

## МЕТОД ВЫЧИСЛЕНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ И ВЫСТРАИВАНИЯ ПО СПЕКТРУ ЯМР ПОЛЯРИЗОВАННЫХ ДЕЙТРОНОВ

Ю.Ф.Киселев, С.А.Попов, А.Н.Федоров

Объединенный институт ядерных исследований  
141980, Дубна, Московская обл.

Поступила в редакцию 26 ноября 1991 г.

Получены практически важные формулы для расчета поляризации и реальной функции формы квадрупольно-уширенных ЯМР переходов по спектру поляризованных дейтронов с неразрешенной структурой в случае аксиально-симметричного тензора градиентов электрического поля. Разработан метод, позволяющий при бoльцмановском распределении спинов определить поляризацию и выстраивание, используя только амплитуды трех экстремальных точек спектра ЯМР. Достигнуто хорошее совпадение с результатами расчетов по гораздо более сложным алгоритмам на ЭВМ, как при наличии одинарных, так и двойных квадрупольных связей в молекулах аморфных веществ, наиболее часто используемых в качестве поляризованных мишеней. (Работа выполнена в Лаборатории сверхвысоких энергий ОИЯИ).

Предлагаемый ниже метод расчета поляризации и реальной формы линии квадрупольно-уширенных ЯМР переходов поляризованной спиновой системы дейтронов, был разработан в процессе работ по оптимизации вещества крупнейшей в мире замороженной поляризованной дейтронной мишени, которые ведутся SMC-коллораацией CERN. Расчет основывается на аксиальной симметрии тензора градиентов электрического поля в молекулах, теоретической форме линии квадрупольных переходов для аморфных веществ и экспериментальном спектре ЯМР. Результаты работы могут быть использованы при изучении электронной структуры молекул.

Спектр ЯМР дейтронов ( $I = 1$ ) состоит из двух пиков (рис.1) соответствующих двум взаимно перекрывающимся квадрупольно-уширенным переходам  $m = +1 \longleftrightarrow m = 0$  и  $m = 0 \longleftrightarrow m = -1$ , где  $m = \langle I_x \rangle$ .

Отношение соответствующих интенсивностей  $I_+/I_- = R$  этих переходов, при наличии бoльцмановского распределения в спиновой системе, полностью определяет заселенности  $p_{+0}$ - подуровней и следовательно главные параметры поляризованной мишени — поляризацию ( $p_z$ ) и выстраивание ( $p_{zz}$ )

$$R = \frac{p_+ - p_0}{p_0 - p_-} = \frac{p_+}{p_0} = \frac{p_0}{p_-} = \exp \left[ \frac{h\nu}{kT_s} \right], \quad p_+ + p_- + p_0 = 1, \quad (1)$$

$$p_z = p_+ - p_- = \frac{R^2 - 1}{R^2 + R + 1}, \quad p_{zz} = 1 - 3p_0 = \frac{R^2 - 2R + 1}{R^2 + R + 1},$$

где  $h$  и  $k$  — постоянные Планка и Больцмана,  $\nu_D$  — ларморовская частота дейтронов,  $T_s$  — температура дейтронной спиновой системы.

Обозначим частотное распределение интенсивности переходов  $m = +1 \longleftrightarrow m = 0$  и  $m = 0 \longleftrightarrow m = -1$ , как  $J^+(x)$  и  $J^-(x)$  соответственно, где  $x = 2\Delta\nu/\nu_0$  — нормированный сдвиг частоты относительно ларморовской частоты дейтронов

$$\nu = \nu_D + \frac{1}{2}\nu_Q x, \quad (2)$$

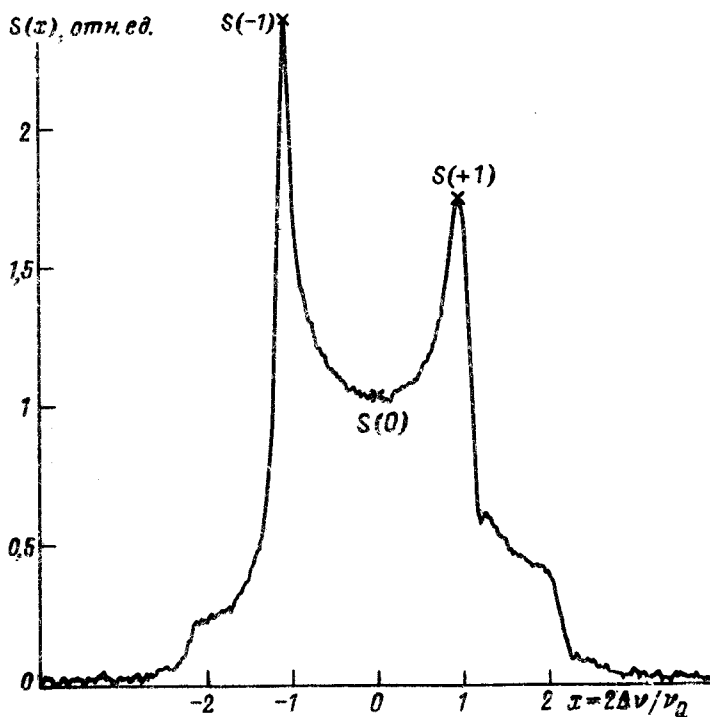


Рис. 1. Спектр ЯМР 1-бутанола D10 с поляризацией 31,1%.  $x$  - значения экстремальных точек спектра, по которым рассчитывается  $R$  в Ф-ле (9)

где  $\nu_Q = 3eQV_{zz}/(2h)$ ,  $eQ$  и  $V_{zz}$  - квадрупольный момент дейтронов и градиент электрического поля вдоль главной оси тензора градиента соответственно. Задача заключается в определении функций  $J^+$ ,  $J^-$  и отношения их интегральных интенсивностей ( $R$ ) по экспериментальному спектру ЯМР дейтронов  $S(x) = J^+(x) + J^-(x)$ , в случае когда функции  $J^\pm(x)$  перекрываются по частоте. Введем вспомогательные - симметричную  $C(x)$  и антисимметричную  $A(x)$  функции, определяемые как

$$C(x) = \frac{1}{2}[S(x) + S(-x)], \quad A(x) = \frac{1}{2}[S(x) - S(-x)]. \quad (3)$$

Из условия аксиальной симметрии тензора градиентов электрического поля следует симметрия спектра ЯМР относительно оси, проведенной через  $\nu_D$ , которая определяет связь между функциями  $J^+(x)$  и  $J^-(x)$

$$J^+(x)/J^-(-x) = R. \quad (4)$$

Используя соотношения (3) - (4), нетрудно получить общие выражения для функций  $J^\pm(x)$ , справедливые не только при наличии квадрупольного, но также и диполь-дипольного уширения спектра ЯМР.

$$J^+(x) = \frac{R}{R^2 - 1} [(R + 1)A(x) + (R - 1)C(x)], \quad (5)$$

$$J^-(x) = \frac{1}{R^2 - 1} [(R - 1)C(x) - (R + 1)A(x)],$$

Единственной неизвестной величиной в (5) является параметр  $R$ , для определения которого необходимо привлечь дополнительную информацию о функциях  $J^\pm(x)$ . В работе <sup>2</sup> для этой цели используется достаточно общее и теоретически обоснованное предположение о том, что функции  $J^+(x = -1)$  и  $J^-(x = +1)$  являются "гладкими" кривыми в максимумах функций  $J^-(x = -1)$  и  $J^+(x = +1)$  соответственно. В качестве модельной кривой выбирается полином третьей степени и параметр  $R$  рассчитывается по минимуму среднеквадратичного отклонения функций  $J^\pm(x)$  от этой модельной кривой. Более детальные теоретические представления о функциях  $J^\pm$ , учитывающие диполь-дипольное уширение спектра квадрупольных переходов, используются в работах <sup>1,3</sup>. Здесь  $R$  определяется путем подгонки теоретической формы линии ЯМР под экспериментальную кривую. Этот метод полезен при определении параметра асимметрии тензора градиентов электрического поля, однако при расчете поляризации и выстраивания использует дополнительные параметры, характеризующие диполь-дипольное уширение спектра. В работе <sup>4</sup> для определения  $R$  используется формула (4) при  $x = \pm 2$ , т.е. значения спектра ЯМР на боковых крыльях. Следуя этим путем, можно получить лишь приближенную оценку  $R$ , так как в молекулах наиболее перспективных веществ поляризованных мишеней присутствуют двойные квадрупольные связи, искажающие форму боковых крыльев сигнала ЯМР.

В предлагаемом ниже методе,  $R$  вычисляется (формула (9)) по значениям трех экстремальных точек спектра ЯМР дейтронов и затем, с целью уменьшения статистических погрешностей, уточняется по минимуму среднеквадратичного отклонения от модельной кривой.

Предположим, что вклад диполь-дипольных взаимодействий к значениям теоретических функций <sup>5</sup>  $J_i^\pm(x)$ , описывающих форму линии квадрупольных переходов в аморфных веществах:

$$J_i^+(x) = B(-x + 1)^{-1/2}, \quad -2 < x < 1, \quad (6)$$

$$J_i^-(x) = \frac{B}{R}(x + 1)^{-1/2}, \quad -1 < x < 2,$$

где  $B$  - нормировочная константа, пренебрежимо мал в точках далеких от полюса этих функций. Тогда значение  $B$  легко определить по экспериментальному спектру при  $x = 0$ . Так как  $A(0) = 0$ , то имеем  $C(0) = S(0) = J^+(0) + J^-(0)$ , следовательно  $B = S(0)R/(R + 1)$ . Очевидно далее, что значения экспериментальных функций  $J^+(-1)$  и  $J^-(+1)$  будут равны

$$J^+(+1) = S(+1) - J_i^- (+1), \quad J^-(-1) = S(-1) - J_i^+ (-1). \quad (7)$$

Используя (6) и (7) получаем следующее уравнение для  $R$

$$R \left[ S(-1) - \frac{R}{(R + 1)} \frac{S(0)}{2^{1/2}d} \right] = \left[ S(+1) - \frac{S(0)}{(R + 1)2^{1/2}d} \right], \quad (8)$$

где  $d$  - поправочный множитель, учитывающий наличие одинарных или двойных квадрупольных связей в молекулах. В простейшем случае одинарных связей  $d \equiv 1$ . Уравнение (8) тождественно удовлетворяется при

$$R = \frac{S(+1) - S(0)/(2^{1/2}d)}{S(-1) - S(0)/(2^{1/2}d)}. \quad (9)$$

Уравнения (1), (9) показывают, что для расчета  $p_x$ ,  $p_{xx}$  достаточно знать только амплитуды трех экстремальных точек сигнала ЯМР. Реальная форма

линии каждого квадрупольного перехода при наличии диполь-дипольного уширения может быть рассчитана по (5) с использованием  $R$  из (9). Вызывает удивление точность с которой формула (9) описывает поляризацию дейтронов по спектрам, приведенным в работах <sup>1-3</sup> и рассчитанных в оригинале на несравненно более сложным алгоритмам. Сказанное относится не только к спектрам с одинарными, но и с двойными квадрупольными связями, а также к спектрам с небольшими параметрами асимметрии тензора градиентов электрического поля. Погрешность при определении поляризации в процентах с использованием графической информации из обсуждаемых работ составляет менее  $\pm 3\%$ . Более хорошее совпадение с погрешностью менее  $\pm 2\%$  получается при использовании цифровой информации о спектрах 1-2-пропандиола- $D_6$ ,  $D_8$ , дейтерированного этандиола. В то же время для последнего вещества спектр (рис.1 из <sup>6</sup>) дает значительное расхождение с результатами расчетов по нашему методу. По-видимому указанный спектр не соответствует тепловому равновесию в спиновой системе дейтронов.

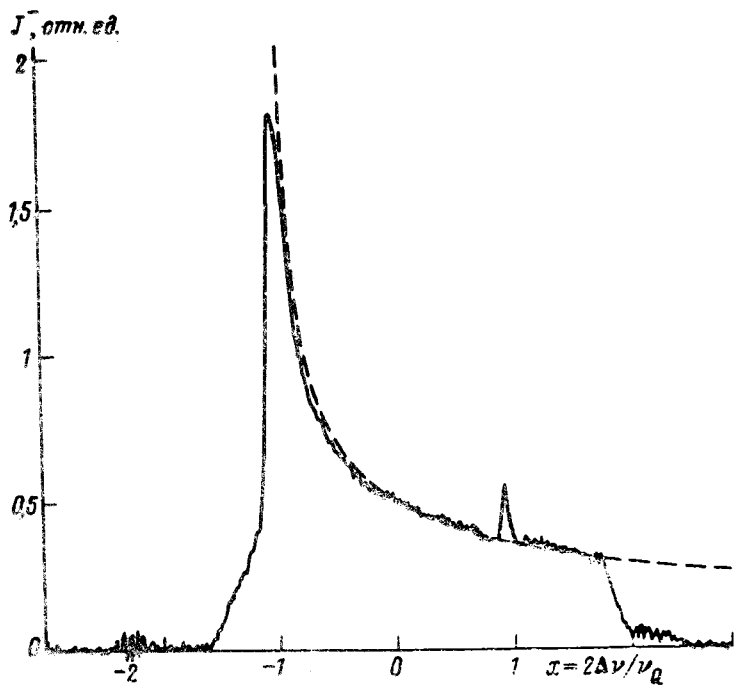


Рис. 2. Форма линии перехода  $J_1^-(x)$  в 1-2-пропандиоле  $D_8$ , рассчитанная по (5). --- модельная функция  $J_1^-(x)$  (6) при  $d=1$ .

Рассчитаем поправку  $d$  в формуле (9) на двойные квадрупольные связи. Предположим, что основная часть дейтронов с относительным числом  $C_1$  имеет  $\nu_Q = \nu_Q(1)$  остальные дейтроны соответственно имеют  $C_2$  и  $\nu_Q(2)$ , причем  $C_2 \leq C_1$ ,  $C_1 + C_2 = 1$ . Наличие двойных связей приведет к изменению модельных кривых (6), которые теперь запишутся в виде суммы двух одинарных переходов с весовыми коэффициентами  $C_1$  и  $C_2$ . Нормировочный коэффициент  $B$ , выраженный через  $S(0)$ , в случае двойных связей останется таким же как и в случае одинарных связей, так как центральная частота  $\nu_D$  для обеих компонент спектра не изменяется. Значения функций  $J_1^+(-1)$  и  $J_1^+(-1)$  в формулах (7) изменится соответственно на

$$J_{id}^{-}(+1) = J_{i}^{-}(+1)d^{-1}, \quad J_{id}^{+}(-1) = J_{i}^{+}(-1)d^{-1}, \quad (10)$$

где

$$d = [C_1 + 2^{1/2}C_2(1 + \nu_Q(1)/\nu_Q(2))^{-1/2}]^{-1}. \quad (11)$$

Используя данные работы <sup>3</sup> ( см. рис. 2, 4 этой работы) для 1-2-пропандиола D8 имеем  $C_1 = 6/8$  — (CD-связь),  $C_2 = 2/8$  — (OD-связь),  $\nu_Q(1)/\nu_Q(2) = 166,3/197,9 = 0,84$  имеем  $d = 0,989$ , а поправка к поляризации составляет всего 0,2% в сторону улучшения согласия с результатами <sup>3</sup>. Следует отметить, что отличное совпадение расчетов по формуле (9) с результатами <sup>3</sup> наблюдается даже при небольшом параметре асимметрии тензора градиентов электрического поля.

Нетрудно видеть, что поправочный коэффициент  $d$  в (9) гораздо проще и точнее можно определить без использования формулы (11) методом итераций. Изменяя  $d$  в (9) вблизи 1 при неизменных значениях амплитуд экстремальных точек, можно оптимизировать этот параметр по минимуму среднеквадратичного отклонения  $J^{\pm}(x)$  от модельных кривых (6). Таким образом при определении  $R$  отпадает необходимость в знании констант  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $\nu_Q(1)$  и  $\nu_Q(2)$ , а метод расчета  $R$  приобретает самостоятельное значение. Расчеты показывают, что обычно полученная таким образом поляризации менее чем на 1% отличается от значений при  $d = 1$ . На рис.2 показаны модельная  $J_i^{-}(x)$  и реальная  $J^{-}(x)$  функции формы ЯМР переходов при квадрупольном и диполь-дипольном уширении в случае 1-2-пропандиола D8, рассчитанные по (6) и (5) соответственно ( $d = 1$ ).

В заключение отметим практическую важность разработанного метода для экспериментальной физики, использующей поляризованные дейтронные мишени.

- 
1. F.Sperisen, Nucl. Instr. and Meth. in Ph. Res. A260, 455 (1987).
  2. Yu.F.Kiselev, V.V.Polyakov, A.I.Kovalev et al., Nucl. Instr. and Meth. 220, 399 (1984).
  3. O.Hamada, S.Hiramatsu, S.Isagawa et al., Nucl. Instr. and Meth. 189, 561 (1981).
  4. K.Guckelsberger and F.Udo, Nucl. Instr. and Meth. 137, 415 (1976).
  5. А.Абрагам, Ядерный магнетизм, Москва, (1963), Гл.7. (A.Abragam, The principles of nuclear magnetism. Oxford. Clarendon press 1961.)
  6. W.de Boer, M.Borghini, K.Morimoto et al., Phys. Lett. 46A, 143 (1973).