

УДК 537.635

ВОССТАНОВЛЕНИЕ СИГНАЛА ПОГЛОЩЕНИЯ ЯМР С ПОМОЩЬЮ МОМЕНТОВ ЛИНИИ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Рябушкин Д.С., Сапига А.В.

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

В статье описана процедура восстановления сигнала ЯМР с использованием нескольких первых моментов линии магнитного резонанса. Проведено сравнение с известными литературными данными.
Ключевые слова: ЯМР, форма линии, моменты, аппроксимация

ВВЕДЕНИЕ

Основными характеристиками сигнала поглощения ЯМР являются резонансная частота ω_0 и форма линии. Эти два параметра дают всю возможную информацию об исследуемом образце, которую можно получить методом ЯМР. При отсутствии аппаратных искажений форму сигнала определяют внутренние взаимодействия, существующие в системе. В большинстве случаев исследуемые образцы являются существенно многочастичными, а потому вычисление линии непосредственно, без упрощающих допущений, невозможно.

Однако даже для многоспиновых систем вполне возможно вычислить моменты линии. В том случае, когда известен гамильтониан взаимодействия и структура образца, начальные моменты могут быть вычислены точно. В этой связи возникает задача восстановления формы сигнала ЯМР с помощью лишь нескольких начальных моментов линии магнитного резонанса.

Некоторые перспективные возможности в этом направлении открывает метод аппроксимантов, основанный на формализме матрицы плотности и с учетом специфики задач магнитного резонанса. Именно его применение позволило в ряде случаев вычислить и проанализировать форму сигналов ЯМР – как в непрерывном, так и в импульсном методе [1-3].

Основной целью настоящей работы является вычисление и анализ формы линии ЯМР многочастичной системы с учетом моментов линии вплоть до восьмого M_8 включительно.

1. АППРОКСИМАЦИЯ ЛИНИИ ПОГЛОЩЕНИЯ

В соответствии с формализмом матрицы плотности спад свободной прецессии (ССП) определяется в виде:

$$G(t) = \frac{Sp(\rho(t)I_x)}{Sp(I_x^2)} = \frac{Sp\left(e^{\frac{-i}{\hbar}tH} I_x e^{\frac{i}{\hbar}Ht} I_x\right)}{Sp(I_x^2)}, \quad (1)$$

где $\rho(t)$ – матрица плотности. Здесь и далее предполагается, что исследуемая система является жёсткой.

Представляя экспоненциальные операторы в виде разложения по степеням времени, находим:

$$G(t) = \frac{Sp \left\{ I_x \sum_k \frac{(it)^k}{k!} L^k I_x \right\}}{Sp(I_x^2)} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(it)^k}{k!} a_k, \quad (2)$$

$a_k = M_k$, M_k – k -ый момент линии ЯМР.

Определим супероператор

$$L = \frac{1}{\hbar} [\dots, H].$$

Введем также обозначения:

$$\begin{aligned} \varphi_0 = I_x, \quad \varphi_1 = LI_x, \quad \varphi_2 = L^2 I_x, \dots \\ Sp(A, B) = \langle A | B \rangle, \quad Sp(\varphi_m, \varphi_n) = \langle L^m I_x \cdot L^n I_x \rangle \end{aligned}$$

Легко показать, что:

$$\langle (L^m I_x)(L^n I_x) \rangle = -\langle (L^{m-1} I_x)(L^{n+1} I_x) \rangle = -\langle (L^{m+1} I_x)(L^{n-1} I_x) \rangle.$$

Матрица плотности в (3) представлена в виде разложения по набору φ_k . Этот набор неудобен, ибо составляющие его функции неортогональны. Построим ортогональный набор, используя стандартную процедуру Шмидта:

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

(если $M_4 \neq M_2^2$),

Теперь можно представить $\rho(t)$ в виде разложения по ортогональному набору:

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

Тогда ССП можно записать как:

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

Коэффициенты $A_k(t)$ удовлетворяют соотношению:

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

Из (4) и (6) легко видеть, что

$$G_0(t) = A_0(t) \quad (7)$$

Из (6) следует:

$$i\dot{A}_n = -v_n^2 A_{n+1} - A_{n-1}, \quad (8)$$

где

$$v_n^2 = -\frac{\langle \varphi_{n+1}\varphi_{n+1} \rangle}{\langle \varphi_n\varphi_n \rangle}$$

$$v_0^2 = -\frac{\langle \varphi_1\varphi_1 \rangle}{\langle \varphi_0\varphi_0 \rangle} = -\frac{\langle LI_x \cdot LI_x \rangle}{\langle I_x^2 \rangle} = \frac{\langle I_x \cdot L^2 I_x \rangle}{\langle I_x^2 \rangle} = M_2$$

$$v_1^2 = -\frac{\langle \varphi_2\varphi_2 \rangle}{\langle \varphi_1\varphi_1 \rangle} = -\frac{M_2^2 - M_4}{M_2} \quad (9)$$

$$v_2^2 = -\frac{M_2^4 - M_2 M_6}{M_2(M_4 - M_2^2)} \quad \text{и т.д.}$$

Сведя систему дифференциальных уравнений (8) к системе алгебраических уравнений посредством преобразования Лапласа, получим

$$A_0(S) = \frac{1}{S + \frac{v_0^2}{S + \frac{v_1^2}{S + \frac{v_2^2}{S + \frac{v_3^2}{S + \dots}}}}} \quad (10)$$

Считая, что коэффициенты v_n^2 , начиная с некоторого номера равны друг другу, можно провести суммирование и найти форму сигнала. Последовательный учет второго, четвертого и т.д. моментов линии ЯМР дает следующие результаты.

$$f(\omega) = \frac{v_1}{v_0^2} \cdot \frac{\sqrt{1 - \frac{1}{4} \left(\frac{\Delta\omega}{v_0} \right)^2 \cdot \frac{v_0^2}{v_1^2}}}{\left[1 - \left(1 - \frac{v_1^2}{v_0^2} \right) \cdot \left(\frac{\Delta\omega}{v_0} \right)^2 \right]} \quad (11)$$

$$f(\omega) = \frac{v_1^2}{v_0 v_2} \frac{\sqrt{1 - \frac{1}{4} \left(\frac{v_0^2}{v_2^2} \right) \cdot \left(\frac{\Delta\omega}{v_0} \right)^2}}{\left\{ 1 + \left(\frac{\Delta\omega}{v_0} \right)^2 \cdot \left[2 \cdot \left(\frac{v_1^2}{v_2^2} - 1 \right) + \frac{v_1^4}{v_0^2 v_2^2} \right] + \left(\frac{\Delta\omega}{v_0} \right)^4 \cdot \left(1 - \frac{v_1^2}{v_2^2} \right) \right\}} \quad (12)$$

Выражение для сигнала ЯМР с учетом восьмого момента получается аналогичным образом (не приводится ввиду громоздкости).

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Хорошо известно, что экспериментально удается достаточно точно измерить только начальные моменты линии ЯМР. В первую очередь трудности экспериментального определения моментов линии связаны с конечным значением отношения сигнал/шум, которое ограничивает возможности измерения вкладов в моменты линии ЯМР для «крыльев» линии поглощения. Однако для первых двух моментов такое сравнение может быть проведено достаточно корректно.

Сравнение формы линии, получаемой по методу «моментов» с экспериментальными данными для монокристалла CaF_2 , приведены на рис. 1.

Значения моментов M_2 и M_4 и экспериментальная форма линий были взяты из работы [4]. Расчет формы линии выполнен из выражения, учитывающего только первые моменты линии ЯМР. В целом наблюдается удовлетворительное согласие между теорией и экспериментальными данными.

В данной работе вывод формул производился изначально для многоспиновой системы, однако анализ полученных результатов показывает, что они могут быть использованы и для описания линий поглощения некоторых выделенных групп ядер.

Наиболее показателен в этом отношении спектр дуспиновой системы – две узкие линии, симметричные относительно резонансной частоты. На Рис.2 представлен спектр такой системы, вычисленный с использованием самого высокого на данный момент приближения (до восьмого момента включительно).

Предварительный анализ полученных результатов показывает также, что метод аппроксимантов легко обобщить и на системы с внутренней молекулярной подвижностью.

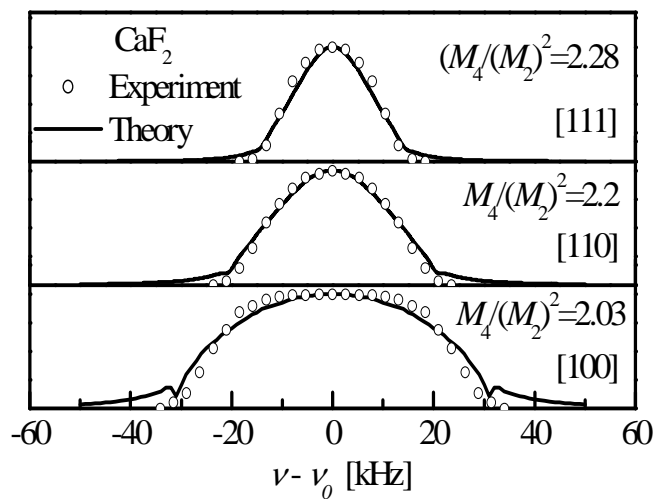


Рис. 1. Сравнение формы линии ЯМР, полученной из выражения (11) с экспериментальной формой линии ЯМР в монокристалле CaF_2 .

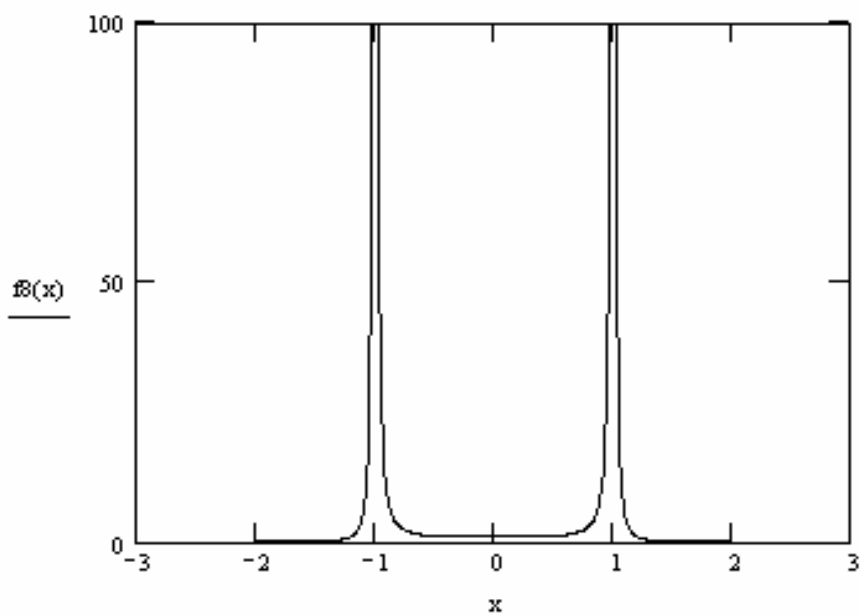


Рис. 2. Форма сигнала двухспиновой системы, построенная с учетом первых четырех моментов линии ЯМР.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе получены выражения для формы линии ЯМР с использованием моментов до восьмого включительно. Проведенный анализ справедлив для систем с диполь-дипольным взаимодействием и позволяет описывать экспериментально наблюдаемые сигналы для широкого круга образцов. Предлагаемый подход несложен с математической точки зрения и может представлять интерес для исследователей, изучающих условия формирования откликов магнитного резонанса.

Список литературы

1. Lado F., Memory J.D., Parker G.W General Approach to the Line-Shape Problem in Nuclear-Magnetic-Resonance Spectra. // Phys. Rev. – 1971. – Vol.4, №5 – P.1406–1422.
2. Engelsberg M., Lowe I.J Approximants to the nuclear-spin autocorrelation function. Applications to CaF₂ // Phys. Rev. B.–1975.–Vol.12,№9.–P.3547-3552.
3. Сергеев Н.А., Рябушкин Д.С., Сапига А.В., Максимова С.Н. Исследование линии ЯМР в твердых телах с внутренней подвижностью методом «моментов» // Известия вузов. Физика.-1989.-№11. - С.15-20.
4. Bruce C. R. F19 nuclear magnetic resonance line shapes in CaF₂ // Phys. Rev. - 1957. – v.107. – p.43-45.

Рябушкин Д.С., Сапига О.В. Відновлення сигналу поглинання ЯМР за допомогою моментів лінії магнітного резонансу. // Учені записки Таврійського національного університету ім. В. І. Вернадського. – 2007. – Серія «Фізика». - Т. 20 (59). - № 1. - С. 84 - 89.

Анотація: у статті описана процедура відновлення сигналу ЯМР із використанням декількох перших моментів лінії магнітного резонансу. Проведено порівняння з відомими з літератури даними.

Ключові слова: ЯМР, форма лінії, моменти, апроксимація.

Ryabushkin D.S., Sapiga A.V. Restoration of the NMR signal with help of magnetic resonance line moments. // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V.I. Vernadskogo. – 2007. – Series «Fizika». – V. 20 (59). – № 1. – P. 84 - 89.

In this article it is described the procedure of restoration of NMR signal with the using of one initial moments of the magnetic resonance line. It is done comparison with known data.

Keywords: NMR, line shape, moments, approximation.

Поступила в редакцію 24.01.2007 г.