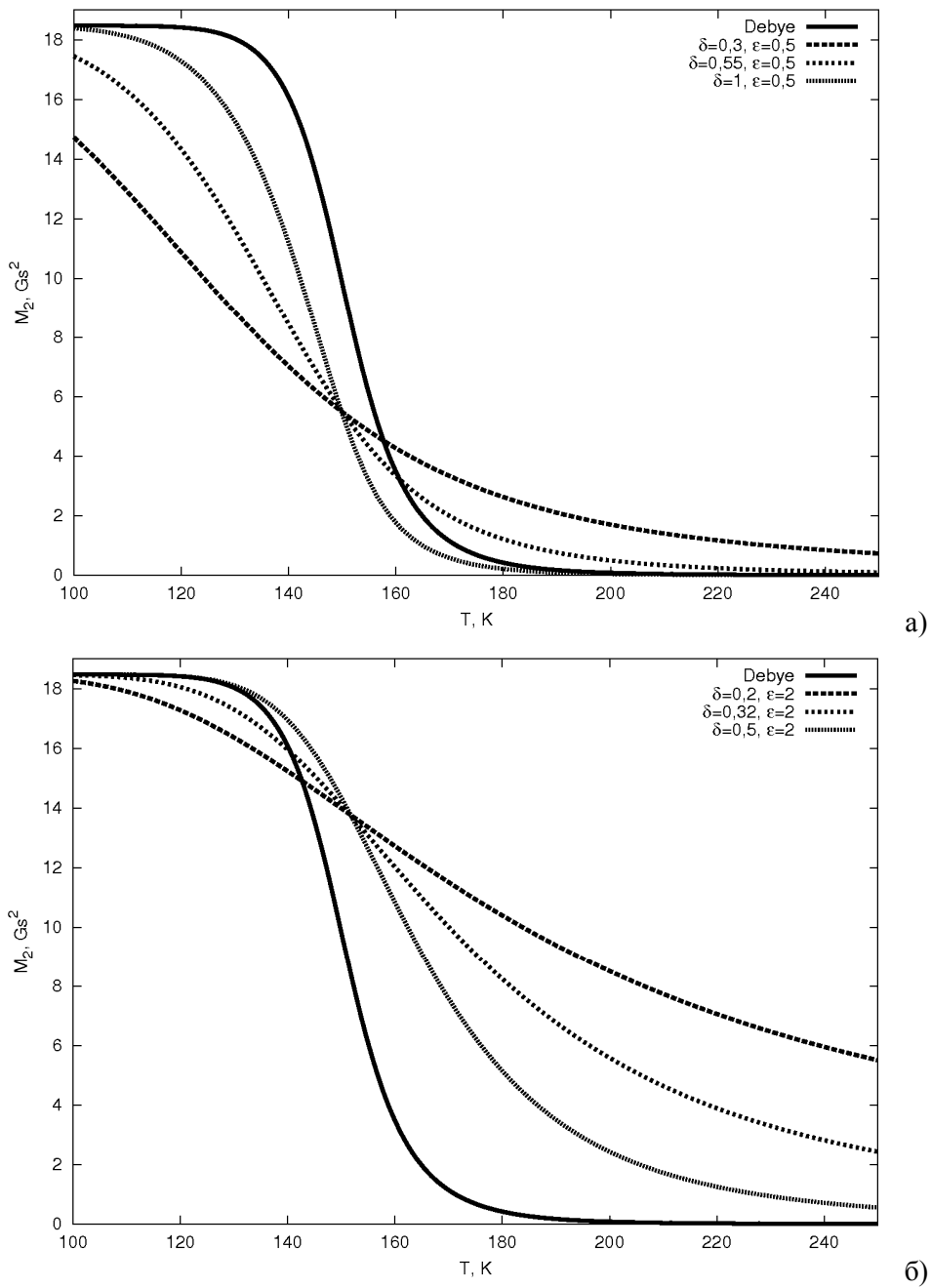


Рис. 3. Температурные зависимости второго момента спектров ЯМР, полученные с помощью формул (12) и (16). $\delta\omega = \gamma\sqrt{M_2}$, где $M_2 = h(0)/\gamma^2 = 18,47 G^2$; $\tau_c = 10^{-14} \exp(E_a / RT)$ с, где $E_a = 25,8$ кДж/моль.

На рисунках 1-3 представлены температурные зависимости $M_2(T)$, полученные с помощью выражений (12) и (16) для различных значений параметров ε и δ . Предполагалось, что температурная зависимость времени корреляции τ_c описывается законом Аррениуса: $\tau_c = \tau_0 \exp(E_a / RT)$ [6].

Из рис.1а следует, что для спектральной плотности Коула-Коула ($\delta = 1$), уменьшение второго момента спектра ЯМР начинается при более низких температурах, чем в случае спектральной плотности Дебая. При $\varepsilon \rightarrow 1$ зависимость $M_2(T)$ приближается к зависимости, соответствующей спектральной плотности Дебая. Для спектральной плотности Коула-Девидсона ($\varepsilon = 1$), как видно из рис.1б и рис.2б с уменьшением параметра δ происходит увеличение температурного интервала в котором происходит уменьшение второго момента спектра ЯМР. Интересно отметить, что в этом случае кривая $M_2(T)$ пересекает соответствующую кривую для спектральной плотности Дебая при температуре, когда $M_2(T) = h(0)/2$.

Из зависимостей, представленных на рис.3, следует, что для спектральной плотности Гаврильяка-Негами при $\varepsilon = const$ кривые $M_2(T)$ для различных значений параметра δ снова пересекаются в одном пункте. При этом при $\varepsilon < 1$ в пункте пересечения $M_2(T) < h(0)/2$ (рис.3а), а при $\varepsilon > 1$ в пункте пересечения $M_2(T) > h(0)/2$ (рис.3б). Из зависимостей, представленных на рис.2а видно, что в случае, когда $\varepsilon > 1$, а $\delta = 1/\varepsilon < 1$ с уменьшением параметра δ происходит смещение интервала, в котором происходит уменьшение второго момента спектра ЯМР в сторону более высоких температур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В противоположность существующему в настоящее время подходу к анализу температурных изменений второго момента спектра ЯМР $M_2(T)$ в твёрдых телах с молекулярной подвижностью, опирающемуся на предположение о экспоненциальной релаксации функции корреляции дипольных локальных полей $h(t)$, рассмотрен случай, когда релаксация функции $h(t)$ не является экспоненциальной. Из полученных температурных зависимостей $M_2(T)$ для различных спектральных плотностей функции $h(t)$ (функции Коула-Коула, Коула-Девидсона и Гаврильяка-Негами) следует, что неэкспоненциальная релаксация приводит к температурным зависимостям второго момента спектра ЯМР, отличным от зависимости $M_2(T)$, отвечающей экспоненциальной релаксации функции корреляции дипольных локальных полей $h(t)$. На основании этого можно надеяться, что использование полученных в настоящей работе результатов при анализе экспериментальных температурных зависимостей второго момента $M_2(T)$ позволит получить новые данные об неэкспоненциальных процессах релаксации в твердых телах.

Список литературы

1. Kohlrausch R. Ueber das Dellmann'sche Elektrometer / R. Kohlrausch // Ann. Phys. Lpz. – 1847 – V. 12 – P. 353-405.
2. Phillips J.C. Stretched exponential relaxation in molecular and electronic glasses / J.C. Phillips // Rep. Progr. Phys. – 1996 – V. 59 – C. 1133-1207.
3. Beckmann P.A. Spectral densities and Nuclear Spin Relaxation in solids / P.A. Beckmann // Phys. Rep. – 1988 – V. 171 – C. 85-128.
4. Coffey W.T. Dielectric relaxation: an overview / W.T. Coffey // J. Mol. Liq. – 2004 – V. 114 – C. 5-25.
5. Dieterich W., Maass P. Non-Debye relaxations in disordered ionic solids / W. Dieterich, P. Maass // Chem. Phys. – 2002 – V. 284 – C. 439-467.
6. Абрагам А. Ядерный магнетизм: Пер. с англ. / А. Абрагам. – М: Инстр. лит., 1963. – 551 с.
7. Olszewski M. Badanie wpływu złożonych ruchów cieplnych na sygnały magnetycznego rezonansu jądrowego ciał stałych: praca doktorska. – Promotor – Prof. N.A. Sergeev – Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Poznań. – 2009.
8. Beberan-Santos M.N. Mathematical functions for the analysis luminescence with underlying distributions I. Kohlrausch decay function (stretched exponential) / M.N. Beberan-Santos, E.N. Bodunov, B. Valeur // Chem. Phys. – 2005 – V. 315 – P. 171-182.
9. Johnston D.C. Stretched exponential relaxation arising from a continuous sum of exponential decay / D.C. Johnston // Phys. Rev. – 2006 – V. B.74 – 184430; Erratum // Phys. Rev. – 2008 – V. B.77 – 179901
10. Milovanov A.V. Stretched-exponential decay functions from a self-consistent model of dielectric relaxation / A.V. Milovanov, J.J. Rasmussen, K. Rypdal // Phys. Lett. A – 2008 – V. 372 – P. 2148-2154.
11. Sapiga A.V. NMR investigation of natrolite structure / A.V. Sapiga, N.A. Sergeev // Crystal Research and Technology. – 2001. – V. 36. – P. 875-883.
12. Olszewski M. Non-Markovian dynamics and NMR spectra in solids / M. Olszewski, N.A. Sergeev, A.V. Sapiga // Z. Naturforsch. – 2004 – V. 59a – P. 501-504.
13. Montroll E.W. Random walks on lattice. II / E.W. Montroll, G.H. Weiss // J. Math. Phys. – 1965 – V. 6 – P. 167-181.
14. Bochaud J.P. Anomalous diffusion in disordered media: Statistical mechanisms, models and physical applications / J.P. Bochaud, A. Georges // Phys. Rep. – 1990 – V. 195 – P. 127-293.
15. Olszewski M. Lineshape of a stochastic oscillator with two state frequency modulations / M. Olszewski, N.A. Sergeev // Z. Naturforsch. – 2008 – V. 63a – P. 688-692.
16. Metzler R. The random walk's guide to anomalous diffusion: a fractional dynamics approach / R. Metzler, J. Klafter // Phys. Rep. – 2000 – V. 339 – P. 1-77.
17. Kimmich R. Strange kinetics, porous media, and NMR / R. Kimmich // Chem. Phys. – 2002 – V. 284 – P. 253-285.
18. Нигматуллин Р.Р. Диэлектрическая релаксация типа Коула-Девидсона и самоподобный процесс релаксации / Р.Р. Нигматуллин, Я.Е. Рябов // ФТТ – 1997 – Т. 39 – С. 101-105.

Ольшевський М. Неекспоненціальна релаксація і ЯМР твердого тіла / М. Ольшевський, Н.А. Сергєєв // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія: Фізика. – 2009. – Т. 22(61), № 1. – С. 107-115.

Дослідуються температурна залежність другого моменту лінії ЯМР для випадку, коли функція кореляції, котра описує молекулярну рухливість являється неекспоненціальною.

Ключові слова: ЯМР, неекспоненціальна релаксація, температурна залежність другого моменту.

Olszewski M. Nonexponential relaxation and solid state NMR / M. Olszewski, N.A. Sergeev // Scientific Notes of Taurida National V.I. Vernadsky University. – Series: Physics. – 2009. – Vol. 22(61), No. 1. – P. 107-115.

The temperature dependence of the second moment of NMR spectrum has investigated for the case when the correlation function described molecular mobility is not the exponential.

Keywords: NMR, nonexponential relaxation, temperature dependence of second moment.

Поступила в редакцію 12.11.2009 г.