

УДК 537.9

СОЛИД-ЭХО В ВЕЩЕСТВАХ С НЕВЫДЕЛЕННЫМИ СПИНОВЫМИ ГРУППИРОВКАМИ

Рябушкин Д.С., Сапига А.А., Сапига Ю.А.

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

Теоретически и экспериментально исследованы динамика формирования и особенности солид-эха ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в веществах без выделенных спиновых группировок. Показано хорошее качественное и количественное согласие результатов для многочастичных систем с диполь-дипольным взаимодействием.

Ключевые слова: магнитный резонанс, метод аппроксимантов, солид-эхо, моменты.

ВВЕДЕНИЕ

Задача вычисления и анализа формы солид-эха представляет интерес, как минимум, по двум причинам. Во-первых, любопытно теоретическое описание самого явления формирования солид-эха, поскольку не существует наглядной классической модели, объясняющей поведение магнитных моментов при воздействии импульсной серии $90_x^\circ - \tau - 90_y^\circ$ (в отличие, например, от эха Хана, допускающего простую интерпретацию явления). Указанное обстоятельство свидетельствует в пользу того, что формирование солид-эха может быть объяснено только в рамках квантовой теории. Во-вторых, солид-эхо представляет собой отклик на простейшую серию из двух импульсов, но при этом сохраняет большинство особенностей, характерных для других, более сложных последовательностей. Корректное теоретическое описание формы двухспиновой отклика может расширить возможности анализа более сложных импульсных воздействий на ядерные системы.

Очевидно, что прямое вычисление формы эха невозможно в силу многочастичности реальных систем. Поэтому приходится допускать некоторое упрощение теоретических рассуждений, оставляя при этом наиболее важные особенности изучаемых спиновых систем. В этом отношении примечателен так называемый метод аппроксимантов, позволяющий получать компактные выражения для систем, состоящих из большого числа спинов [1-3]. В данной работе методом аппроксимантов получены выражения для формы солид-эха в предположении об отсутствии выделенных спиновых группировок. При этом требуется задать в аналитическом виде выражение для спада свободной прецессии (ССП). Хорошо известна проблема аналитического описания СПП [4]. В ряде веществ СПП соответствует плавно спадающей функции, однако в большом количестве объектов и даже в таких простых, как CaF_2 , СПП имеет осциллирующую форму. В настоящее время существуют только феноменологические подходы к описанию формы СПП. В

рамках решения нашей задачи от выбора того или иного подхода при описании ССП зависит выбор объекта для проверки полученных выражений.

Исходя из допущенных при выводе формул ограничений, требовалось выбрать вещество, которое удовлетворяло бы следующим условиям: а) спектр ЯМР при комнатной температуре соответствует жесткой решетке и молекулярная подвижность не усредняет линию ЯМР ($M_2\tau_c^2 > 1$); б) в образце нет выделенных спиновых группировок; в) ССП плавно спадает до нуля и не имеет значительных осцилляций. Многие кристаллогидраты, такие, как гипс, имеют спектр пейковского дублета [4] и осциллирующий ССП, а потому не подходят для проверки полученных выражений. Для опытов были выбраны порошок сегнетовой соли ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и монолитный образец полиметилметакрилата (ПММА).

1. ТЕОРИЯ

Рассмотрим систему, гамильтониан которой носит диполь-дипольный характер [4]:

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

где γ – гиромагнитное отношение, θ – угол между внешним постоянным магнитным полем и межъядерным вектором, R – расстояние между спинами, I_1 и I_2 – операторы собственных механических моментов ядер, I_{1z} и I_{2z} – операторы проекций спинов на направление внешнего поля.

Введем супероператор $L = \frac{1}{\hbar} [\dots, H]$ и, используя процедуру Шмидта, построим ортогональный набор операторов вида:

$$\varphi_0 = I_x, \varphi_1 = LI_x, \varphi_2 = L^2 I_x - M_2 I_x, \varphi_3 = L^3 I_x - \frac{M_4}{M_2} LI_x, \quad (2)$$

где M_2, M_4, \dots являются вторым, четвертым и т.д. моментами линии поглощения.

Представим матрицу плотности системы $\rho(\tau)$ в интервале между двумя импульсами в виде разложения по ортогональному набору (2):

$$\rho(\tau) = A_0(\tau)\varphi_0 + A_1(\tau)\varphi_1 + A_2(\tau)\varphi_2 + \dots \quad (3)$$

Подставляя данное выражение в уравнение Лиувилля, находим соотношение для временных функций в (3):

$$i \frac{dA_n}{dt} = -\nu_n^2 A_{n+1} - A_{n-1}, \quad (4)$$

где начальные коэффициенты ν_n^2 связаны с моментами следующими выражениями:

$$\nu_0^2 = M_2, \nu_1^2 = \frac{M_4 - M_2^2}{M_2}, \nu_2^2 = \frac{M_2 M_6 - M_4^2}{M_2(M_4 - M_2^2)}, \dots \quad (5)$$

Если пренебречь релаксацией системы во время второго радиочастотного импульса, то изменение матрицы плотности образца можно представить как

результат воздействия оператора поворота на 90^0 вокруг оси Y во вращающейся системе координат:

$$\rho(\tau, 0) = A_0(\tau, 0)\varphi_0 - A_1(\tau, 0)\varphi_1 + \dots \quad (6)$$

В последнем выражении нулем обозначен момент начала отсчета времени после окончания второго импульса. Представляя матрицу плотности $\rho(\tau, t)$ в виде (3) и используя (6) в качестве начального условия, с помощью преобразования Лапласа перейдем от системы дифференциальных уравнений к системе алгебраических уравнений. Решив ее и произведя обратное преобразование Лапласа, окончательно находим для солид-эха:

$$V(\tau, t) = G(\tau)G(t)\exp\left(-\frac{\dot{G}(\tau)}{G(\tau)}t\right), \quad (7)$$

где буквой G обозначен спад свободной прецессии (ССП), а точка над СПП означает производную по времени.

Привлекательность полученной формулы состоит в том, что она определяет сигнал эха многочастичной системы в виде компактного выражения и может быть использована для анализа откликов самых разных образцов. Форма солид-эха зависит от аналитического выражения для СПП, которое можно вычислить, исходя из конкретных особенностей образца.

В теории ЯМР вычисление формы СПП наталкивается на ряд принципиальных трудностей. Это связано с тем, что в реальном твердом теле при отсутствии или очень медленных движениях форма линии ЯМР в большинстве случаев не описывается простыми функциями и не является ни Гауссовой, ни Лоренцевой, что обусловлено особенностями распределения дипольных магнитных взаимодействий в кристаллической решетке конкретного вещества. Фурье-образ или СПП от такой линии ЯМР представляет собой затухающую функцию с осцилляциями. Однако в целом ряде веществ СПП представляет собой плавно спадающую функцию без явных осцилляций. Поэтому обычно методологический подход сводится к чисто феноменологическому описанию СПП с помощью той или иной функции.

Для экспериментальной проверки выражения (7) нами было использовано выражение для СПП в виде Гаусс-Марковской функции, которая позволяет учесть молекулярную подвижность:

$$G(t) = \exp\left[-\frac{1}{2}\overline{M_2}t^2 - \Delta M_2\tau_c^2\left(\frac{t}{\tau_c} + \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) - 1\right)\right], \quad (8)$$

где $\Delta M_2 = M_2 - \overline{M_2}$ – разница вторых моментов спектра ЯМР в жесткой и быстроподвижной решетках, τ_c – время корреляции.

Выражение (8) в случае очень медленных движений ($\tau_c \rightarrow \infty$) и очень быстрых движений ($\tau_c \rightarrow 0$) переходит в гауссову функцию. Подстановка гауссовой функции в (7) приводит к сигналу эха, которое не затухает от раздвижки между импульсами, что не соответствует экспериментальному поведению солид-эха. Однако в области промежуточных движений подстановка в общем виде выражения (8) приводит к солид-эху, поведение которого можно корректно сравнить с экспериментом.

Для случая медленных движений Гаусс-Марковская функция была представлена в виде:

$$G(t) = \exp \left[-M_2 \tau_c^2 \left(\frac{t}{\tau_c} + e^{\frac{-t}{\tau_c}} - 1 \right) \right]. \quad (9)$$

Здесь ССП зависит только от второго момента жесткой решетки и времени корреляции.

Поскольку функция похожа на гауссову функцию и переходит в неё в предельных случаях, то ССП не имеет осцилляции на крыльях. Это обстоятельство ограничивает выбор объектов для корректного сравнения теоретической и экспериментальной формы эха.

Подстановка (9) в (7) приводит к выражению:

$$V(\tau, t) = G(\tau) \cdot G(t) \exp \left[M_2 \tau_c \left(1 - e^{\frac{-\tau}{\tau_c}} \right) \cdot t \right]. \quad (10)$$

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Спад свободной прецессии и форма солид-эха регистрировались на импульсном когерентном спектрометре ЯМР на частоте 31 МГц. Импульс $\pi/2 - 2$ мкс. «Мертвое» время – 8 мкс. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Непрерывные спектры ЯМР записывались на спектрометре широких линий. Рабочая частота 33 МГц. По спектрам были рассчитаны значения моментов линии, которые в дальнейшем использовались в приведенных выражениях.

Сегнетова соль: $M_2 = (255 \pm 11)$ кГц², полиметилметакрилат: $M_2 = (220 \pm 9)$ кГц².

Спектры выбранных веществ во многом подобны. Это широкая, почти не имеющая тонкой структуры линия. Но по сути, спектры отличаются принципиально. В полимере ПММА магнитные моменты в группах CH₃, CH₂ не имеют таких выделенных позиций как протоны в молекуле воды, а спектр ЯМР имеет вид широкой гладкой линии, а потому может служить примером вещества без выделенных протонных группировок.

Спектр сегнетовой соли состоит из наложения размазанного пейковского дублета и широкой центральной линии (Рис. 3, а). Особенность сегнетовой соли в том, что, несмотря на наличие в ее составе молекул воды, ССП не имеет осцилляций. ССП, являясь Фурье-образом спектра, отображает общую форму спектра, а у сегнетовой соли в результате наложения дублета от молекул воды и широкой линии в центре от четырех протонов, входящих в структуру соли, линия сгладилась. Надо заметить, что в обоих образцах соотношение $M_4/M_2^2 \approx 3$ и усредненная форма спектра может быть грубо описана функции Гаусса. В целом спектр сегнетовой соли похож на типичные спектры кристаллогидратов, у которых по тем или иным причинам маскируются выделенные спиновые группировки. Такая неоднозначность в формировании спектра расширяет пределы оценки применимости данного теоретического подхода и является причиной, по которой основные результаты приведены именно для сегнетовой соли.

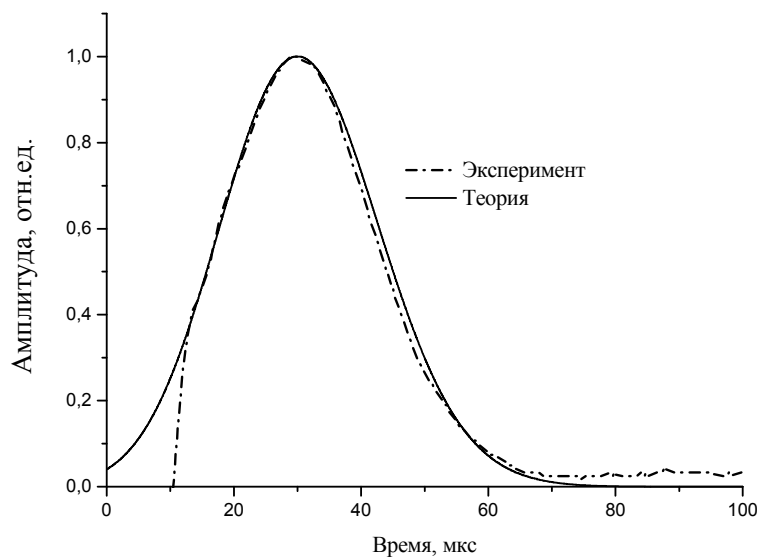


Рис. 1. Сравнение теоретической и экспериментальной формы солид-эха для $\text{NaK}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Начальный участок эха искажен из-за «мертвого» времени после второго импульса.

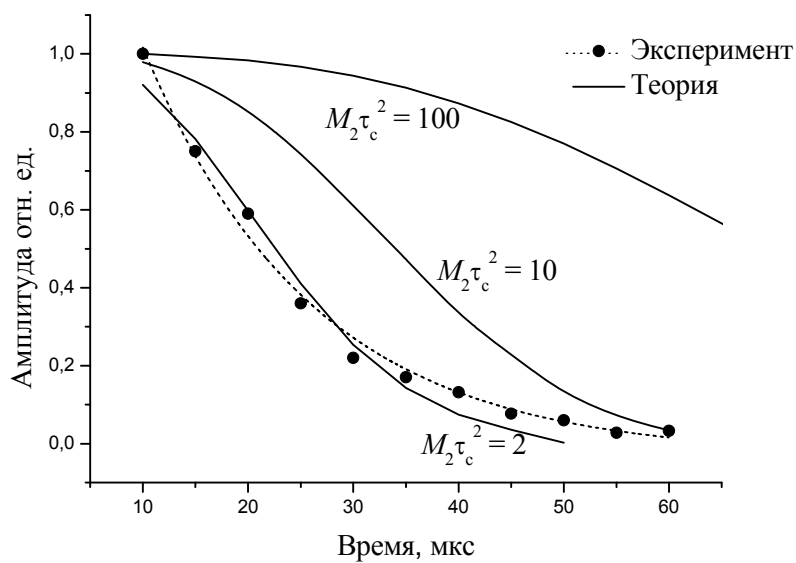


Рис. 2. Затухание амплитуды эха для порошка сегнетовой соли от раздвижки между импульсами.

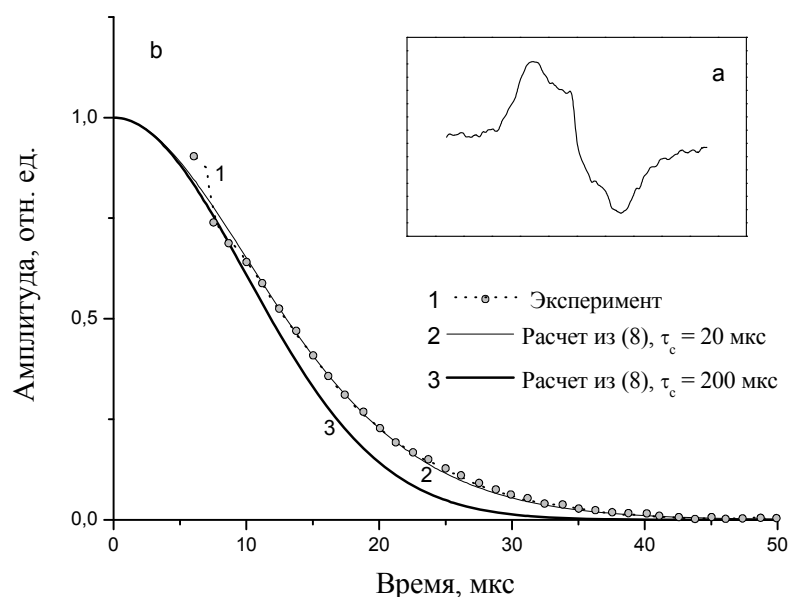


Рис. 3. а) Спектр порошка $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; б) Сравнение экспериментальной и теоретической формы ССП для порошка $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Для проведения корректного сравнения теоретической формы ССП и солид-эха с экспериментом требуется знание параметров M_2 и τ_c . Если взять величину M_2 из непрерывных спектров, то из сравнения экспериментальных и теоретических зависимостей импульсных откликов можно грубо оценить параметр τ_c .

Форма солид-эха при раздвижке между импульсами 30 мкс, рассчитанная по формуле (10), приведена на Рис. 1. Теоретические зависимости амплитуды солид-эха в зависимости от величины $M_2\tau_c^2$, которая характеризует степень молекулярной подвижности, приведены на Рис. 2. Там же приведена экспериментальная зависимость амплитуды эха от раздвижки между импульсами для сегнетовой соли.

На Рис. 3 представлен экспериментальный спад в порошке сегнетовой соли, который хорошо описывается выражением (8) с параметрами $M_2 = 255 \text{ кГц}^2$ и $\tau_c = 20 \text{ мкс}$.

Влияние подвижности в сегнетовой соли на ССП иллюстрирует сравнение кривых 2 и 3 на Рис. 3. Кривая 3 получена в предположении, условно жесткой решетки, когда $\tau_c = 200 \text{ мкс}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как видно из полученных результатов, ограничение на невыделенность спиновых группировок, которое использовалось при выводе теоретических соотношений, в реальных веществах может трактоваться более широко. В ряде случаев совокупность магнитных моментов, в результате особенностей внутреннего строения или наличия подвижности, создает такую форму линии, которая эквивалентна бесструктурной линии. В этом случае полученные выражения вполне применимы.

На Рис. 2 показано, что в рамках данного формализма при переходе от жесткой решетки к подвижной затухание амплитуды эха ускоряется. Причем в случае совершенно жесткой решетки затухание вообще должно отсутствовать. Однако в

реальном веществе такой ситуации не наблюдается и амплитуда солид-эхо затухает от раздвижки между импульсами. В твердом теле кроме подвижности существуют и другие механизмы, вызывающие затухание солид-эха при отсутствии молекулярной подвижности, которые не учитывались при выводе данных формул. Как видно из выражений (9) - (10), ССП и амплитуда солид-эха зависят от величин M_2 и τ_c . Причем оба эти параметра влияют на конечный результат противоположным образом. Из формальных представлений M_2 отвечает за диполь-дипольную составляющую скорости затухания ССП и амплитуды солид-эха. Тогда как время корреляции описывает вклад в скорость формирования спада и эха при наличии молекулярной подвижности. Критерием границы между жесткой и подвижной решетками считается условие $M_2\tau_c^2 = 1$. При $M_2\tau_c^2 < 1$ солид-эхо не формируется. В сегнетовой соли было получено $M_2\tau_c^2 = 2$, что весьма близко к условной границе и коррелирует с низкой температурой (55°C) начала фазовых преобразований в этом веществе.

Аналогично приведенным результатам для сегнетовой соли теоретические выражения хорошо описывают поведение ССП и солид-эха в полиметилметакрилате. Из сравнения экспериментальных и теоретических кривых получено, что для ПММА $\tau_c = 43$ мкс В этом соединении $M_2\tau_c^2 = 4$.

Проведенное сравнение показало, что выражение (8) описывает основные экспериментальные особенности формы солид-эха для веществ, в которых ССП затухает без осцилляций.

Сильные зависимости от времени корреляции формы солид-эха и затухания от раздвижки могут послужить основой для разработки новых методик определения частот молекулярной подвижности методом ЯМР.

Список литературы

1. Engelsberg M. Approximants of the Nuclear-Spin Autocorrelation Function / Engelsberg M., Lowe I. J. // Phys. Rev. B – 1975. – Vol. 12, No 9. – P. 3547-3552.
2. Sergeev N. A. Shape of Two-Pulse NMR Echoes in Solids / Sergeev N. A., Sapiga A. V. and Ryabushkin D. S. // Phys. Lett. A – 1989. – Vol. 137, No 4-5. – P. 210-212.
3. Сергеев Н. А. Солид-эхо в кристаллогидратах / Сергеев Н. А., Сапи́га А. В., Рябушкин Д. С. // Украинский физический журнал – 1990. – Т. 35, № 3. – С. 434-438.
4. Абрагам А. Ядерный магнетизм / Абрагам А. – М. : ИЛ, 1961. – 551 с.

Рябушкін Д. С. Використання початкових моментів лінії магнітного резонансу для відновлення спектру поглинання в твердих тілах/ Рябушкін Д. С., Сапі́га О. О., Сапі́га Ю. О. // Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського. Серія: Фізико-математичні науки. – 2012. – Т. 25(64), № 1. – С. 177-183.

Теоретично і експериментально досліджені динаміка формування і особливості солид-відлуння ядерного магнітного резонансу (ЯМР) в речовинах без виділених угруповань спинів. Показано хороша якісна і кількісна згода результатів для багаточастинкових систем з диполь-дипольним взаємодією.

Ключові слова: магнітний резонанс, метод аппроксимантов, солид-эхо, моменти.

Ryabushkin D. S. Using the initial moments of magnetic resonance line for restoration of the absorption spectrum in solids / Ryabushkin D. S., Sapiga A. A., Sapiga Yu. A. // Scientific Notes of Taurida National V.I. Vernadsky University. – Series: Physics and Mathematics Sciences. – 2012. – Vol. 25(64), No 1. – P. 177-183.

Dynamics of forming and feature of solid-echo of NMR in matters without the selected spin groupments are investigated theoretically and experimentally. It is demonstrated good qualitative and quantitative consent of results for the many-particle systems with dipole-dipole interaction.

Keywords: magnetic resonance, method of approximants, solid-echo, moments.

Поступила в редакцію 21.04.2012 г.