

УДК 537.635

ФОРМА ЛИНИЙ ЯМР ПРИ НАЛИЧИИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Ольшевски М.¹, Сергеев Н. А.², Левченко Д. А.³, Сапига А. В.³

¹Институт физики, Шчечинский Университет, Шчечин, Польша

²Национальная академия природоохранного и курортного строительства, Симферополь,
Украина

³Таврический национальный университет им. В.И.Вернадского, Симферополь, Украина
E-mail: sergeev@wmf.univ.szczecin.pl, levchenko@ava.net.ua, sapiga_av@mail.ru

В статье описана процедура получения выражения описывающего температурные трансформации формы линии ЯМР в твердых телах, содержащих n неэквивалентных положений молекул воды. Полученное общее выражение для формы линии ЯМР корректно учитывает как внутримолекулярные, так и межмолекулярные дипольные взаимодействия молекул воды при наличии молекулярной подвижности.

Ключевые слова: ЯМР, форма линии, молекулярная подвижность.

ВВЕДЕНИЕ

Важными приложениями метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР) являются исследования транспортных явлений или термически активированных молекулярных и атомных внутренних движений в твердых телах. Экспериментально измеряемыми ЯМР величинами являются второй момент линии ЯМР, скорости спин-решеточной релаксации, форма линии ЯМР и сигналов эха спинового и др. [1]. В настоящее время существует большое количество статей, описывающих вычисления различных измеряемых методом ЯМР величин в твердых телах с внутренней подвижностью. Наиболее информативной из всех этих различных измеряемых величин является форма линии ЯМР. Однако, проблема вычисления формы линии ЯМР или сигнала спада свободной индукции (ССИ) в твердых телах с молекулярной подвижностью является одной из трудных и до сих пор не решенной проблемой в ЯМР твердого тела [1-4]. В настоящем сообщении мы рассматриваем проблему вычисления формы линии ^1H ЯМР в твердых телах содержащих подвижные молекулы воды. Здесь рассматривается случай, когда в твердом теле реализуется диффузия молекул воды по ограниченному числу регулярных положений. Регулярная диффузия молекул воды наблюдается, например в узкопористых цеолитах при температурах выше 200 К [5]. Изучение физических механизмов молекулярной диффузии происходящей нанометрических каналах цеолитов имеет важное значение, как для физики и химии твердого тела, так и для поиска новых перспективных применений таких материалов.

Хорошо известно, что спектр ^1H ЯМР молекулы воды содержит две линии на частотах $\omega_L \pm \omega_P$ [5], где ω_L – частота Лармора и

$$\omega_p = \frac{3\mu_0}{8\pi} \gamma^2 \hbar R^{-3} (1 - 3\cos^2 \theta), \quad (1)$$

ω_p – частота Пейка [1,5]. Все обозначения в (1) являются общепринятыми [1].

В случае если в твердом теле имеется n магнитно-неэквивалентных молекул воды и движения молекул воды отсутствуют, спектр ^1H ЯМР содержит, в общем случае, n дублетов Пейка на частотах $\omega_L \pm \omega_{p_j}$ с интенсивностями p_j . Если молекулы воды движутся по этим n магнитно-неэквивалентным позициям, то спектр ЯМР сужается и при высоких температурах наблюдается усредненный дублет Пейка на частотах [6,7]

$$\bar{\omega} = \omega_L \pm \sum_j p_j \omega_{p_j}, \quad (2)$$

Температурный интервал, в котором $2\omega_{p_j} \approx \nu_C$ (ν_C – частота корреляции характеризующая движение молекулы воды) является наиболее интересным интервалом, поскольку именно в этом интервале трансформации формы линии ЯМР наиболее чувствительны к микроскопическому механизму подвижности молекул воды [6,7]. Точное аналитическое выражение для трансформации формы линии ЯМР ансамбля подвижных молекул воды известно для простой модели изолированных молекул воды [8-11]. В этой модели пренебрегается дипольными взаимодействиями между магнитными моментами протонов, принадлежащих различным молекулам воды, и предполагается, что молекула воды прыгает между двумя магнитно-неэквивалентными положениями с корреляционной частотой ν_C . Для этой простой модели форма линии ЯМР имеет вид [1,8-11]:

$$I(\Delta) = A[f(\Delta) + f(-\Delta)], \quad (3)$$

где $\Delta = \omega - \omega_L$, A – постоянная и

$$f(\Delta) = \frac{\nu_C(\omega_{p_1} - \omega_{p_2})^2}{[(\omega_{p_1} + \Delta)(\omega_{p_2} + \Delta)]^2 + \nu_C^2(\omega_{p_1} + \omega_{p_2} + 2\Delta)^2}. \quad (4)$$

В (4) ω_{p_1} и ω_{p_2} – частоты Пейка для двух неэквивалентных молекул воды.

Как было отмечено выше, выражение (4) не учитывает межмолекулярные дипольные взаимодействия между магнитными моментами протонов, принадлежащих различным молекулам воды. Обычно эти взаимодействия учитываются путем введения феноменологического параметра T_2^{-1} [9,12]. В этом случае функция $f(\Delta)$ имеет вид [9,12]

$$f(\Delta) = \frac{\nu_C(\omega_{p_1} - \omega_{p_2})^2 + T_2^{-1}[(\omega_{p_1} - \omega_{p_2})^2 + 2(\omega_{p_1} + \Delta)(\omega_{p_2} + \Delta)] + 2T_2^{-1}(2\nu_C + T_2^{-1})^2}{[(\omega_{p_1} + \Delta)(\omega_{p_2} + \Delta) - T_2^{-1}(2\nu_C + T_2^{-1})]^2 + (\nu_C + T_2^{-1})^2(\omega_{p_1} + \omega_{p_2} + 2\Delta)^2}. \quad (5)$$

Однако в этом приближении параметр T_2^{-1} не зависит от температуры и, следовательно, выражение (5) некорректно описывает усреднение межмолекулярных дипольных взаимодействий при наличии молекулярных движений.

Необходимо отметить, что в настоящее время не существует аналитического выражения, подобного (4) и (5), которое давало бы возможность вычислить температурные трансформации формы линии ЯМР в случае, когда молекулы воды прыгают по n магнитно-неэквивалентным положениям и $n > 2$.

Основная цель настоящей статьи – получить общее выражение описывающее трансформацию формы линии ЯМР, которое корректно учитывало бы межмолекулярные дипольные взаимодействия между магнитными моментами протонов различных молекул воды и которое можно было бы использовать для анализа температурной трансформации формы линии ЯМР в твёрдых телах содержащих n ($n > 2$) неэквивалентных положений по которым молекулы воды прыгают с корреляционными частотами ν_C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Будем предполагать, что распределение всех возможных значений частот Лейка $\omega(t)$ описывается функцией $p(\omega)$, а прыжки от одного значения ω_1 до другого ω_2 являются независимыми и распределены однородно во времени с плотностью ν_C (значение $\nu_C dt$ определяет среднее число прыжков, происходящих на временном интервале dt).

Сигнал спада свободной индукции ансамбля молекул воды описывается общим уравнением Кубо-Андерсона, которое имеет вид [1,2,8,9,13]

$$\dot{x} = -i\omega(t) \cdot x, \quad (6)$$

где $\omega(t)$ - случайно флуктуирующая частота.

Формальное усредненное решение (6) имеет вид

$$\langle x(t) \rangle = \left\langle x(0) \cdot \exp \left(-i \int_0^t \omega(t') dt' \right) \right\rangle, \quad (7)$$

где символ $\langle \dots \rangle$ означает операцию усреднения по всем реализациям случайного процесса.

Необходимо отметить, что для стационарных случайных процессов Фурье преобразование функции (7) дает форму линии ЯМР [1].

Для вычисления $\langle x(t) \rangle$ будем использовать процедуру, описанную в [13,14]. Поделив временной интервал $(0, t)$ на m подинтервалов $\tau = t/m$ выражение (7) можем записать, для одной реализации случайного процесса, в виде

$$x(t) = \lim_{\tau \rightarrow 0} \int_0^\infty \dots \int_0^\infty \exp \left(-i \sum_{k=2}^{m+1} \tau \cdot \omega_k \right) \times \\ \times p(\omega_{m+1}) p(\omega_{m+1} | \omega_m, \tau) p(\omega_m | \omega_{m-1}, \tau) \dots p(\omega_2 | \omega_1, \tau) d\omega_1 d\omega_2 \dots d\omega_{m+1} \quad (8)$$

Здесь ω_k ($k = 1, 2, \dots, m+1$) - значение ω на временном интервале $(k\tau, (k+1)\tau)$.

Условная вероятность $p(\omega_k | \omega_{k-1}, \tau)$ удовлетворяет уравнению Феллера [15]

$$\frac{\partial p(\omega_k | \omega_{k-1}, \tau)}{\partial \tau} = -\nu_C p(\omega_k | \omega_{k-1}, \tau) + \nu_C \int d\omega \cdot f(\omega | \omega_{k-1}) p(\omega_k | \omega, \tau), \quad (9)$$

с начальным условием

$$p(\omega_k | \omega_{k-1}, 0) = \delta(\omega_k - \omega_{k-1}). \quad (10)$$

Здесь функция $f(\omega_m | \omega_k)$ есть вероятность того, что случайная переменная ω_m прыгнет до ω_k ; ν_C - средняя частота прыжка от одного значения ω до другого.

Если предположим, что

$$f(\omega_k | \omega_m) = p(\omega_m), \quad (11)$$

где $p(\omega)$ - функция описывающая распределение всех возможных значений ω , то из (9) имеем

$$p(\omega_k | \omega_{k-1}, \tau) = \delta(\omega_{k-1} - \omega_k) e^{-\nu_C \tau} + p(\omega_{k-1}) \cdot (1 - e^{-\nu_C \tau}). \quad (12)$$

Подставляя (12) в (8) и усредняя (8) по распределению всех частот ω_k получаем

$$\begin{aligned} \langle x(t) \rangle = & \lim_{\tau \rightarrow 0} \int_0^\infty \dots \int_0^\infty p(\omega_{m+1}) \exp\left(-\sum_{k=2}^{m+1} \tau \cdot (i\omega_k + \nu_C)\right) \times \\ & \times h(\omega_{m+1} | \omega_m, \tau) h(\omega_m | \omega_{m-1}, \tau) \dots h(\omega_2 | \omega_1, \tau) d\omega_1 d\omega_2 \dots d\omega_{m+1}, \end{aligned} \quad (13)$$

где

$$h(\omega_k | \omega_{k-1}, \tau) = \delta(\omega_{k-1} - \omega_k) + c \cdot p(\omega_{k-1}) \quad (14)$$

и $c = \exp(\nu_C \tau) - 1$.

Интегрирование в (13) по всем переменным ω_m дает

$$\begin{aligned} \langle x(t) \rangle = & p(t) + \nu_C \int_0^t dt_1 p(t_1) \cdot p(t - t_1) + \nu_C^2 \int_0^t dt_1 p(t_1) \cdot \int_0^{t_1} dt_2 p(t_2) p(t - t_1 - t_2) + \\ & + \frac{1}{\tau^3} \int_0^t dt_1 p(t_1) \int_0^{t_1} dt_2 p(t_2) \int_0^{t_2} dt_3 p(t_3) p(t - t_1 - t_2 - t_3), \end{aligned} \quad (15)$$

где

$$p(t) = \int_0^\infty d\omega \cdot \exp[-(i\omega + \nu_C)t] \cdot p(\omega). \quad (16)$$

После преобразования Лапласа выражения (15) имеем:

$$\langle x(s) \rangle \equiv \int_0^{\infty} e^{-st} \langle x(t) \rangle dt = p(s) \cdot \left[\sum_{k=0}^{\infty} (v_C \cdot p(s))^k \right] = \frac{p(s)}{1 - v_C \cdot p(s)}, \quad (17)$$

где

$$p(s) \equiv \int_0^{\infty} \frac{p(\omega) d\omega}{s + i\omega + v_C}. \quad (18)$$

Вычисления, представленные выше, приводят к следующему результату для трансформаты Лапласа от $\langle x(t) \rangle$, которая совпадает с формой линии ЯМР $f(\Delta)$ [1]

$$f(\Delta) \equiv \langle x(s \equiv i\Delta) \rangle = \frac{g(\Delta)}{1 - v_C \cdot g(\Delta)}, \quad (19)$$

где

$$g(\Delta) = \int_0^{\infty} \frac{p(\omega) d\omega}{i(\Delta + \omega) + v_C}, \quad (20)$$

Выражение (19) описывает трансформации формы линии ЯМР для произвольной функции распределения $p(\omega)$ и сейчас рассмотрим несколько различных примеров вида этой функции.

Если функция распределения $p(\omega)$ имеет вид

$$p(\omega) = \sum_{j=1}^n p_j \delta(\omega - \omega_{p_j}), \quad (21)$$

где

$$\sum_{i=1}^n p_i = 1, \quad (22)$$

из (20) имеем

$$g(\Delta) = \sum_{j=1}^n p_j \frac{v_C - i\delta_j}{\delta_j^2 + v_C^2}, \quad (23)$$

где $\delta_j = \Delta + \omega_{p_j}$.

Подстановка (23) в (19) даёт

$$f(\Delta) = v_C \cdot \frac{A - (v_C^2 A^2 + B^2)}{1 - 2A + v_C^2 (A^2 + B^2)}, \quad (24)$$

где

$$A = \sum_{j=1}^n \frac{p_j}{\delta_j^2 + v_C^2}, \quad (25)$$

$$B = \sum_{k=1}^n \frac{p_k \delta_k}{\delta_k^2 + v_C^2}, \quad (26)$$

Для случая, когда $n = 2$ и $p_1 = p_2 = 1/2$ из (24) следует выражение (4). Необходимо отметить, что из (19) и (21) следует также выражение (5), если функция $g(\Delta)$ выбирается в виде

$$g(\Delta) = \int_0^{\infty} \frac{p(\omega)d\omega}{i(\Delta + \omega) + \nu_c + T_2^{-1}}, \quad (27)$$

Используя (19) и (21), и предполагая, что ЯМР спектр $p(\omega)$ содержит три пейковских дублета ($n = 3$) и $p_1 = p_2 = p_3 = 1/3$ мы вычислили трансформации формы линии ЯМР, которые показаны на рис.1.

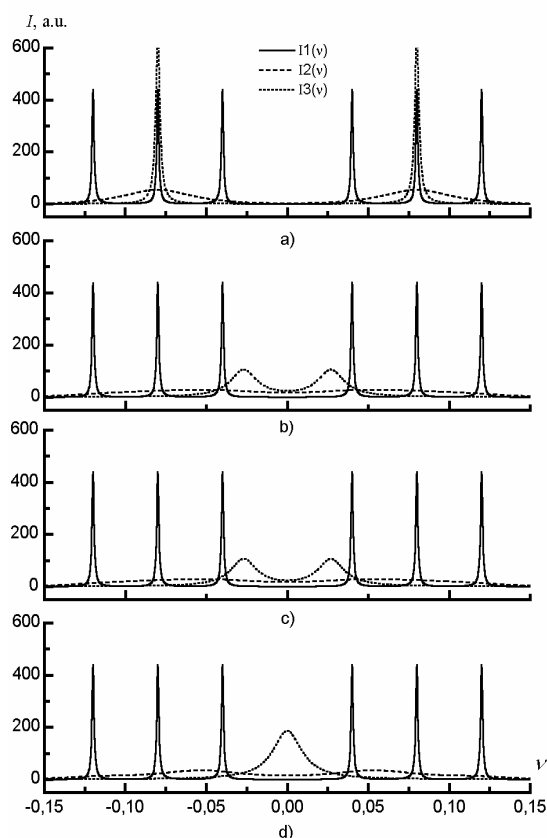


Рис. 1. Температурные трансформации формы линии ЯМР в случае, когда $p(\omega)$ описывается функцией (10). $n = 3$; $p_1 = p_2 = p_3 = 1/3$; $\nu_c = 1.2 \cdot 10^{13} \exp(-25[\text{кДж/моль}]/kT)$ Гц; $I_1(\nu)$ – форма линии при $T = 130\text{K}$; $I_2(\nu)$ – форма линии при $T = 155\text{K}$; $I_3(\nu)$ – форма линии при $T = 180\text{K}$; а) $\omega_1 = 4\text{ кГц}$; $\omega_2 = 8\text{ кГц}$; $\omega_3 = 12\text{ кГц}$; б) $\omega_1 = -4\text{ кГц}$; $\omega_2 = 8\text{ кГц}$; $\omega_3 = -12\text{ кГц}$; в) $\omega_1 = 4\text{ кГц}$; $\omega_2 = -8\text{ кГц}$; $\omega_3 = 12\text{ кГц}$; д) $\omega_1 = 4\text{ кГц}$; $\omega_2 = 8\text{ кГц}$; $\omega_3 = -12\text{ кГц}$.

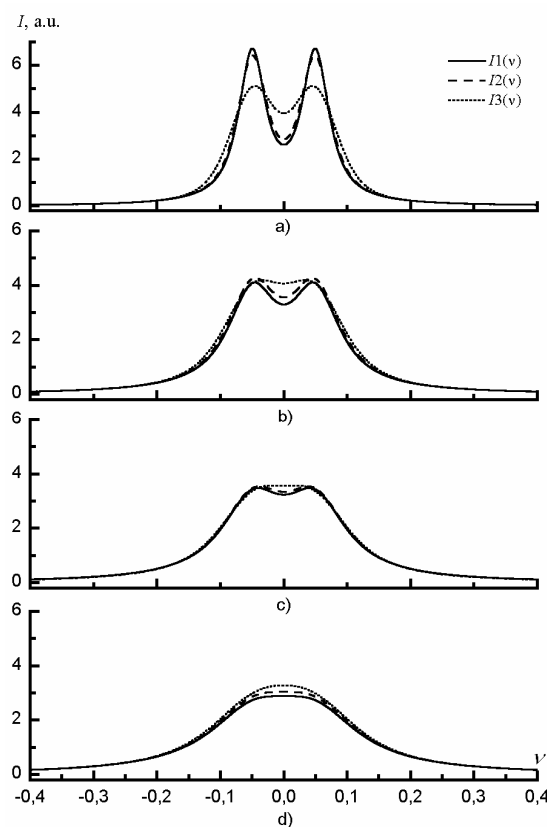


Рис. 2. Температурные трансформации формы линии ЯМР в случае, когда $p(\omega)$ описывается функцией (17). $n = 2$, $\omega_{p1} = -\omega_{p2} \equiv \delta$; $p_1 = p_2 = 1/2$; $\delta = 5\text{ кГц}$; $\nu_c = 1.2 \cdot 10^{13} \exp(-25[\text{кДж/моль}]/kT)$ Гц; $I_1(\nu) - \sigma = 0.5\text{ кГц}$; $I_2(\nu) - \sigma = 1\text{ кГц}$; $I_3(\nu) - \sigma = 2.5\text{ кГц}$. а) $T = 150\text{K}$, б) $T = 155\text{K}$, в) $T = 157\text{K}$, д) $T = 160\text{K}$.

Подобные вычисления трансформации формы линии ЯМР легко выполнить и для случая, когда $n > 3$.

Сейчас рассмотрим влияние межмолекулярных дипольных взаимодействий на трансформации формы линии подвижных молекул воды и выберем функцию распределения $p(\omega)$ в виде

$$p(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \sum_{j=1}^n p_j \exp\left(-\frac{(\omega - \omega_{pj})^2}{2\sigma^2}\right), \quad (28)$$

Используя (28), (20) и (19) и предполагая, что $n = 2$, $\omega_{p1} = -\omega_{p2} \equiv \delta$; $p_1 = p_2 = 1/2$ мы вычислили трансформации формы линии ЯМР для различных значений σ . Результаты этих вычислений показаны на рис.2, из которых можно видеть различие в трансформациях спектра ЯМР для различных значений межмолекулярных взаимодействий (параметр σ в (28)).

ВЫВОДЫ

В противоположность существующим в настоящее время подходам к анализу температурных трансформаций формы линии ЯМР в твёрдых телах содержащих подвижные молекулы воды, полученное выше общее выражение для формы линии ЯМР корректно учитывает как внутримолекулярные, так и межмолекулярные дипольные взаимодействия молекул воды.

Полученное выражение позволяет анализировать температурные трансформации формы линии ЯМР в твердых телах, содержащих n ($n > 2$) неэквивалентных положений по которым прыгают молекулы воды с частотами корреляции ν_C . Наблюдаемые экспериментально сложные температурные трансформации спектров ЯМР можно сравнивать с расчетными, что позволит расширить возможности метода ЯМР.

Мы планируем в дальнейшем рассмотреть случай, когда частота прыжка $\nu_{C,i \rightarrow j}$ от частоты Пейка ω_{pi} до частоты ω_{pj} не совпадает с частотой прыжка $\nu_{C,i \rightarrow k}$ от частоты Пейка ω_{pi} до частоты $\omega_{pk} \neq \omega_{pj}$.

Список литературы

1. Абрагам А. Ядерный магнетизм: Пер. с англ. – М: Инстр. лит., 1963. – 551с.
2. Anderson P. W., Weiss P. R. Exchange Narrowing in Paramagnetic Resonance // Rev. Mod. Phys. – 1953. – Т.25. – С.269-276.
3. Сергеев Н. А., Рябушкин Д. С. Анализ формы линии магнитного резонанса при медленных молекулярных движениях // Изв. ВУЗов. Физика. – 1982. – №7. – С.48-52.
4. Сергеев Н. А., Рябушкин Д. С., Сапига А. В. Форма линии ЯМР в твердых телах с молекулярной подвижностью // Изв. ВУЗов. Физика. – 1989. – №11. – С.15-20.
5. Габуда С. П., Лундин А. Г. Внутренняя подвижность в твердом теле. – Новосибирск. Наука, 1986. – 176с.
6. Pake J. E. Nuclear resonance absorption in hydrated crystals: fine structure of the proton line // J. Chem. Phys. – 1948. – Т.16. – С. 327-336.

7. Сергеев Н. А., Фалалеев О. В., Габуда С. П. Спектры ЯМР диффундирующих молекул воды в кристаллах // ФТТ. – 1969. – Т.11, №8. – С.2248-2251.
8. Spiess H. W., Sillescu H. Solid echoes in the slow-motion region // J. Magn. Res. – 1981. – V.42. – P.381-390.
9. Сергеев Н. А., Киперман Е. М., Вахрамеев А. М., Афанасьев М. Л. Исследование медленных движений молекул воды в $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ по форме линии ЯМР // ЖСХ. – 1981. – Т.22, №2. – С.83-87.
10. Sapiga A.V., Sergeev N. A. NMR lineshapes in solids with molecular mobility // Mol. Phys. Rep. – 2001. – V.34/2. – P.137-140
11. Sapiga A.V., Sergeev N. A. NMR Investigation of Natrolite Structure // Crystal Research and Technology. – 2001. – V.36. – P.875-883.
12. Sapiga A.V., Sergeev N. A. NMR study of the diffusion of water molecules in natrolite // Mol. Phys. Rep. – 2000. – V.29. – P.60-64.
13. Klauder J. R., Anderson P. W. Spectral Diffusion Decay in Spin Resonance Experiments // Phys. Rev. – 1962. – V.125. – P.912.
14. Салехов К. М., Семенов А. Г., Цветков Ю. Д. Электронное спиновое эхо. – Новосибирск. Наука. – 1976. – 210с.
15. Gardner W. A., Handbook of Stochastic Methods for Physics, Chemistry and the Natural Sciences. – Berlin. Springer, 1983. – 365с.

Ольшевський М., Сергєєв Н. А., Левченко Д. А., Сапіга А. В. Форма лінії ЯМР за наявності молекулярної рухливості в твердих тілах // Учені записки Таврійського національного університету ім. В. І. Вернадського. – 2008. – Серія «Фізика». – Т. 21(60). - №1. – С. 125-132.

У статті описана процедура отримання вираження для аналізу температурних трансформацій форми лінії ЯМР в твердих тілах, що містять n нееквівалентних положень молекул води. Отримане загальне вираження для форми лінії ЯМР що коректно враховує як внутрішньомолекулярні, так і міжмолекулярні дипольні взаємодії молекул води за наявності молекулярної рухливості.

Ключові слова: ЯМР, форма лінії, молекулярна рухливість.

Ol'shevski M., Sergeev N. A., Levchenko D. A., Sapiga A. V. NMR lineshape in the solids at presence of molecular mobility // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V.I. Vernadskogo. – 2005. – Series «Fizika». – V. 21(60). - №1. – P. 125-132.

In the article is described procedure of getting expression of temperature transformations NMR lineshape in solids, containing n of nonequivalence positions of molecules of water. Got general expression for the NMR lineshape correctly takes into account both intramolecular and intermolecular dipole interaction of water molecules at presence of molecular mobility.

Keywords: NMR, lineshape, molecular mobility.

Поступила в редакцію 10.11.2008 з.