Вестник Физико-технического института
Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского
Том 1 (67–69). № 2. 2017. С. 72–77
Journal of Physics and Technology Institute of V. I. Vernadsky Crimean Federal University
Volume 1 (67–69). No. 2. 2017. P. 72–77

УДК 537.9

СУЖЕНИЕ ЛИНИИ ЯМР В СИСТЕМАХ С ВНУТРЕННЕЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТЬЮ

Рябушкин Д. С.

Физико-технический институт, Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского, Симферополь 295007, Россия
E-mail: druabushkin@cfuv.ru

Рассмотрены возможности сужения линии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в твердых телах с диполь-дипольным взаимодействием ядер при наличии стохастических процессов. В качестве модели выбран гаусс-марковский процесс. Показано, что использование импульсных последовательностей WHH-4 и MREV-8 позволяет эффективно сужать сигнал в системах с малой и высокой интенсивностью внутренних движений. В области медленных движений возможности данных серий ограничены.

***Ключевые слова*:** ядерный магнитный резонанс, линия поглощения, сужающие последовательности, спад свободной прецессии, моменты линии ЯМР.

PACS: 74.25.nj

ВВЕДЕНИЕ

Спектры ЯМР, в принципе, отражают все взаимодействия, присутствующие в образце. Но, как правило, эти взаимодействия различны по своей интенсивности и потому огибающая спектра соответствует наиболее сильному из них (как правило, диполь-дипольному), в то время как детали слабых взаимодействий скрыты от исследователя. В настоящее время существует ряд методик, позволяющих нейтрализовать диполь-дипольные взаимодействия в твердых телах. К наиболее популярным из них относятся многоимпульсные серии WHH-4 и MREV-8 [1–8]. Обычно при анализе данных последовательностей считается, что решетка является жесткой. Между тем, вопрос о влиянии внутренней молекулярной подвижности в твердых телах на эффективность сужения линии ЯМР возникает, как минимум, по двум причинам. Во-первых, подвижность приводит к сужению линии ЯМР, ибо при наличии случайных процессов локальные поля подвергаются усреднению. Во-вторых, внутренняя подвижность плохо сказывается на согласованном движении магнитных моментов ядер под действием импульсов. Таким образом, представляет интерес вопрос о том, какая из этих двух тенденций является определяющей и есть ли здесь какая-либо зависимость от интенсивности внутренних молекулярных движений.

В настоящей работе вычислены сигналы спада свободной прецессии (ССП) в многочастичных системах при наличии в них стохастического процесса гаусс-марковского типа. Проанализирован вопрос о применимости сужающих серий к системам с различной интенсивностью внутренних движений.

ССП В СЕРИЯХ WHH-4 И MREV-8

Рассмотрим гомоядерную систему, содержащую ядра со спином, отличным от нуля. В этом случае гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия в приближении сильного поля имеет вид

$$H = \frac{1}{2}\sum_i \sum_j D_{zz}^{ij}\left(2I_{iz}I_{jz} - I_{ix}I_{jx} - I_{iy}I_{jy}\right), \tag{1}$$

где D_{zz}^{ij} есть *zz*-компонента тензора диполь-дипольного взаимодействия [2].

В равновесном состоянии при наличии сильного постоянного магнитного поля, направленного вдоль оси *z*, оператор матрицы плотности имеет вид

$$\bar{\rho}(0) = I_z . \tag{2}$$

С помощью подготовительного импульса, не входящего в состав сужающих серий, преобразуем (2) в

$$\bar{\rho}(0) = I_y . \tag{3}$$

Подвергнем спиновую систему воздействию серии WHH-4, т.е. совокупности резонансных 90-градусных импульсов $90°_{-x} - 2\tau - 90°_{x} - \tau - 90°_{y} - 2\tau - 90°_{-y} - \tau$.

Наблюдение ведется в момент времени 6τ. Будем считать, что каждому импульсу соответствует оператор поворота, влиянием спин-спиновой релаксации в течение действия каждого импульса пренебрегаем.

В интервалах между импульсами оператор матрицы плотности развивается под действием гамильтониана внутренних взаимодействий в соответствии с уравнением Лиувилля

$$\dot{\rho} = i\left[\rho, H\right]. \tag{4}$$

Таким образом, в момент времени 0^+ (сразу после первого импульса серии) оператор ρ примет вид

$$\overset{+}{\rho}(0) = e^{-i\frac{\pi}{2}I_x} I_y e^{i\frac{\pi}{2}I_x}. \tag{5}$$

В момент времени $\bar{2\tau}$ (непосредственно перед вторым импульсом) оператор матрицы плотности превратится в

$$\bar{\rho}(2\tau) = e^{-i\int_0^{2\tau} H(t')dt'} e^{-i\frac{\pi}{2}I_x} I_y e^{i\frac{\pi}{2}I_x} e^{-i\int_0^{2\tau} H(t')dt'}. \tag{6}$$

Продолжая так и далее, получим оператор матрицы плотности в момент

времени 6τ и используем его для вычисления сигнала по общей формуле

$$G(t) = Tr(\rho(t) I_y) / Tr(I_y{}^2) . \qquad (7)$$

Для вычисления следа в (7) воспользуемся полным набором собственных функций гамильтониана (1). Кроме того, примем в качестве модели гаусс-марковский процесс, для которого

$$\left\langle \omega(t')\omega(t'') \right\rangle = \bar{M}_2 + \Delta M_2 e^{-\frac{|t'-t''|}{\tau_c}} , \qquad (8)$$

где $\bar{M}_2$ – второй момент линии поглощения в быстроподвижной системе, ΔM_2 – разность вторых моментов линий в жесткой и быстроподвижной системах, τ_c – время корреляции, то есть среднее время жизни системы в заданной решеточной конфигурации [9].

Окончательно находим:

$$G(6\tau) = \exp\left[-\Delta M_2 \tau_c{}^2 \left(4\frac{\tau}{\tau_c} - 5 + 4e^{-\frac{\tau}{\tau_c}} + 4e^{-\frac{2\tau}{\tau_c}} - 4e^{-\frac{3\tau}{\tau_c}} + e^{-\frac{4\tau}{\tau_c}} \right) \right] \qquad (9)$$

На рис. 1 представлена зависимость сигнала в момент времени 6τ от τ/τ_c при значениях параметра $\Delta M_2\tau^2 = 0{,}5$; 1 ; 2 (сверху вниз). Как видно, данная зависимость имеет типичный для импульсных экспериментов характер, отражающий спад сигнала при нагревании образца и его восстановление при высоких температурах.

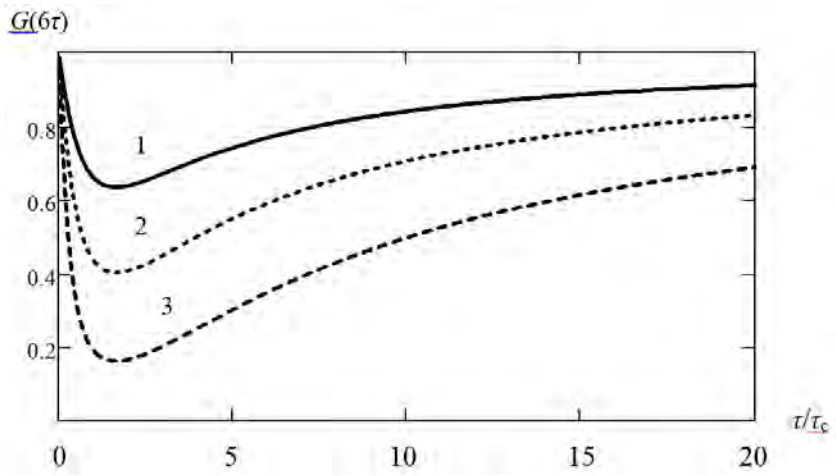

Рис. 1. Зависимость сигнала в момент времени 6τ от безразмерной величины τ/τ_c при значениях параметра $\Delta M_2\tau^2 = 0{,}5$ (кривая 1), 1 (кривая 2), 2 (кривая 3)

Для выяснения вопроса о возможности сужения линии ЯМР при наличии стохастических процессов было проведено сравнение полученного выражения с обычным спадом свободной прецессии, регистрируемым после одного 90-градусного импульса:

$$G(t) = \exp\left[-\frac{1}{2}\bar{M}_2 t^2 - \Delta M_2 \tau_c^{\,2}\left(\frac{t}{\tau_c} + e^{-\frac{t}{\tau_c}} - 1 \right) \right]. \qquad (10)$$

Сравнение (9) и (10) показывает, что член с $\bar{M}_2$ отсутствует в первой из этих формул. Между тем даже при выполнении условия $\bar{M}_2 << M_2$ его присутствие играет важную роль при интенсивных тепловых движениях. На рис. 2 представлены ССП, построенные по формуле (9) (сплошная линия), и по формуле (10) (прерывистая линия).

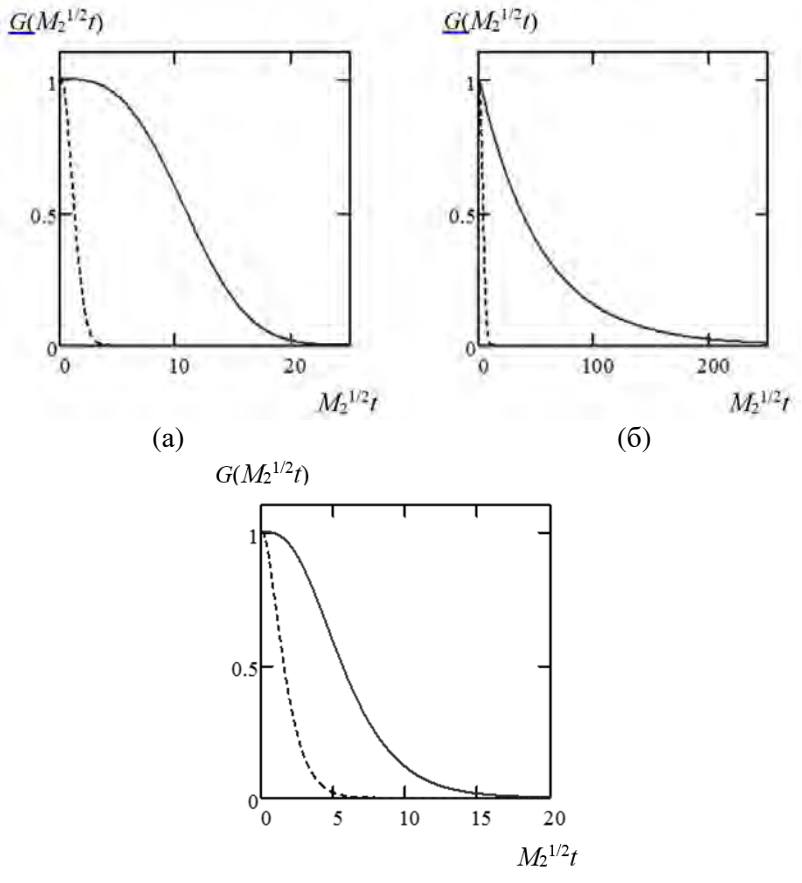

Рис. 2. Спад свободной прецессии и отклик системы на серию WHH-4 в жесткой (а) и быстроподвижной (б) системах, а также при температурах, относящихся к переходной области (в)

При этом в (9) принималось, что $t = 6\tau$. Отношение второго момента суженной движением линии ко второму моменту линии жесткой системы равнялось достаточно характерному значению 10. В качестве безразмерного параметра выбиралась величина $M_2\tau_c^2$, в качестве безразмерной переменной – $M_2^{1/2}t$. Случай (а) соответствует жесткой системе ($M_2\tau_c^2 = 100$), при этом спад после сужающей серии затухает намного медленнее обычного ССП. Данное обстоятельство указывает на сужение линии поглощения. Аналогичная картина наблюдается и для быстроподвижной системы ($M_2\tau_c^2 = 0{,}001$), см. случай (б). Что касается переходной области, соответствующей медленным движениям ($\Delta M_2\tau_c^2 = 0{,}5$), случай (в), то здесь различие сигналов минимально.

Расчет, выполненный для серии MREV-8, дает довольно громоздкий по сравнению с (9) результат, который обладает теми же временными и температурными особенностями, что и отклик на действие серии WHH-4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе рассмотрен вопрос о возможности сужения линии поглощения ЯМР в системах с доминированием диполь-дипольного взаимодействия при наличии внутренней молекулярной подвижности. Показано, что серии WHH-4 и MREV-8 позволяют частично нейтрализовать влияние диполь-дипольного взаимодействия в близких к жестким и быстроподвижных системах. В области медленных движений (т.е. в переходной области) эффективность данных последовательностей минимальна, что говорит о значительном влиянии стохастических эффектов при формировании откликов на сужающие серии.

Список литературы

1. Haeberlen U. High resolution NMR in solids: selective averaging. N. Y. : Academic Press, 1976. 204 p.
2. Mehring M. Principles of High Resolution NMR in solids. Berlin : Springer Verlag, 1976. 344 p.
3. Хеберлен У., Меринг М. ЯМР высокого разрешения в твердых телах. М. : Мир, 1980. 504 с.
4. Уо Дж. Новые методы ЯМР в твердых телах. М. : Мир, 1978, 178 с.
5. Сергеев Н. А., Рябушкин Д. С. Основы квантовой теории ядерного магнитного резонанса. М. : Логос, 2013. 272 с.
6. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М. : Мир, 1981. 448 с.
7. Waugh J. S., Huber L. M., Haeberlen U. Approach to High-Resolution NMR in Solids // Phys. Rev. 1968. Vol. 20. Num. 5. Pp. 180–182.
8. Rhim W.-K., Elleman D. D., Vaughan R. W. Enhanced resolution for solid state NMR // J. Chem. Phys. 1973. Vol. 58. Pp. 1772–1773.
9. Lowe I. J. Motionally Narrowed NMR Line Shapes in Solids // Proceedings of the IV AMPERE International Summer School, Pula, 1977, P. 343.

NMR LINE NARROWING IN SYSTEMS WITH INTERIOR MOLECULAR MOBILITY

Ryabushkin D. S.

Institute of Physics and Technology, V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol 295007, Russia
E-mail: druabushkin@cfuv.ru

The possibilities of narrowing the nuclear magnetic resonance (NMR) line in solids with dipole-dipole interaction of nuclei in the presence of stochastic processes are considered. The Gauss-Markov process is chosen as the model. It is shown that the use of pulse sequences WHH-4 and MREV-8 allows to narrow the signal effectively in the rigid and fast-moving systems. In the area of slow motions the capabilities of these series are limited.

Keywords: nuclear magnetic resonance, absorption line, narrowing sequences, free precession decay, moments of the NMR line.

References

1. U. Haeberlen, *High resolution NMR in solids: selective averaging* (Academic Press, N. Y., 1976).
2. M. Mehring, *Principles of High Resolution NMR in solids* (Springer Verlag, Berlin, 1976).
3. U. Haeberlen, M. Mehring, *YMR vyisokogo razresheniya v tverdyih telah* [*High resolution NMR in solids*] (Mir, Moscow, 1980) [in Russian].
4. J. Waugh, *Novyie metodyi YMR v tverdyih telah* [*New methods of NMR in solids*] (Mir, Moscow, 1978) [in Russian].
5. N. A. Sergeev, D. S. Ryabushkin, *Osnovyi kvantovoi teorii yadernogo magnitnogo rezonansa* [*Fundamentals of nuclear magnetic resonance quantum theory*] (Logos, Moscow, 2013) [in Russian].
6. C. Slichter, *Osnovyi teorii magnitnogo rezonansa* [*Principles of Magnetic Resonance*] (Mir, Moscow, 1981) [in Russian].
7. J. S. Waugh, L. M. Huber, U. Haeberlen, *Phys. Rev.* **20**, 180–182 (1968).
8. W.-K. Rhim., D. D. Elleman, R. W. Vaughan, *J. Chem. Phys.* **58**, 1772–1773 (1973).
9. I. J. Lowe, "Motionally Narrowed NMR Line Shapes in Solids" in *Proceedings of the IV AMPERE International Summer School*, Pula, 1977, P. 343.

Поступила в редакцию 18.06.2017 г. Принята к публикации 26.11.2017 г.
Received June 06, 2017. Accepted for publication November 26, 2017