

СЕРИЯ ФЕНЦКЕ И СУЖЕНИЕ ЛИНИИ ЯМР В ТВЁРДЫХ ТЕЛАХ

Рябушкин Д. С., кандидат физико-математических наук, доцент

Серия Фенцке представляет из себя набор трёх импульсов $90^\circ_x - \tau - 90^\circ_x - 2\tau - 90^\circ_y$, вызывающих формирование так называемого магического эха, т.е. эха, которое можно наблюдать на временах, больших времени спин-спиновой релаксации T_2 .

Между тем небольшая модификация указанной последовательности позволяет использовать её для решения другой важной задачи магнитного резонанса - сужения линии ЯМР.

Как известно, гамильтониан типичной системы, представляющей интерес для радиоспектроскопии, содержит несколько слагаемых, существенно отличных по своей величине. К наиболее изученным следует отнести диполь-дипольное и квадрупольное взаимодействия, а также химсдвиг, найтовский сдвиг, скалярное и спин-вращательное взаимодействия. Поскольку регистрируемый спектр магнитного резонанса отражает все существующие взаимодействия, то практически невозможно выделить на общем фоне наиболее слабые слагаемые общего гамильтониана. Для того, чтобы преодолеть указанную трудность, ряд авторов предложили использовать специально сконструированные импульсные последовательности, подавляющие нежелательные взаимодействия - как правило, диполь-дипольное и отчасти квадрупольное [1, 2]. Уничтожение наиболее мощных взаимодействий имеет своим попутным результатом уменьшение химического или найтовского сдвигов. Однако последние не усредняются до нуля, что позволяет исследовать особенности этих и других слабых взаимодействий.

В настоящее время предложено довольно много различных импульсных серий, позволяющих сузить линию ЯМР. К наиболее известным относятся четырёх-, восьми- и шестнадцатиимпульсные последовательности, которые к тому же могут сопровождаться вращением образца. Наличие большого числа импульсов позволяет увеличить количество уничтожаемых составляющих гамильтониана, однако при этом возникает проблема с лимитирующим фактором времени спин-спиновой релаксации T_2 . По указанной причине не теряет актуальности задача конструирования относительно простых сужающих серий, состоящих из небольшого количества импульсов. К таковым можно отнести модифицированную серию Фенцке вида

$$90^\circ_x - \tau - 90^\circ_x - \tau - 90^\circ_y - \tau,$$

где наблюдение за сигналом производится в момент времени τ после окончания импульса 90°_y .

Исследовалось воздействие сужающей последовательности на систему с преобладающим влиянием диполь-дипольного взаимодействия, описываемого секулярным гамильтонианом

$$H_d = \sum_i \sum_j b_{ij} (I_i \cdot I_j - 3I_{zi} \cdot I_{zj}),$$

$$b_{ij} = \gamma^2 \cdot h \cdot r_{ij}^{-3} \cdot P_2(\cos \theta_{ij}),$$

где γ - гиромагнитное отношение данного сорта ядер, h - постоянная Планка, r_{ij} - модуль межъядерного вектора, P_2 - полином Лежандра, θ_{ij} - угол между внешним магнитным полем и межъядерным вектором.

В качестве слабого взаимодействия рассматривался гамильтониан химического сдвига

$$H_c = \omega_0 \cdot \sum_i \sigma_{zzi} \cdot I_{zi},$$

где величина σ_{zzi} представляет zz - компоненту тензора химического сдвига спина i в лабораторной системе координат, ось которой направлена вдоль внешнего постоянного поля.

Вычисления проводились с помощью метода среднего гамильтониана, в котором "средний" оператор энергии представляется в виде бесконечной суммы типа

$$H = H^{(0)} + H^{(1)} + H^{(2)} + \dots,$$

где

$$H^{(0)} = \int_0^T H(t') dt' / T, \quad (1)$$

$$H^{(1)} = -i \int_0^T dt \int_0^T dt' \cdot [H(t), H(t')] / (2T), \dots$$

В приведённых формулах T обозначает время цикла - от первого импульса до момента регистрации сигнала (в данном случае $T = 3\tau$).

Подстановка гамильтониана диполь-дипольного взаимодействия в (1) приводит к следующему результату:

$$H^{(0)} = 0,$$

$$H^{(1)} = -i \cdot \tau \cdot [H_x, H_y].$$

Таким образом, предлагаемая сужающая серия уничтожает наибольшее слабое среднего гамильтониана, но при этом сохраняет вклад последующих членов в форму линии магнитного резонанса.

Применение (1) к гамильтониану химического сдвига показывает, что его вклад не усредняется до нуля, а только уменьшается в $\sqrt{3}$ раз. Следовательно, эксперименты с модифицированной серией Фенке можно использовать для изучения тензора химического экранирования в твёрдых телах.

Если в системе присутствует молекулярная подвижность и при этом распределение случайных полей на ядрах подчиняется закону Гаусса, то легко вычислить отклик в произвольный момент времени t . В данном случае представляет интерес именно "остаточный" сигнал диполь-дипольного взаимодействия в момент 3τ :

$$V(t) = \exp\{-\Delta M_2 \tau_c^2 [2\tau/\tau_c - 2 - \exp(-\tau/\tau_c) + 2\exp(-\tau/\tau_c) - \exp(-3\tau/\tau_c)]\},$$

где

$$\langle \omega(t)\omega(t') \rangle = M_2 + \Delta M_2 \exp(-(t - t')/\tau_c),$$

τ_c – время корреляции (среднее время жизни молекулы в равновесном положении), M_2 - второй момент быстроподвижной системы, ΔM_2 – разность вторых моментов линий поглощения жёсткой и быстроподвижной систем.

В заключение следует отметить, что импульсная техника сужения линии магнитного резонанса пока не позволяет проводить рутинные измерения химических сдвигов и постоянных спин-спиновых взаимодействий. В отдельных случаях удаётся сузить линию ЯМР до нескольких десятков герц, однако для достижения такого результата требуется специальный подбор образца в строго определённой ориентации.

Другой важной проблемой является невозможность уничтожения взаимодействий между ядрами разного сорта. В этом случае предпочтительно использовать технику двойного резонанса.

Литература

1. Уо Дж., Новые методы ЯМР в твёрдых телах. - Москва: Мир, 1978 - 178 с.
2. Хеберлен У., Меринг М. ЯМР высокого разрешения в твёрдых телах. - Москва: Мир, 1979 - 462 с.