

УДК 537.9

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАЧАЛЬНЫХ МОМЕНТОВ ЛИНИИ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Рябушкин Д.С.

Таврический национальный университет имени В.И. Вернадского, Симферополь, Украина
E-mail: drubushkin@crimea.edu

Теоретически исследована динамика формирования откликов ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в системах с диполь-дипольным взаимодействием. Для решения задачи использовался метод аппроксимантов. Вычислен спад свободной прецессии (ССП) в многочастичном образце (с использованием второго и четвертого моментов линии ЯМР), а также СПП модельной системы со специально подобранным соотношением второго, четвертого и шестого моментов линии поглощения.

Ключевые слова: магнитный резонанс, метод аппроксимантов, спад свободной прецессии, моменты.

Задача вычисления линии поглощения магнитного резонанса является одной из фундаментальных проблем радиоспектроскопии. К сожалению, в силу многочастичности реальных систем, не существует метода прямого вычисления сигнала ЯМР. В этой связи постоянно актуальной остается задача нахождения таких подходов, которые, с одной стороны, позволяли бы обходить указанную трудность, а с другой – получать теоретические результаты, пригодные для сравнения с экспериментом. В случае жесткой кристаллической решетки весьма продуктивен подход, связанный с так называемым формализмом функции памяти [1-3].

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

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

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.

Спад свободной прецессии вычисляется по стандартной формуле с использованием матрицы плотности $\rho(t)$:

$$G(t) = \frac{Sp(\rho(t)I_x)}{Sp(I_x^2)} = \frac{Sp\left(e^{\frac{-i}{\hbar}Ht} I_x e^{\frac{i}{\hbar}Ht} I_x\right)}{Sp(I_x^2)} \quad (2)$$

Фигурирующий в знаменателе множитель введен для нормировки отклика на единицу.

Введем супероператор $L = \frac{1}{\hbar} [\dots, H]$ и в дальнейшем будем пользоваться ортогональным набором вида:

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

Здесь второй, четвертый и последующие моменты линии ЯМР обозначены как M_2 , M_4 и т.д. Представим матрицу плотности в виде разложения по набору (3):

$$\rho(t) = \sum_{k=0}^{\infty} A_k(t) \varphi_k = A_0(t) \varphi_0 + A_1(t) \varphi_1 + \dots \quad (4)$$

Тогда ССП принимает вид:

$$G(t) = \frac{\left\langle I_x \left(\sum_k A_k(t) \varphi_k \right) \right\rangle}{Sp(I_x^2)} \quad (5)$$

Легко показать, что между функциями $A_k(t)$ существует соотношение

$$\dot{A}_n(t) = i \sum_m A_m(t) \frac{\langle \varphi_n(L\varphi_m) \rangle}{\varphi_n^2}, \quad (6)$$

причем нулевая функция и является спадом свободной прецессии.

Дальнейшие выкладки дают рекуррентное соотношение для $A_k(t)$:

$$i\dot{A}_n = -v_n^2 A_{n+1} - A_{n-1} \quad (7)$$

Здесь введены обозначения:

$$v_0^2 = M_2, \quad v_1^2 = -\frac{M_2^2 - M_4}{M_2},$$

$$v_2^2 = -\frac{M_4^2 - M_2 M_6}{M_2(M_4 - M_2^2)}$$

и так далее.

Система (7) имеет бесконечное число уравнений, поэтому его решение без каких-либо упрощающих допущений возможно лишь в случае, когда один из коэффициентов v_n^2 равен нулю. Например, в случае двухспиновой системы $v_1^2 = 0$

и в результате получается косинусоида (или дублет для линии поглощения). Если $\nu_2^2 = 0$, то есть при выполнении условия $M_4^2 = M_2 M_6$, то решением системы (7) является выражение

$$G(t) = \frac{M_4 - M_2^2}{M_4} + \frac{M_2^2}{M_4} \cos \sqrt{\frac{M_4}{M_2}} t \quad (8)$$

Этот сигнал представляет из себя триплет – центральную линию на резонансной частоте и два спутника, частоты которых отличаются от резонансной на величины $\pm \sqrt{\frac{M_4}{M_2}}$.

Что касается многочастичных систем, то для них решение системы (7) возможно лишь при некоторых упрощающих предположениях, к тому же не всегда строго обоснованных.

По этой причине ССП таких систем был вычислен в максимально возможном общем виде. Описание линии было ограничено лишь вторым и четвертым моментами, ибо, как показывает опыт, двух первых моментов вполне достаточно, чтобы получить результат, пригодный для сравнения с экспериментом. Получен следующий результат для линии поглощения:

$$F\left(\frac{\omega}{\nu_0}\right) = \frac{\sqrt{4 k_1 k_2 - \left(\frac{\Delta \omega}{\nu_0}\right)^2}}{(k_1 k_2 - 1) \left(\frac{\Delta \omega}{\nu_0}\right)^2 + 1} \quad (9)$$

Здесь k_1 – число (в простейшем случае) или функция частоты. Выбор k_1 весьма произволен и поэтому определяется особенностями изучаемой системы. Коэффициент k_2 определяется вторым и четвертым моментами: $k_2 = M_4/M_2^2 - 1$. Разность текущей и резонансной частот обозначена как $\Delta\omega$.

Полученный сигнал представляет из себя одиночную линию, уширенную диполь-дипольным взаимодействием. Как видно из структуры формулы, она мало подходит для описания случая гауссова распределения случайных полей на ядрах и скорее напоминает лоренцеву кривую.

Данные результаты могут быть обобщены на случай внутренней молекулярной подвижности. В этом случае в правых частях уравнений системы (7) появятся дополнительные слагаемые, зависящие от температуры образца.

Список литературы

1. Engelsberg M. Approximants of the Nuclear-Spin Autocorrelation Function / Engelsberg M., Lowe I.J. // Phys. Rev. B. – 1975. – V. 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. – V. 137, No. 4-5. – P. 210-212.
3. Сергеев Н.А. Солид-эхо в кристаллогидратах / Сергеев Н.А., Сапига 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.

Рябушкин Д.С. Використання початкових моментів лінії магнітного резонансу для відновлення спектру поглинання в твердих тілах / Рябушкин Д.С. // Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського. Серія: Фізико-математичні науки. – 2011. – Т. 24(63), №2. – С. 33-36.
Теоретично досліджена динаміка формування відгуків ядерного магнітного резонансу (ЯМР) в системах з диполь-дипольною взаємодією. Для вирішення задачі використовувався метод аппроксимантів. Обчислюван спад вільної прецесії (СВП) в многочастинном зразку (з використанням другого і четвертого моментів лінії ЯМР), а також СВП модельної системи зі спеціально підібраним співвідношенням другого, четвертого і шостого моментів лінії поглинання.

Ключові слова: магнітний резонанс, метод аппроксимантів, спад вільної прецесії, моменти.

Ryabushkin D.S. Using the initial moments of magnetic resonance line for restoration of the absorption spectrum in solids / Ryabushkin D.S. // Scientific Notes of Taurida National V.I. Vernadsky University. – Series: Physics and Mathematics Sciences. – 2011 – Vol. 24(63), No.2 – P. 33-36.

Dynamics of formation of the nuclear magnetic resonance (NMR) responses in systems with dipole-dipole interaction is theoretically investigated. The method of approximants was used for decision of the task. Free induction decay (FID) in multiparticle sample (using the second and fourth moments of the NMR line), as well as the FID of the model system with specially selected ratio of the second, fourth and sixth moments of the absorption line are evaluated.

Keywords: magnetic resonance, method of approximants, free induction decay, moments.

Поступила в редакцію 28.09.2011 г.