

УДК 537.9

ТОЧНОСТЬ ВЫЧИСЛЕНИЯ МОМЕНТОВ ЛИНИИ ЯМР В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Рябушкин Д.С.

*Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина
E-mail: druabushkin@crimea.edu*

Теоретически исследован вопрос о точности определения моментов линии поглощения ядерного магнитного резонанса в а) системах с гауссовым распределением случайных полей на ядрах (в жестком случае и при наличии подвижности марковского характера), б) двухспиновых системах с учетом межмолекулярного взаимодействия, в) двухспиновых системах, совершающих случайные перескоки между двумя положениями равновесия. Для всех случаев определена зависимость доли второго и четвертого моментов, теряемой в шумах, от отношения сигнал/шум.

Ключевые слова: магнитный резонанс, моменты линии ЯМР, двухспиновая система, подвижность, марковский характер, диполь-дипольное взаимодействие.

ВВЕДЕНИЕ

В силу многочастичности систем, изучаемых методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР), вычисление формы линии поглощения не может быть выполнено напрямую, без использования упрощающих предположений. Однако во многих случаях достаточно знать не саму линию, а ее усредненные характеристики, называемые моментами. Моментом n -го порядка, в соответствии с общим определением, называется величина вида [1]

$$M_n = \frac{\int (\omega - \omega_0)^n f(\omega) d\omega}{\int f(\omega) d\omega},$$

где ω и ω_0 – текущая и резонансная частоты, $f(\omega)$ – линия поглощения, интегрирование производится по всем частотам.

Несмотря на то, что значения моментов «завязаны» на неизвестную функцию частоты, существуют формулы, позволяющие вычислять начальные моменты точно при условии, что известна кристаллическая структура исследуемого образца [1, 2]. Как правило, в приложениях рассматриваются лишь второй (главным образом) и четвертый моменты, поскольку именно они определяют основные особенности наблюдаемых сигналов. Вклад шестого, восьмого и других моментов более высокого порядка обычно незначителен, а их учет сопровождается как весьма громоздкими выкладками, так и малосодержательными результатами.

При вычислении моментов по записанным экспериментальным сигналам исследователь всегда сталкивается с проблемой так называемых «хвостов», т.е. тех

участков на крыльях спектра, которые скрыты в шумах. Хотя их амплитуда относительно невелика и с удалением от резонансной частоты спадает, вклад «хвостов» может быть значительным, поскольку в определение моментов входит разность текущей и резонансной частот в соответствующей степени. Таким образом, чем выше порядок момента, тем существеннее могут быть его потери при обработке экспериментальных результатов. В общем случае провести оценку той доли моментов, что недоступна для изучения, нельзя, ибо не существует единого метода вычисления формы линии ЯМР. Однако можно рассмотреть типичные частные случаи и, исходя из результатов анализа, обобщить полученные оценки и на другие системы.

Во всех рассмотренных ниже задачах считалось, что взаимодействие моментов является диполь-дипольным, т.е. гамильтониан имеет вид [2]

$$\hbar H = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{2} \cdot \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{R^3} \cdot (I_1 \cdot I_2 - 3I_{1z} I_{2z}),$$

где γ – гиромагнитное отношение (считается, что все ядра принадлежат к одному сорту), θ – угол между внешним постоянным магнитным полем и межъядерным вектором, R – расстояние между спинами, I_1 и I_2 – операторы собственных механических моментов ядер, а I_{1z} и I_{2z} – операторы проекций спинов на направление внешнего поля.

1. ЛИНИЯ ГАУССА

В теории магнитного резонанса используется нормированная на единицу линия поглощения вида [2]

$$f(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}M_2} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta\omega}{M_2}\right)^2\right],$$

где $\Delta\omega$ – разность текущей и резонансной частот, M_2 – второй момент линии поглощения.

Хотя реальная линия поглощения ЯМР, вообще говоря, не является гауссовой, а представляет из себя нечто среднее между гауссовой и лоренцевой кривыми, все же в теории магнитного резонанса данная зависимость нашла широкое применение, поскольку позволяет описать большинство наблюдаемых экспериментальных особенностей, причем для самых разнообразных систем (Лоренцева линия в данном случае не может быть пороанализирована, поскольку для нее соответствующие интегралы расходятся).

Ниже приведены найденные значения потерь второго и четвертого моментов линии Гаусса (в процентах) в зависимости от отношения сигнал/шум.

Таблица 1

Потери второго и четвертого моментов гауссовой линии ЯМР

Сигнал/шум	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Потери второго момента, %	20	11	8	6	5	4	3	3	2	2
Потери четвертого момента, %	47	31	24	19	17	15	13	12	11	10

2. ГАУСС-МАРКОВСКИЙ ПРОЦЕСС

Если наряду с гауссовым распределением случайных полей на ядрах в образце имеет место молекулярная подвижность марковского характера, то спад свободной прецессии (ССП) принимает вид [3]:

$$G(t) = \exp \left[-\frac{1}{2} \overline{M_2} t^2 - \Delta M_2 \tau_c^2 \left(\exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) - 1 + \frac{t}{\tau_c} \right) \right],$$

где $\Delta M_2 = M_2 - \overline{M_2}$ – разность вторых моментов линий поглощения в жесткой и быстроподвижной решетках, τ_c – время корреляции (т.е. среднее время жизни системы в данной решеточной конфигурации). В данном случае спектр поглощения можно получить лишь численно, произведя Фурье-преобразование СПП.

При наличии внутренней подвижности происходит сужение видимой части линии поглощения и одновременно возрастание амплитуды сигнала на «хвостах». Последнее приводит к росту потерь моментов спектра ЯМР. В качестве безразмерного параметра, характеризующего интенсивность внутренней молекулярной подвижности, выбрана величина $\Delta M_2 \tau_c^2$. Ниже приведены данные для трех типичных случаев – началу движений ($\Delta M_2 \tau_c^2 = 50$), переходной области ($\Delta M_2 \tau_c^2 = 3$), интенсивных движений ($\Delta M_2 \tau_c^2 = 0,1$).

Таблица 2

Потери второго момента в гаусс-марковском процессе

Сигнал/шум	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Потери в %, начало движений	26	17	13	11	10	9	8	8	7	7
Потери в %, переходная область	46	33	27	24	21	19	18	17	16	15
Потери в %, интенсивные движения	88	81	75	71	68	65	63	61	60	59

Что касается потерь четвертого момента, то даже для случая начала движений они составляют от 70% до 45% при отношениях сигнал/шум от 10 до 100 соответственно.

3. ДВУХСПИНОВАЯ СИСТЕМА С МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

ССП изолированной двухспиновой системы с диполь-дипольным взаимодействием очень прост [2]:

$$G(t) = \cos(\sqrt{M_2}t)$$

Межмолекулярное взаимодействие можно учесть феноменологически, добавив к данному выражению сомножитель вида $\exp(-\frac{1}{2}\overline{M_2}t^2)$, то есть представив ССП в виде [4]:

$$G(t) = \cos(\sqrt{M_2}t) \exp(-\frac{1}{2}\overline{M_2}t^2),$$

где $\overline{M_2}$ – второй момент линии, суженной интенсивной подвижностью. В данном случае потери второго момента для упомянутых выше трех типичных значениях безразмерного параметра имеют следующие значения (прочерк означает, что потери составляют менее 1%).

Таблица 3

Потери второго момента для двухспиновой системы с учетом межмолекулярного взаимодействия

Сигнал/шум	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Потери в %, начало движений	4	2	1	-	-	-	-	-	-	-
Потери в %, переходная область	7	4	3	2	2	1	1	1	-	-
Потери в %, интенсивные движения	20	11	8	6	5	4	4	3	3	3

Потери четвертого момента существенно больше, как следует из приводимой ниже таблицы.

Таблица 4

Потери четвертого момента для двухспиновой системы с учетом межмолекулярного взаимодействия

Сигнал/шум	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Потери в %, начало движений	7	4	3	2	2	1	1	1	-	-
Потери в %, переходная область	17	11	7	6	5	4	4	3	3	3
Потери в %, интенсивные движения	46	30	23	19	16	14	12	11	10	9

4. ДВУХСПИНОВАЯ СИСТЕМА, СОВЕРШАЮЩАЯ СЛУЧАЙНЫЕ ПРЫЖКИ МЕЖДУ ДВУМЯ РАВНОВЕСНЫМИ ПОЛОЖЕНИЯМИ

Данная задача, несмотря на очевидные осложнения, обусловленные учетом подвижности, решается в аналитическом виде [5]. При этом линия поглощения трансформируется от двух выраженных дублетов (в жестком случае) до существенно сглаженной кривой. Числовые данные близки к тем, что получены для двухспиновой системы с учетом межмолекулярного взаимодействия.

ВЫВОДЫ

1. Для всех рассмотренных систем потери второго момента в жесткой решетке и при отношениях сигнал/шум, характерных для современных экспериментальных установок (начиная с 50) не превышают 5%, что совершенно несущественно в структурных исследованиях кристаллов.

2. Потери четвертого момента при тех же условиях могут достигать в некоторых конкретных случаях 17%. Это обстоятельство необходимо учитывать, например, при использовании методов восстановления линии ЯМР по нескольким начальным моментам спектра.

3. При увеличении интенсивности внутренних молекулярных движений происходит резкое нарастание потерь, достигающее в типичных случаях нескольких десятков процентов.

Список литературы

1. Van-Vleck J.H. The dipolar broadening of magnetic resonance lines in crystals / Van-Vleck J.H. // Physical Review. – 1948. – v. 74, No. 5. – pp. 1163-1183.
2. Абрагам А. Ядерный магнетизм / Абрагам А. – М. : ИЛ, 1961. – 551 с.
3. Anderson P.W. Narrowing in Paramagnetic Resonance / Anderson P.W., Weiss P.R. // Reviews of Mod. Phys. – 1953. – v. 25, No. 1. – pp. 269-276.

4. Сергеев Н.А. Форма сигнала солид-эха в ЯМР твердого тела / Сергеев Н.А., Сапига А.В., Рябушкин Д.С. // Физика твердого тела. – 1989. – т. 31, № 2. – с. 294-296.
5. Рябушкин Д.С. Двухимпульсное эхо в динамических молекулах воды / Рябушкин Д.С., Нерода Е.С. // Ученые записки ТНУ им. В.И.Вернадского, серия «Физико-математические науки». – 2010. – т. 23(62), № 1, ч. 1. – с. 94-97.

Рябушкін Д.С. Точність обчислення моментів лінії ЯМР у твердих тілах / Рябушкін Д.С. // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І.Вернадського. Серія: Фізико-математичні науки. – 2010. – Т. 23(62), №3. – С. 125-130.

Теоретично досліджене питання про точність визначення моментів лінії поглинання ядерного магнітного резонансу в а) системах з гауссовим розподілом випадкових полів на ядрах (у твердому випадку й при наявності рухливості марковського характеру), б) двухспиновых системах з урахуванням міжмолекулярної взаємодії, в) двухспиновых системах з випадковими перескоками між двома положеннями рівноваги. Для всіх випадків визначена залежність частки другого й четвертого моментів, що губиться в шумах, від відношення сигнал/шум.

Ключові слова: магнітний резонанс, моменти лінії ЯМР, двухспиновая система, рухливість, марковский характер, диполь-дипольна взаємодія.

Ryabushkin D.S. Accuracy of evaluation of NMR line moments in solids / Ryabushkin D.S. // Scientific Notes of Taurida National V.I. Vernadsky University. – Series: Physics and Mathematics Sciences. – 2010. – Vol. 23(62), No.3. – P. 125-130.

Theoretically investigated the question on accuracy of definition of the moments of a line of absorption of nuclear magnetic resonance in systems a) with Gauss distribution of casual fields on nuclei (in a rigid case and in presence of mobility of Markov character), b) two-spin systems with taking into account of the intermolecular interaction, c) the two-spin systems making casual jumps between two positions of balance. For all cases dependence of a share of the second and fourth moments, lost in noise, on the relation signal/noise is defined.

Keywords: magnetic resonance, moments of a line of nuclear magnetic resonance, two-spin system, mobility, Markov character, a dipole-dipolar interaction.

Поступила в редакцію 02.11.2010 г.