

УДК 539.143.43

СИГНАЛЫ ЯМР В ПРИМЕСНЫХ МАГНЕТИКАХ

Андреева Л.Ю.¹, Бержанский В.Н.¹, Полулях С.Н.¹, Швец М.¹

Проведено компьютерное моделирование спектров ЯМР примесных макромолекул. Показана эквивалентность предложенного подхода с известными ранее и получены выражения для скорости затухания спинового эхо.

Ключевые слова: ЯМР, магнитная релаксация, примесные магнетики

Введение

В магнитных диэлектриках и полупроводниках частота ЯМР и скорость ядерной магнитной релаксации определяются валентным состоянием иона, которому принадлежит резонирующее ядро [1]. В силу этого, существенное влияние на спектральные и релаксационные параметры сигналов ЯМР могут оказать эффекты переменной валентности, состоящие в том, что валентность иона флуктуирует во времени, принимая одно из двух возможных значений.

Эффекты переменной валентности привлекались для анализа ЯМР экспериментов, например, в работах [2-4]. Исходя из предположения о большой частоте изменения валентности, авторам работ [2] удалось объяснить экспериментально наблюдаемое значение частоты ЯМР, соответствующее состоянию иона с дробной валентностью.

В работах [3, 4] эффекты переменной валентности привлекались для анализа ЯМР экспериментов в магнитных полупроводниках с гетеровалентным легированием. Было показано, что на базе гетеровалентной примеси образуется примесная макромолекула так, что эффекты переменной валентности имеют место для ионов основной решетки, входящих в состав макромолекул. Состояние с измененной валентностью возможно лишь для одного иона макромолекулы и это состояние стохастически переносится с одного иона на другой за счет миграций избыточного электрона (дырки), привнесенного примесью. Эффекты переменной валентности как источника флуктуаций частоты ЯМР использованы в работах [3, 4] для анализа ядерной магнитной релаксации. Однако детальный анализ влияния миграций избыточного электрона (дырки) на спектры ЯМР в работах [3, 4] проведен не был.

Задача о спектре ЯМР в условиях переменной валентности соответствует известной в теории ЭПР ситуации обмена между двумя частотами [5, 6]. Теоретический анализ спектров магнитного резонанса в этом случае, как правило, проводят на основе феноменологических уравнений Мак-Коннела или других подобных уравнений [5 - 7]. С другой стороны, анализ влияния частотного обмена на затухание сигналов свободной индукции и спинового эхо может быть проведен на основе марковского бинарного случайного процесса [6]. В настоящей работе

¹ Кафедра экспериментальной физики, E-mail: roton@ccssu.crimea.ua

анализ сигналов ЯМР от примесных макромолекул в магнетиках проводится методами компьютерного моделирования.

Модель подвижности

Будем полагать, что избыточный электрон (дырка) локализован на одном из ионов макромолекулы в течении времени τ после чего скачком переходит на какой-либо другой ион и т.д. Временем скачка будем пренебрегать, а время локализации будем полагать случайной величиной. Для описания миграции электрона (дырки) будем использовать марковский случайный процесс.

К марковским случайным процессам относятся такие процессы, в которых будущее зависит только от настоящего и не зависит от прошлого [8]. Для описания марковских процессов используется условная вероятность перехода $p(A|B, \Delta t)$, которая определяет вероятность того, что система, находящаяся в состоянии A , спустя время Δt будет обнаружена в состоянии B [6]. Условная вероятность p зависит только от длительности временного интервала Δt и подчиняется кинетическим уравнениям [6]

$$\begin{aligned} \frac{\partial p(x|A, \Delta t)}{\partial t} &= -\frac{1}{\tau_c} (p(x|A, \Delta t) - p(x|B, \Delta t)), \\ \frac{\partial p(x|B, \Delta t)}{\partial t} &= -\frac{1}{\tau_c} (p(x|B, \Delta t) - p(\omega|A, \Delta t)). \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь x может принимать значение либо A или B , τ_c – время корреляции случайного процесса. Анализ выражений (1) показывает, что время жизни системы в фиксированном состоянии есть случайная величина с экспоненциальным распределением, то есть вероятность $P(\tau)$ обнаружить время жизни τ есть

$$P(\tau) = \frac{1}{2\tau_c} \exp\left(-\frac{\tau}{2\tau_c}\right). \quad (2)$$

Компьютерное моделирование спектров

Компьютерное моделирование спектров магнитного резонанса представляется удобным произвести в два этапа. На первом этапе рассчитывается сигнал свободной индукции после мощного 90° -го импульса. Второй этап – непосредственное восстановление спектра ЯМР путем Фурье-преобразования сигнала свободной индукции.

Для описания динамики ядерной спиновой используем классические уравнения движения намагниченности. Если в течении временного интервала Δt резонансная частота ω остается неизменной, то намагниченность к концу этого интервала определяется намагниченностью в начальный момент этого интервала [9]

$$\begin{pmatrix} m_x(\Delta t) \\ m_y(\Delta t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\omega\Delta t) & -\sin(\omega\Delta t) \\ \sin(\omega\Delta t) & \cos(\omega\Delta t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_x(0) \\ m_y(0) \end{pmatrix}. \quad (3)$$

При компьютерном моделировании предварительно определяется длительность временного интервала T_0 , в течении которого будет рассчитываться сигнал свободной индукции. Интервал T_0 разбивается на k интервалов равной длительности так, что намагниченность будет вычисляться в моменты времени $t_j = jT_0 / k$. Для последующего применения алгоритма быстрого преобразования Фурье число таких интервалов k должно быть степенью двойки.

Рассматривается кластер из N частиц. В начальный момент времени резонансная частота одной, случайно выбранной, частицы полагается равной ω_B , резонансные частоты остальных – ω_A . Намагниченности всех частиц в начальный момент времени полагаются ориентированными вдоль оси Ox (90° -й импульс).

Текущее время t полагается равным нулю. При помощи генератора случайных чисел с распределением (2) определяется длительность временного интервала τ . Вычисляется время $t' = t + \tau$. Для временных интервалов t_j , попадающих в интервал $t' < t_j < t$, в соответствии с (3), вычисляются намагниченности, которые суммируются. Для каждой частицы вычисляется намагниченность к концу временного интервала τ также в соответствии с (3).

Намагниченности, рассчитанные к концу временного интервала, принимаются за начальные. Текущее время t полагается равным t' . Для частицы, имевшей резонансную частоту ω_B , частота полагается равной ω_A . Выбирается какая-либо другая случайная частица и ее частота полагается равной ω_B . Вновь генерируется интервал τ . Расчеты повторяются до тех пор, пока текущее время не достигнет значения T_0 .

Описанный алгоритм представляет собой один шаг метода Монте Карло. При моделировании спада свободной индукции расчеты проводятся N_{MC} раз.

Сигналы ЯМР в примесных макромолекулах

В качестве примера на рис.1 сплошными линиями приведены результаты компьютерного моделирования для кластера из $N=6$ частиц при $\omega_A=2\pi$, $\omega_B=4\pi$, $T_0=500$, $N_{MC}=5000$, $k=1024$.

С другой стороны, для описания спектров магнитного резонанса в условиях частотного обмена могут быть использованы уравнения Мак-Коннела [5]

$$\begin{aligned} m_+^{A,B} &= (-i\omega_{A,B} - T_{2A,B}^{-1} - \tau_{A,B}^{-1})m_+^{A,B} + \tau_{B,A}^{-1}m_+^{B,A}, \\ m_z^{A,B} &= -\omega_1 m_y^{A,B} - T_{1A,B}^{-1}(m_z^{A,B} - m_0^{A,B}) - \tau_{A,B}^{-1}m_z^{A,B} + \tau_{B,A}^{-1}m_z^{B,A}. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь τ_A и τ_B – времена жизни в состояниях A и B , T_{2A} и T_{2B} – времена поперечной, а T_{1A} и T_{1B} – времена продольной релаксации в этих состояниях, ω_1 – амплитуда переменного магнитного поля. Наряду с временами жизни τ_A и τ_B , используются вероятности обнаружить соответствующее состояние

$$P_{A,B} = \frac{\tau_{A,B}}{\tau_A + \tau_B}. \quad (5)$$

В случае примесной макромолекулы из N частиц вероятность обнаружить частицу в состоянии с избыточным электроном (дыркой) в $(N - 1)$ раз меньше, чем в основном состоянии, откуда $\tau_B = (N - 1) \tau_A$. Пунктирными линиями на рис.1 приведены спектры магнитного резонанса, полученные из уравнений (1) при $N=6$, $\omega_A=2\pi$, $\omega_B=4\pi$, $\tau_A = \tau_c$ и $T_{2A,B}=0$. Как следует из данных рис.1 а также из специально проведенных расчетов, оба рассмотренных подхода эквивалентны. Однако, преимущество подхода, основанного на уравнениях Мак-Коннела состоит в наличии аналитического решения.

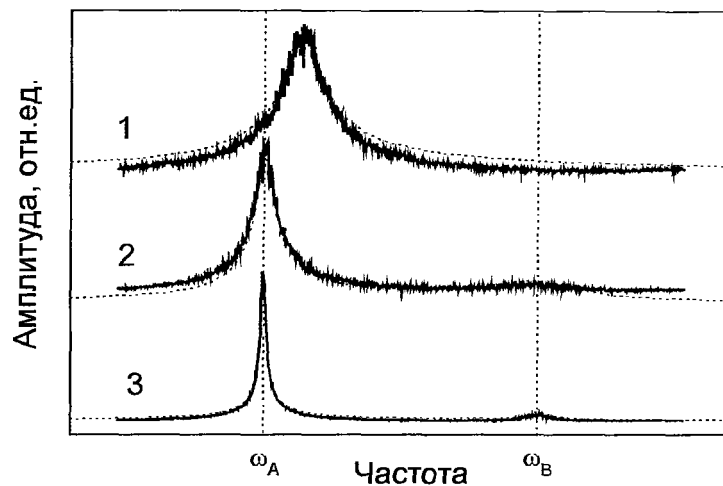


Рис. 1. Расчетные спектры при $\Delta\omega=2\pi$ и $N = 6$. Сплошные линии – компьютерное моделирование при $\tau_c = 0.05$ (1), $\tau_c = 0.5$ (2), $\tau_c = 2.0$ (3). Пунктирные линии – решение уравнений (4) при $\tau_B = \tau_c$.

Рассмотренные подходы соответствуют экспериментальной ситуации регистрации магнитного резонанса при помощи методики непрерывного прохождения. В тоже время, в работах [2 - 4] использовалась методика спинового эхо, позволяющая выделять релаксационные характеристики по скорости затухания сигнала эхо. Представляется интересным, используя уравнения (4), произвести анализ спектральных и релаксационных характеристик сигналов спинового эхо в условиях частотного обмена.

Медленный обмен $\tau_{A,B}^{-1} \ll |\omega_A - \omega_B|$.

Спектр состоит из двух одиночных лорентцевых линий на частотах ω_A и ω_B (зависимость 3 на рис.1). Полная скорость затухания сигнала эхо на каждой из частот имеет два вклада – собственный вклад, определяемый временем поперечной релаксации в соответствующем состоянии и вкладом частотного обмена

$$T_{2A,B}^{-1} = T_{2A,B}^{-1} + \tau_{A,B}^{-1} \quad (6)$$

Быстрый обмен $\tau_{A,B}^{-1} \gg \omega_A - \omega_B$.

Спектр состоит из одиночной лорентцевой линии на частоте ω , соответствующей центру тяжести спектра

$$\omega = P_A \omega_A + P_B \omega_B \quad (7)$$

(зависимость 1 на рис.1). Скорость затухания эхо

$$\frac{1}{T_2} = \frac{P_A}{T_{2A}} + \frac{P_B}{T_{2B}} + \frac{P_A P_B (\omega_A - \omega_B)^2 \tau_A \tau_B}{\tau_A + \tau_B} \quad (8)$$

Заключение

При медленном обмене увеличение частоты обмена приводит к увеличению скорости релаксации. Это связано с тем, что изменение частоты, на некоторое время, приводит к стохастическому изменению фазы прецессии и, как следствие, к необратимой релаксации. При этом, увеличение частоты обмена приводит к увеличению скорости релаксации. Ширина каждой из линий в непрерывном спектре также определяется выражением (6). Для рассмотренной выше макромолекулы $\tau_A > \tau_B$, что приводит к большей ширине линии в состоянии с избыточным электроном. В результате, соотношение амплитуд отличается от соотношения числа ионов в макромолекуле.

В работе [3], несмотря на наличие частотного обмена типа $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$, сигналы наблюдались на частоте, соответствующей ЯМР ядер ^{57}Fe ионов Fe^{3+} . Однако, анализ смещения резонансной частоты вследствие частотного обмена в работе [4] проведен не был. Исходя из валентных состояний, получаем $|\omega_A - \omega_B| = \omega_A/3$, а исходя из оценки размеров примесной макромолекулы имеем $P_B < 10P_A$. Тогда, используя (7), получаем что смещение резонансной частоты меньше ширины линии.

При $T_{2A,B} = 0$ выражения (6) и (8) совпадают с результатами, полученными в рамках модели спектральной диффузии для затухания сигналов эхо, обусловленного только частотным обменом, когда в собственные скорости релаксации в каждом из состояний равны нулю [6].

Список литературы

1. Куркин М.И., Туров Е.А., Ядерный магнитный резонанс в магнито-упорядоченных веществах и его применения. – Москва: Наука, 1990. – 244 с.
2. Kovtun N.M., Prokopenko V.K., Shemyakov A.A. //Sol. St. Comm. – 1978. – v.26. – p. 877–878.
3. Бержанский В.Н., Горбованов А.И., Полулях С.Н., Пронина Н.В. // ФТТ. – 1998. – т. 40. – с. 1494.
4. Abelyashev G.N., Polulyah S.N., Berzhansky V.N., Sergeev N.A. // JMMM. – 1995. – v. 147. – p. 305 - 308.
5. Бажин Н.М., Салихов К.М., ЭПР. Релаксация свободных радикалов в жидкостях. – Новосибирск. 1973.
6. Салихов К.М., Семенов А.Г., Цветков Ю.Д., Электронное спиновое эхо и его применения. – Новосибирск: Наука, 1976. – 342 с.

7. Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А., ЯМР в одном и двух измерениях. – Москва: МИР, 1990.
8. Бендат Дж., Пирсол А. Прикладной анализ случайных данных. – Москва: МИР, 1989.
9. Полулях С.Н. // Уч. зап. СГУ. – № 4(43). – с. 41.

Анотація

Андреева Л.Ю., Бержанський В.Н., Полулях С.М., Швець М. Сигнали ЯМР в домішкових магнетиках.

Здійснено комп'ютерне моделювання спектрів ЯМР домішкових макромолекул. Доведено еквівалентність підходу, що пропонується з відомими та отримано співвідношення для швидкості затухання спінової луни.

Ключові слова: ЯМР, магнітна релаксація, домішкові магнетики

Summary

Andreeva L.Yu., Berzhansky V.N., Polulyakh S.N., Shwetz M. NMR signals in doped magnets.

The NMR spectra of the impurity macromolecules are simulated. The equivalence between approach proposed and known approaches is shown. The equations described the spin-echo relaxation rate are obtained.

Key words: NMR, magnetic relaxation, doped magnetics.