

МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ДИПОЛЬНОГО МЕХАНИЗМА ЯДЕРНОЙ СПИНОВОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ЖИДКОСТЯХ

THE MICROSCOPIC FEATURES OF THE DIPOLE MECHANISM OF THE NUCLEAR SPIN RELAXATION IN LIQUIDS

Р. М. Юльметьев

Кафедра теоретической физики, физико-математический факультет, Казанский педагогический институт*

(Поступила в редакцию 15-го февраля 1980 г.; переработана версия поступила 30-го мая 1980 г.)

A new, microscopic approach in the theory of dipole-dipole magnetic relaxation of nuclear spins in liquids has been developed on the basis of the fundamental Bogolubov idea about the hierarchy of relaxation times.

PACS numbers: 05.20.Dd, 61.20.Lc, 76.90.+d

1. Введение

Динамические и кинетические параметры, описывающие обратимые и необратимые процессы в спиновых системах определяются, в основном, спин-спиновыми и спин-решеточными взаимодействиями и специфическими особенностями теплового движения частиц в макроскопическом резервуаре. Теория релаксационных явлений в ядерных спиновых системах зачастую строится на основе кинетических уравнений типа Блоха, Вангснесса-Блоха, Редфилда, Кубо-Томита, Хаббарда. Обычно движение молекул или их фрагментов такой теории описывается феноменологическими моделями (поступательной или вращательной плавной или прыжковой, скачкообразной диффузией, броуновской частицы и т.д.). Однако эти модели недостаточно обоснованы, и используемые параметры не отражают физических особенностей молекулярных процессов, проявляющихся в ядерной спиновой релаксации. Поэтому актуальной является задача микроскопического описания ЯМР-релаксации в жидкостях.

* Address: Department of Theoretical Physics, Kazan State Pedagogical Institute, Meglauk Street 1, 420021 Kazan, USSR.

Для выявления микроскопических особенностей дипольного механизма ЯМР-релаксации в жидкостях в настоящей работе применяется фундаментальная идея Н. Н. Боголюбова об иерархии времен релаксации в динамической системе [1].

Общая теория спиновых релаксационных процессов в жидкостях на основе этой идеи Н. Н. Боголюбова развита нами в [2].

В п. 2 настоящей работы анализируются эффекты межмолекулярных потенциальных взаимодействий. Затем, в п. 3 на примере простейшей системы — модели жестких непроницаемых шаров исследуется роль равновесной молекулярной структуры.

В п. 4 развитая теория сравнивается с экспериментом и приводятся окончательные выводы и заключения.

2. Влияние межмолекулярных потенциальных взаимодействий на скорости релаксации

В настоящей работе рассматривается ЯМР-релаксация, обусловленная межмолекулярными магнитными диполь-дипольными взаимодействиями ядерных спинов в жидкости. Для случая $\tau_c \ll T_2$ для скоростей релаксации имеем [2, 3]

$$T_1^{-1} = \frac{8\pi}{5} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \{J_1(\omega_0) + 4J_2(2\omega_0)\},$$

$$T_2^{-1} = \frac{4\pi}{5} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \{3J_0(0) + 5J_1(\omega_0) + 2J_2(2\omega_0)\}, \quad (2.1)$$

где, согласно [2, 3], обозначено

$$J_n(\omega) = \text{Re} \int_0^\infty dt e^{i\omega t} f_n(t), \quad f_n(t) = \left\langle \sum_{j=1}^N \mathcal{F}_n^*(i, j) e^{i\hat{\mathcal{L}}_F t} \mathcal{F}_n(i, j) \right\rangle,$$

$$\mathcal{F}_n(i, j) = r_{ij}^{-3} Y_2^n(\vartheta_{ij}, \varphi_{ij}), \quad (2.2)$$

$\hat{\mathcal{L}}_F$ — лиувиллиан жидкости, γ — гиромагнитное отношение, $\hbar$ — постоянная Планка, r_{ij} — радиус-вектор, соединяющий спины i -ой и j -ой молекулы, Y_2^n — гармонические сферические функции.

В пределе быстрого теплового движения ($\omega_0 \tau_c \ll 1$, где ω_0 — резонансная частота, а τ_c — время корреляции) для взаимодействия спинов разных сортов (i и f) аналогично (2.1) получаем [2, 3]

$$T_{1i}^{-1} = T_{2i}^{-1} = \frac{16\pi}{15} \gamma_i^2 \gamma_f^2 \hbar^2 I_f(I_f+1) \{J_1(0) + 4J_2(0)\}. \quad (2.3)$$

Здесь индексом i отмечены спины данного, а f — другого сорта.

Для времени корреляции τ_c , согласно [2], имеем

$$\tau = \lim_{\omega_0 \rightarrow 0} \tilde{f}(i\omega_0) = (\tau_p \omega_p^2)^{-1} = \frac{1}{2D_s} \frac{\langle |\mathcal{F}_n(i, j)|^2 \rangle}{\langle |\nabla_{ij} \mathcal{F}_n(i, j)|^2 \rangle}. \quad (2.4)$$

Из (2.4) следует $\tau_c \sim \tau_p^{-1}$ и $\tau_c \sim D_s^{-1}$. Время τ_c существенно зависит от характера изменения с расстоянием „решеточной“ части диполь-дипольного взаимодействия. Действительно, обычная диффузионная модель [3] даёт $\tau_c = a^2/2D_s$, где a — размер молекул. Из (2.4) можно ввести корреляционную длину R_c соотношением

$$\tau_c = \frac{R_c^2}{2D_s}, \quad R_c^2 = \frac{\langle |\mathcal{F}_n(i, j)|^2 \rangle}{\langle |\nabla_{ij} \mathcal{F}_n(i, j)|^2 \rangle}. \quad (2.5)$$

Для решеточной функции $\mathcal{F}_n(i, j) = r_{ij}^{-l} Y_{l-1}^{(n)}(\vartheta_{ij}, \varphi_{ij})$ из (2.4), (2.5), используя интегральную теорему Грина и вводя радиальную функцию распределения (РФР), находим

$$R_c^2 = \frac{K_B T}{l} \frac{\int_0^\infty dr g(r) r^{-(2l-2)}}{\int_0^\infty dr g(r) [-u'(r)] r^{-(2l-1)}}. \quad (2.6)$$

Из (2.6) видно, что наибольший вклад в формирование параметров τ_c , R_c дают межмолекулярные силы отталкивания ($u'(r) < 0$), кроме того в τ_c проявляется зависимость от ранга тензора спин-решеточного взаимодействия (число $(l-1)$). Формула (2.6) записана для сферически-симметричного случая. Её нетрудно обобщить на случай несферического потенциала и двухчастичной функции распределения, зависящей от ориентации двух взаимодействующих молекул.

3. Роль равновесной структуры жидкости в дипольной релаксации ядер

Как следует из (2.6), корреляционная длина R_c существенно зависит от деталей поведения межмолекулярных сил отталкивания. Вычисление корреляционных параметров R_c и τ_c наталкивается на трудности, связанные с такими важнейшими проблемами молекулярной физики жидкостей, как установление точного вида межмолекулярного потенциала $u(r)$ и РФР $g(r)$. Для конкретности рассмотрим модельную систему твердых непроницаемых шаров. Аналитическое решение уравнения Перкуса-Йевики для РФР для потенциала твердых сфер было найдено Вертхеймом [5] и Сизлем [6] (см. также [7]).

В указанных работах получено следующее решение для РФР молекул диаметра D

$$0 \leq r < D, \quad g(r) = \exp \{ -u(r)/K_B T \} \varphi(r), \quad (3.1)$$

$$\left. \begin{aligned} D < r < 2D, \quad g(r) &= g_1(r), \\ 2D < r < 3D, \quad g(r) &= g_1(r) + g_2(r), \\ 3D < r < 4D, \quad g(r) &= g_1(r) + g_2(r) + g_3(r) \end{aligned} \right\} \quad (3.2)$$

Для систем с разрывным потенциалом особенно важно поведение $g(r)$ вблизи точек разрыва. Оно передаётся функцией $\varphi(r)$ [5—7]

$$\varphi(r) = ax^2 + bx^2 + cx^4, \quad x = r/D,$$

$$a = \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4}, \quad b = -3\eta \frac{(2+\eta)^2}{(1-\eta)^4}, \quad c = \frac{\eta(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4}. \quad (3.3)$$

С учетом (3.1)—(3.3) для корреляционного параметра в случае диполь-дипольных взаимодействий ($l = 3$) в модели твердых сфер получаем

$$R_c^2 = \frac{2}{3} D^2 \frac{(1-\eta)^2}{1+\frac{1}{2}\eta} G(n), \quad nD^{-3} G(n) = \left\langle \sum_{j(\neq i)}^N |Y_2^m(\vartheta_{ij}, \varphi_{ij}) r_{ij}^{-3}|^2 \right\rangle,$$

$$G(n) = \int_0^\infty dx g(xD) x^{-4}, \quad x = r/D. \quad (3.4)$$

Используя (3.4), в случае быстрого теплового движения для диполь-дипольного взаимодействия одинаковых спинов получаем

$$T_1^{-1} = T_2^{-1} = \frac{8\pi}{3} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) n_l \frac{(1-\eta)^2}{1+\frac{1}{2}\eta} \{G(n)\}^2 (DD_s)^{-1}, \quad (3.5)$$

где n_l — число спинов в единице объема жидкости. Вклад в скорости дипольной релаксации спинов разных сортов при условии, что временные корреляции их молекул происходят одинаково, в соответствии с (2.3), (3.4) равен

$$T_{1i}^{-1} = T_{2i}^{-1} = \frac{16\pi}{9} \gamma_i^2 \gamma_f^2 \hbar^2 I_f(I_f+1) n_f \frac{(1-\eta_f)^2}{1+\frac{1}{2}\eta_f} \{G(n_f)\}^2 (DD_s)^{-1}. \quad (3.6)$$

Скорости релаксации линейно зависят от плотности молекул $T_1^{-1} = T_2^{-1} \sim n_l, n_f$, дополнительная зависимость от плотности содержится в структурных множителях

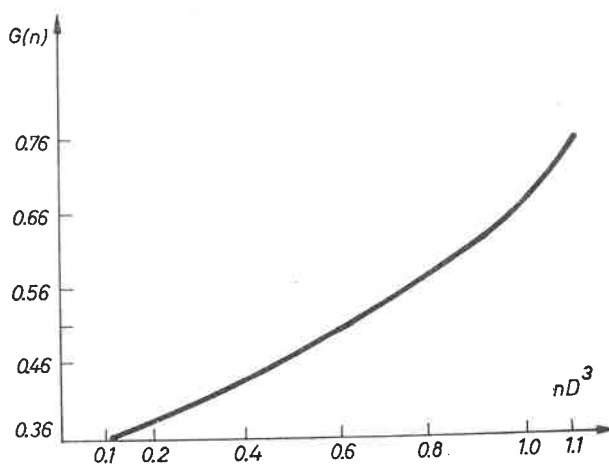


Рис. 1. Зависимость интеграла $G(n) = \int_0^\infty dx x^{-4} g(xD)$ от безразмерной плотности nD^3 в модели непроницаемых твердых шаров ($x = r/D$)

$(1-\eta)^2/(1+\frac{1}{2}\eta)$ и интеграле $G(n)$. Последний найден нами численно при разных значениях плотности с помощью численных значений РФР $g(r)$, взятых из работ [76], данные представлены на рис. 1. В предельном случае $n \rightarrow 0$ (разреженный газ) РФР становится ступенчатой функцией: $g(r) = H(r-D)$, где $H(r) = 0$ для $r < 0$ и $H(r) = 1$ для $r \geq 0$. В этом пределе $G(n) = 1/3$. При изменении безразмерной плотности nD^3 от 0 до 1,1 интеграл $G(n)$ возрастает в 2,29 раза. Данные оценки указывают на большую роль плотностных эффектов микроструктуры

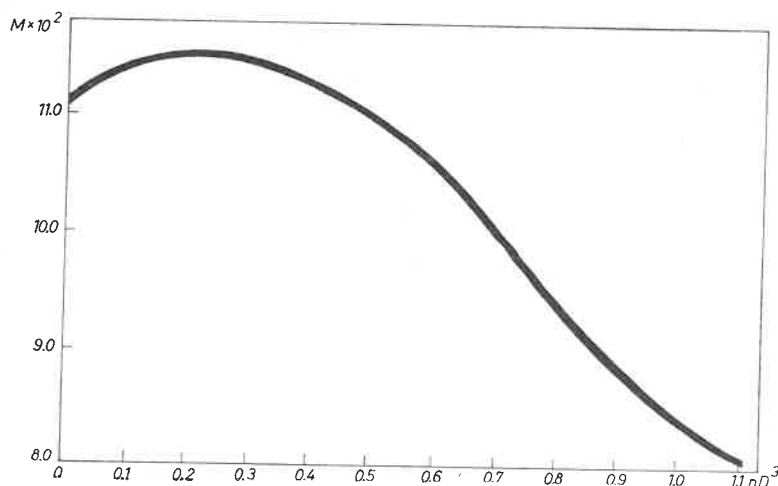


Рис. 2. Зависимость величины $M = \frac{(1-\eta)^2}{1+\frac{1}{2}\eta} G^2(n)$ от безразмерной плотности nD^3 в модели твёрдых непроницаемых шаров

жидкости. На рис. 2 представлена зависимость фактора $M = \{(1-\eta)^2/(1+\frac{1}{2}\eta)\} G^2(n)$ от плотности. С ростом n фактор M сначала медленно возрастает, а затем плавно убывает — в 1,41 раза при изменении nD^3 от 0,2 до 1,1.

Интересно сопоставить (3.5), (3.6) с результатами работы [196], в которой влияние потенциальных взаимодействий на T_1^{-1} и T_2^{-1} рассматривалось с помощью модельного уравнения Смолуховского и потенциала средних сил. К сожалению, в [196] не найдено аналитического выражения для скоростей релаксации, в котором была бы выявлена роль потенциала. Применение в [196] конечно-разностного решения уравнения для спектральной плотности использовано лишь для анализа частотной зависимости, что, в противоположность рассматриваемой ситуации, соответствует случаю сильновязких жидкостей. Укажем, что полученное для дипольных взаимодействий при $\omega_0 = 0$ аналитическое решение (A15) в [196] совпадает с результатом Хаббарда [166] для независимой диффузии.

В отличие от феноменологического подхода в [16, 19] наши результаты (3.5), (3.6) являются действительно микроскопическими. В них детально учтены эффекты молекулярной структуры и межчастичных потенциальных взаимодействий в скоростях ЯМР-релаксации.

4. Сравнение с экспериментом

Сравнение данной теории с экспериментальными данными по измерениям скоростей релаксации проведем на примере релаксации протонов. Наши оценки выполнены для молекул, форма которых наиболее близка к сферической. Рассмотрены жидкий метан и его галоидные производные (йодистый метил и йодистый метилен), этан и ацетон. Полученные результаты сведены в таблицы I—III. Экспериментальные значения скорости ядерной релаксации T_1^{-1} , молекулярной и спиновой плотности, коэффициента самодиффузии взяты из работ [8—20]. Значения диаметра молекул d найдены на основе диффузионной модели плавных и скачкообразных [3, 15] перемещений и вычислены из условия гексагональной плотной упаковки жестких сфер $\pi d^3 N_a / 6 = 0,74 V_m$, где V_m — молярный объем, N_a — число Авогадро. Отметим, что эти значения d заметно зависят от температуры, что противоречит физическому смыслу.

Известная поправка Хаббарда [16] на нецентральность расположения ядер в молекуле, оцененная из экспериментальных параметров [8, 10—12], значительно меньше точности эксперимента. Поэтому ею можно пренебречь.

Численные оценки различных релаксационных параметров, приведенные в таблицах I—III, свидетельствуют о хорошем согласии настоящей теории с опытом. Вычисленные значения T_1 согласуются с опытом намного лучше, чем в любом варианте диффузионной теории. Найденные значения корреляционной длины R_c заметно меньше „диффузионного“ диаметра молекул d . Так как структурный фактор $M(\eta)$ в области нормальных давлений чрезвычайно слабо зависит от плотности, для модели твердых шаров величина D имеет смысл расстояния наибольшего сближения релаксирующих протонов. Длина R_c представляет собой расстояние, на которое отдельные молекулы жидкости передвигаются за время корреляции τ_c .

Особо следует остановиться на экспериментальных данных по этану (см. таблицу III). Вблизи точки 270 К нарушается критерий применимости импульсного приближения (при этом выполняется условие $\tau_p > \omega_f^{-1} > \tau_c$). В этом случае справедливо корреляционное приближение (см. [2]), применение которого заметно улучшает согласие теории с опытом. Зарегистрированное в этом интервале температур большое значение $D_s = 2,17 \cdot 10^{-4}$ см²/сек согласуется с такой физической картиной релаксации: релаксационный эффект вызывается тепловым пробегом молекул на расстояние корреляционной длины $R_c = \tau_c v_0$, где $v_0 = \sqrt{\frac{2K_B T}{m}}$. Импуль-

сы молекул жидкости при этом релаксируют медленно (большое τ_p), а магнитная релаксация протонов вызывается только пространственно-временными корреляциями частиц. Важно подчеркнуть, что скорость релаксации T_1^{-1} в этом случае совершенно не зависит от картины самодиффузии, а применение диффузионных моделей [3, 15, 19] приводит к резкому расхождению теории с экспериментом.

Таким образом, последовательный учет микроструктуры жидкости и межмолекулярных потенциальных взаимодействий приводит к существенному изменению и пересмотру картины молекулярного теплового движения молекул, про-

ТАБЛИЦА I
Релаксационные параметры ЯМР для жидкого метана (CH_4) ($D = 2,26 \text{ \AA}$) в модели твердых непроницаемых шаров

T [K]	Споровая плотность 10^{22} см^{-3} [8]	Коэффи- циент самодиф- фузии $D_S \times 10^5$ $\text{см}^2/\text{сек}$ [8]	$G(n)$	τ_p 10^{-14} сек	τ_c 10^{-12} сек	R_c $\text{\AA}$	d $\text{\AA}$	Межмолек. вклад в T_1^{-1} , сек^{-1}		эксперим.* полная скорость релаксации T_1^{-1} , сек^{-1}
								дифф. теория [8]	наша теория	
91	6,78	2,23	0,387	4,72	2,26	1,00	4,37	0,0580	0,0552	0,0971
97	6,66	2,77	0,385	5,50	1,8	1,005	4,39	0,0460	0,0434	0,0826
101	6,57	3,18	0,384	6,06	1,6	1,006	4,41	0,0394	0,0373	0,0758
105	6,47	3,73	0,384	6,84	1,36	1,007	4,44	0,0332	0,0313	0,0704
109	6,39	4,04	0,383	7,13	1,25	1,008	4,46	0,0304	0,02843	0,0690

* В эксперименте [8] измерена лишь полная скорость релаксации протонов, разделение внутри- и межмолекулярного вклада в [8] произведено не было.

ТАБЛИЦА III
Релаксационные параметры ЯМР для жидкого этана (C_2H_6) ($D = 1,51 \text{ \AA}$) в модели твердых непроницаемых шаров

T [K]	Плотность n , 10^{22} см^{-3} [14]	Время τ_p 10^{-13} сек	τ_c 10^{-12} сек	R_c $\text{\AA}$	d $\text{\AA}$	Скорость релаксации $T_{1,n}^{-1}$, сек^{-1}			
						наша теория	эксперимент [17]	теория Хармона- -Мюллера [17]	модель плавной диффузии [3]
175	1,12	1,01	0,49	0,696	5,02	0,0360	0,0358	0,034	0,0245
192	1,08	1,40	0,33	0,696	5,08	0,0247	$0,026 \pm 0,002$	0,024	0,017
232	0,98	2,02	0,19	0,698	5,25	0,0128	0,01324	0,011	0,00838
272,7	0,83	2,86	0,11	0,700	5,55	0,009	$0,0083 \pm 0,0007$	0,005	0,0037

являющейся в магнитной дипольной релаксации ядерных спинов в жидкостях. Наши оценки показывают, что различные варианты диффузионной теории заметно искажают реальную картину явления и приводят к физически некорректным значениям релаксационных параметров. Некорректность диффузионных моделей в ядерной релаксации спинов в жидкостях особенно отчётливо проявляется при анализе необычных температурных зависимостей, наблюдаемых для жидких металлов, полупроводников и сжиженных инертных газов, (см. например [2, 20]). Развита здесь теория применима, практически, для любого межмолекулярного механизма релаксации ядерных спинов и позволяет учитывать эффекты межмолекулярных потенциальных взаимодействий.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Н. Н. Боголюбов, *Проблемы динамической теории в статистической физике*, ОГИЗ, М.—Л., 1946; М. Кац, *Вероятность и смежные вопросы в физике*, Мир, 1965; Дж. Уленбек, Дж. Форд, *Лекции по статистической механике*, Мир, 1965.
- [2] Р. М. Юльметьев, *ТМФ* **30**, 264 (1977).
- [3] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, University Press, Oxford/London 1961.
- [4] Р. М. Юльметьев, *Phys. Lett.* **56A**, 387 (1976).
- [5] M. S. Wertheim, *Phys. Lett.* **10**, 321 (1963).
- [6] E. Thiele, *J. Chem. Phys.* **39**, 475 (1963).
- [7] а) Н. П. Коваленко, И. З. Фишер, *УФН* **108**, 203 (1972); б) G. J. Throop, R. J. Beaman, *J. Chem. Phys.* **42**, 2408 (1965); в) F. Mandel et al., *J. Chem. Phys.* **52**, 3315 (1970); г) W. R. Smith, D. Henderson, *Mol. Phys.* **39**, 411 (1970).
- [8] J. H. Rugheimer, P. S. Hubbard, *J. Chem. Phys.* **39**, 552 (1963); M. Bloom, H. S. Sandhu, *Canad. J. Phys.* **40**, 289 (1962).
- [9] H. S. Sandhu, *J. Magn. Resonance* **17**, 34 (1975); J. V. Gaven, J. S. Waugh, W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **38**, 287 (1963).
- [10] H. S. Sandhu, *J. Magn. Resonance* **17**, 34 (1975).
- [11] K. T. Gillen et al., *Mol. Phys.* **20**, 889 (1971).
- [12] H. S. Sandhu, *J. Chem. Phys.* **51**, 2452 (1969).
- [13] H. S. Sandhu, H. Peemoeler, *J. Magn. Resonance* **21**, 349 (1976).
- [14] Н. Б. Варгафтик, *Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей*, Физматгиз, 1963, 1972; *Теплофизические свойства вещества*, под ред. Н. Б. Варгафтика, ГЭИ, М., 1956.
- [15] Н. С. Torrey, *Phys. Rev.* **92**, 962 (1953); **96**, 690 (1954).
- [16] P. S. Hubbard, *Phys. Rev.* **131**, 275 (1963); *Proc. Roy. Soc.* **A291**, 537 (1966).
- [17] Н. К. Гайсин, *Журн. Структ. Химии* **12**, 324 (1971); D. E. O'Reilly, E. M. Peterson, *J. Chem. Phys.* **55**, 2155 (1971).
- [18] G. Bonera, A. Rigamonti, *J. Chem. Phys.* **42**, 171 (1965); M. D. Zeidler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **69**, 659 (1965).
- [19] L. F. Harmon, B. H. Müller, *Phys. Rev.* **182**, 400 (1969); Lian-Pin Hwang, J. H. Freed, *J. Chem. Phys.* **63**, 4017 (1975).
- [20] Р. М. Юльметьев, *Журн. Структ. Химии* **12**, 554 (1971).