

Анализ формы сигнала ЯМР бинарной системы

А.И. Вагин, Б.А. Макаров, В.Г. Рыжов
Федеральное Государственное унитарное предприятие
«Московский радиотехнический институт РАН», Россия

Параметры сигналов ядерного магнитного резонанса (ЯМР) зависят от характера движений молекул, ионов и атомов, содержащих ядерные спины или расположенных поблизости от исследуемых ядер. Это позволяет исследовать методом ЯМР кинетику процессов в веществе [1].

В простейшем случае эволюция системы ядерных спинов одного вида с одинаковым окружением (полем лигандов) описывается дифференциальными уравнениями Ф. Блоха [2]. В случае сигналов свободной индукции решением этих уравнений во вращающейся системе координат (ВСК) является экспоненциальная функция

$$M \sim \exp(-t/T). \quad (1)$$

Здесь под T понимается время спин-решеточной (продольной) релаксации T_1 или спин-спиновой (поперечной) релаксации T_2 .

За небольшим исключением, исследуемые вещества имеют сложную гетерогенную структуру. Модель двухкомпонентной системы ядерных спинов как наиболее простой гетероструктуры часто применяют для интерпретации экспериментальных данных ЯМР-релаксации: при исследовании диамагнитных растворов, химического обмена, смесей низших полимеров, жидкостей в пористых материалах и на поверхности твердых тел, коллоидных растворов, в различных биологических системах и т.д. [1, 3]. Двухкомпонентной системой ядерных спинов является рабочее вещество ЯМР-магнитометров и тесламетров с динамической поляризацией ядер [4].

В работе анализируются процессы релаксации двухкомпонентной системы.

Рассмотрим простейшую модель бинарной системы: ядерные спины одного сорта находятся в двух различных окружениях “а” и “b” между которыми происходит мгновенный перенос. Среднее время жизни τ_a и τ_b в состояниях а и b обратно пропорциональны скоростям переноса между этими состояниями K_a и K_b или вероятностям нахождения спинов в фазах за секунду. Доли ядер в состояниях а и b обозначаются через P_a и P_b соответственно. Ядерная намагниченность, которая теряется в одном состоянии, увеличивается точно на столько же во втором.

Уравнения Блоха, модифицированные с учетом процессов переноса в бинарной системе с обменом намагниченности между компонентами, впервые записал МакКоннел [5]:

$$\dot{U}_a = -\Delta\omega_a V_a - U_a / T_{2a} - K_a U_a + K_b U_b, \quad (2)$$

$$\dot{U}_b = -\Delta\omega_b V_b - U_b / T_{2b} - K_b U_b + K_a U_a, \quad (3)$$

$$\dot{V}_a = -\Delta\omega_a U_a - V_a / T_{2a} - K_a V_a + K_b V_b - \omega_1 M_{za}, \quad (4)$$

$$\dot{V}_b = -\Delta\omega_b U_b - V_b / T_{2b} - K_b V_b + K_a V_a - \omega_1 M_{zb}, \quad (5)$$

$$\dot{M}_{za} = M_{0a} / T_{1a} - M_{za} / T_{1a} - K_a M_{za} + K_b M_{zb} + \omega_1 V_a, \quad (6)$$

$$\dot{M}_{zb} = M_{0b} / T_{1b} - M_{zb} / T_{1b} - K_b M_{zb} + K_a M_{za} + \omega_1 V_b, \quad (7)$$

где U_a – часть поперечной ядерной намагниченности, синфазная приложенному радиочастотному (РЧ) полю H_1 ; V_a – часть поперечной ядерной намагниченности, сдвинутая по фазе на 90° от приложенного РЧ-поля; ω_a – частота прецессии ядерных спинов; T_{1a} и T_{2a} – времена продольной и поперечной релаксации ядер в компоненте (фазе) а, M_{0a} – равновесная намагниченность вдоль направления стационарного магнитного поля H_0 ; M_{za} – продольная намагниченность для ядер компоненты а.

Очевидно, $\dot{M}_{0a} = \dot{M}_{0b} = 0$. Принцип сохранения величины магнитного момента при переносе спинов из одного состояния в другое (принцип детального равновесия) можно записать соотношением

$$K_a M_{0a} = K_b M_{0b}. \quad (8)$$

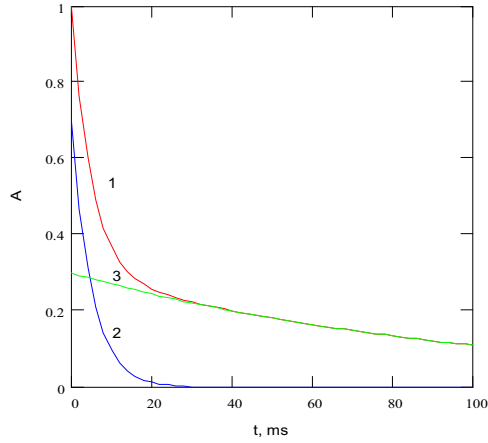


Рис. 1. Изменение нормированной амплитуды сигнала продольной или поперечной (при $\omega_a = \omega_b$) ядерной намагниченности двухкомпонентной системы при $K_a = K_b = 0$, $P_a = P_b = 0,5$, $T_a = 100$ мсек, $T_b = 5$ мсек (1 – суммарная кривая; 2 – кривая с длинным временем релаксации; 3 – кривая с коротким временем релаксации).

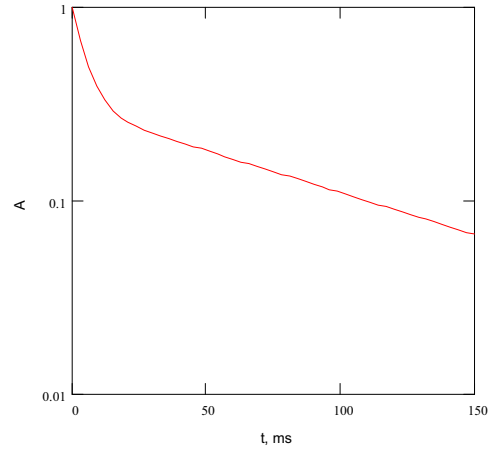


Рис. 2. Изменение нормированной амплитуды сигнала продольной или поперечной (при $\omega_a = \omega_b$) ядерной намагниченности двухкомпонентной системы в полулогарифмических координатах при $K_a = K_b = 0$, $P_a = 0,3$, $P_b = 0,7$, $T_a = 100$ мсек, $T_b = 5$ мсек. Результирующая кривая есть сумма двух линейных зависимостей.

В этом случае уравнения (6) и (7) преобразуются к виду

$$\Delta \dot{M}_{za} = \Delta M_{za} / T_{1a} - K_a \Delta M_{za} + K_b \Delta M_{zb} + \omega_1 V_a \quad (9)$$

$$\Delta \dot{M}_{zb} = \Delta M_{zb} / T_{1b} - K_b \Delta M_{zb} + K_a \Delta M_{za} + \omega_1 V_b, \quad (10)$$

где $\Delta M_{za} = M_{0a} - M_{za}$ – изменение вектора продольной намагниченности для компоненты а, аналогично и для компоненты b.

Движение ядерной системы, описываемой этими уравнениями, справедливо при действии короткого интенсивного РЧ-импульса длительностью t_w и амплитудой H_1 такой, что $\omega_1, 1/t_w \gg 1/T_{2a}, 1/T_{1b}, 1/T_{1a}, 1/T_{1b}$, $K_a, K_b, |(\omega_b - \omega)|, |(\omega_b - \omega)_b, |(\omega_a - \omega_b)|$.

Мы будем рассматривать свободную прецессию ядерных спинов, т.е. движение ядерных спинов в отсутствии РЧ-поля ($\omega_1 = \gamma H_1 = 0$). В этом случае уравнения (2)-(5) еще более упрощаются: на движение продольной намагниченности не будет влиять компонента поглощения V , а изменение компоненты поглощения будет свободно от влияния продольной компоненты намагниченности M_z .

Общее решение системы уравнений (9) и (10) записывается в виде [6]

$$M(t) = P'_a \exp(-t/T'_a) + P'_b \exp(-t/T'_b), \quad (11)$$

где

$$1/T'_a = \frac{1}{2} \left\{ 1/T_a + 1/T_b + K_a + K_b - \sqrt{(1/T_a - 1/T_b + K_a - K_b)^2 + 4K_a K_b} \right\}, \quad (12)$$

$$1/T'_b = \frac{1}{2} \left\{ 1/T_a + 1/T_b + K_a + K_b + \sqrt{(1/T_a - 1/T_b + K_a - K_b)^2 + 4K_a K_b} \right\}, \quad (13)$$

$$P'_a = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \frac{\{(P_b - P_a)(1/T_a - 1/T_b) + K_a + K_b\}}{\sqrt{(1/T_a - 1/T_b + K_a - K_b)^2 + 4K_a K_b}} \quad (14)$$

$$P'_a + P'_b = 1. \quad (15)$$

Здесь T'_a, T'_b – наблюдаемые времена релаксации; P'_a, P'_b – амплитуды компонент сигнала ЯМР, соответственно. (В вышеприведенных выражениях опущен индекс «единица», и под $M(t)$ понимается $M(t) = M_z(t) = M_{za}(t) + M_{zb}(t)$.)

Отметим особенность, свойственную продольной релаксации: ядерная продольная намагниченность не зависит от разности частот $\omega_a - \omega_b$.

В предельном случае отсутствия обмена ($K_a = K_b = 0$) получаем $P'_a = P_a, T'_a = T_a, P'_b = P_b$ и $T'_b = T_b$, т.е. компоненты релаксируют независимо и результирующий сигнал ЯМР есть аддитивная сумма двух экспонент.

В случае $K_a, K_b \gg T_a, T_b$ релаксационная кривая имеет вид

$$M(t) = \exp\left\{-t\left(\frac{P_a}{T_a} + \frac{P_b}{T_b}\right)\right\}. \quad (16)$$

Это случай очень быстрого обмена, в котором наблюдаемая релаксационная кривая не зависит от скорости обмена, и компоненты релаксационной кривой замаскированы обменом.

Рассмотрим релаксацию в разбавленных парамагнитных растворах. В растворах спины ядер могут находиться в двух магнитно-неэквивалентных положениях – А (свободный растворитель) и В (соольватная оболочка). Между этими положениями происходит химический обмен молекул растворителя, и в этих положениях скорости релаксации и резонансные частоты отличаются друг от друга. Вероятность нахождения молекул растворителя в положении В для разбавленных растворов $P = Z N_k / N_A$, где N_k, N_A – концентрация растворенного соединения и растворителя соответственно, Z – число сольватации комплекса.

В растворах наблюдается очень быстрый обмен, релаксационная кривая описывается одним временем релаксации

$$1/T = 1/T_A + 1/T_B = 1/T_A + P/(T_k + \tau_B), \quad (17)$$

где T_k – время релаксации ядер молекул растворителя, находящихся в первой сольватной оболочке иона-комплексообразователя [1, 7].

Изменение наблюдаемых амплитуд и времен релаксаций в зависимости от истинных параметров системы подробно исследовано нами в работе [8].

Отметим, что для объяснения процессов спин-решеточной релаксации молекул воды, адсорбированной на силикагеле, Циммерман и Бриттин на основе стохастической теории и уравнения Чапмен-Колмогорова исследовали мультифазную систему ядерных спинов [9]. Для случаев очень медленного и очень быстрого обменов они получили результаты, аналогичные приведенным выше, с учетом распространения их на n -фазную систему. В случае двухфазной системы полученные ими выражения совпадают с соотношениями (11)-(15).

Перейдем к рассмотрению процесса поперечной релаксации. Если положить равенство частот прецессии в положениях а и b, т.е. $\omega_a = \omega_b$, то пары уравнений (2), (3) и (4), (5) тождественны по структуре (при $\omega_1 = 0$) и аналогичны уравнениям (9), (10). Следовательно, решения для компонент $U = U_a + U_b$ и $V = V_a + V_b$ также описываются в этом случае соотношениями (11)-(15).

В случае неравенства ω_a и ω_b уравнения (2) и (4), (3) и (5) являются взаимозависимыми: на релаксацию компоненты дисперсии U влияет компонента поглощения и наоборот V .

Уравнения (2)-(5) можно записать в более компактном виде

$$\dot{F}_a = -\alpha_{2a} + K_b F_b, \quad (18)$$

$$\dot{F}_b = -\alpha_{2b} + K_a F_a, \quad (19)$$

где $F_a = U_a + iV_a$ и $\alpha_{2a} = 1/T_{2a} + K_a + i(\omega_a - \omega)$. Аналогично определяются F_b и α_{2b} .

Отметим, что для измерения времени спин-решеточной релаксации необходимо два радиочастотных импульса ($180^\circ - t - 90^\circ$) или более. Время спин-спиновой релаксации можно измерять и при помощи одного РЧ-импульса.

Рассмотрим спад свободной индукции (ССИ) после действия одного (180°) импульса. Обозначим через $U = U_a + U_b$ и $V = V_a + V_b$ и положим $\omega = (\omega_a + \omega_b)/2$. В этом случае решение уравнений (18) и (19) имеет вид [6, 7]

$$U = -M_0 \sin \theta_1 \{F_{2-}[dt] \exp(-ct) + F_{2+}[dt] \exp(ct)\} \exp(-\phi_2 t), \quad (20)$$

$$V = -M_0 \sin \theta_1 \{F_{2-}[dt + \pi / 2] \exp(-ct) + F_{2+}[dt - \pi / 2] \exp(ct)\} \exp(-\phi_2 t), \quad (21)$$

$$F_{2-}[T] = f \cos T + g \sin T, \quad (22)$$

$$F_{2+}[T] = -f \cos T + (1 - g) \sin T, \quad (23)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{2} (1/T_{2a} + 1/T_{2b} + K_a + K_b), \quad (24)$$

$$f = -\frac{1}{4} \{c(P_b - P_a)(\omega_a - \omega_b) + d[(P_b - P_a)(1/T_{2a} - 1/T_{2b}) + K_a + K_b]\} / (c^2 + d^2), \quad (25)$$

$$g = \frac{1}{2} - \frac{1}{4} \{c[(P_b - P_a)(1/T_{2a} - 1/T_{2b}) + K_a + K_b] - d(P_b - P_a)(\omega_a - \omega_b)\} / (c^2 + d^2), \quad (26)$$

$$M_0 = M_{0a} + M_{0b}, \quad (27)$$

$$\theta_1 = \omega_1 t_w.$$

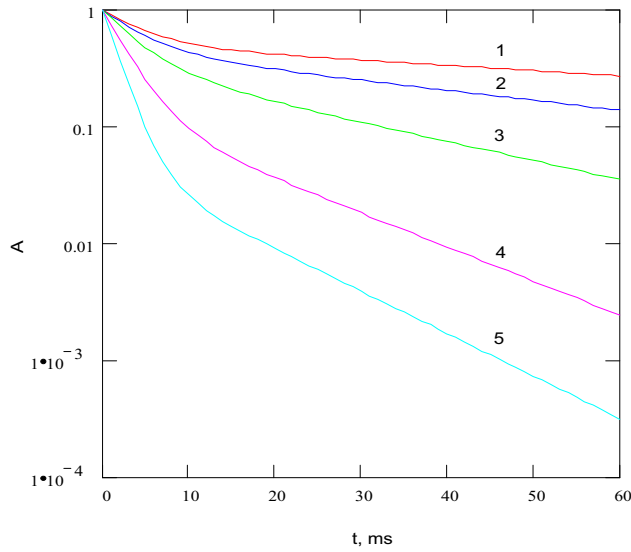


Рис. 3. Изменение нормированной амплитуды сигнала продольной или поперечной (при $\omega_a = \omega_b$) ядерной намагниченности двухкомпонентной системы в полулогарифмических координатах при $P_a = 0,5$, $P_b = 0,5$, $T_a = 100$ мсек, $T_b = 5$ мсек и различных временах жизни: (1) – $\tau_a, \tau_b \rightarrow \infty$; (2) – $\tau_a = \tau_b = 100$ мсек; (3) – $\tau_a = \tau_b = 30$ мсек; (4) – $\tau_a = \tau_b = 10$ мсек; (5) – $\tau_a = \tau_b = 5$ мсек.

Символом T обозначены аргументы функций $F_{2\pm}$ в уравнениях (20) и (21), символами c и d – половина действительной и мнимой частей соответственно от выражения $[(\alpha_{2a} - \alpha_{2b})^2 + 4K_a K_b]^{1/2}$. Выражения для c и d запишутся

$$|c| = [(X^2 + Y^2)^{\frac{1}{2}} + X]^{\frac{1}{2}} / \sqrt{8} , \quad (28)$$

$$|d| = [(X^2 + Y^2)^{\frac{1}{2}} - X]^{\frac{1}{2}} / \sqrt{8} , \quad (29)$$

где

$$X = (1/T_{2a} - 1/T_{2b} + K_a - K_b)^2 - (\omega_a - \omega_b)^2 + 4KK_b , \quad (30)$$

$$Y = -2(\omega_a - \omega_b)(1/T_{2a} - 1/T_{2b} + K_a - K_b) . \quad (31)$$

Из физических соображений следует, что U и V как компоненты поперечной ядерной намагниченности должны иметь одинаковое время релаксации. Из формулы (20) следует, что время релаксации сигнала дисперсии равно

$$1/T_2 = -\phi_2 \pm c .$$

Аналогичное выражение получаем из формулы (21) для сигнала поглощения.

Наблюдаемый сигнал ядерной индукции получим с помощью преобразования в лабораторную систему координат. Для одной РЧ-катушки, которая одновременно является возбуждающей и приемной, ЭДС, наводимая поперечной ядерной намагниченностью в катушке, дается выражением

$$M_X = U \cos \omega t + V \sin \omega t , \quad (32)$$

где $\omega = (\omega_a + \omega_b)/2$. При фазочувствительном детектировании есть возможность наблюдать независимо сигналы дисперсии и поглощения. В случае применения амплитудного детектора выделенный сигнал определяется выражением

$$A = (U^2 + V^2)^{\frac{1}{2}} . \quad (33)$$

Из уравнения (21) следует, что V компонента состоит из двух частей. Одна из них опережает по фазе вращение координатной системы, вторая – отстает. Это легко видеть для случая очень медленного обмена (K_a, K_b). В этом случае $d = \frac{1}{2}|\omega_a - \omega_b|$, $f = 0$, $c = \mp \frac{1}{2}(1/T_{2a} - 1/T_{2b})$. Верхний знак применяется при $\omega_a > \omega_b$, и нижний – в противном случае. Выражение для M_X запишется

$$M_X = \sin \theta_1 \{P_a \sin \omega_a t \exp(-t/T_{2a}) + P_b \sin \omega_b t \exp(-t/T_{2b})\} . \quad (34)$$

Это есть сумма двух затухающих колебаний. Таким образом, эффекты опережения и запаздывания компонент сигнала V обусловлены только переносом ядер.

Рассмотрим случай такого быстрого переноса ядер между фазами a и b, при котором выполняются ус-

ловия $K_a, K_b \gg 1/T_{2a}, 1/T_{2b}$, $|\omega_a - \omega_b|$ и $(\omega_a - \omega_b)^2 \gg (1/T_{2a} - 1/T_{2b})^2$. Тогда

$$M_X = M_0 \sin \theta_1 \sin \omega_{av} t \exp(-t/T_2) , \quad (35)$$

где

$$\omega_v = P_a \omega_a + P_b \omega_b , \quad (36)$$

$$1/T_{2\Delta\omega} = P_a/T_{2a} + P_b/T_{2b} + \frac{1}{4}[1 - (P_b - P_a)^2](\omega - \omega_b)^2 / (K_a + K_b) . \quad (37)$$

Первые два члена в этом соотношении есть средневзвешенная частота T_2 согласно формуле (16)

$$1/T_2 = P_a/T_{2a} + P_b/T_{2b},$$

которая имеет место при равенстве частот в фазах а и б системы. Дополнительный член в (37) есть средневзвешенное от разности частот $\omega_a - \omega_b$. При чрезвычайно больших скоростях обмена наблюдаемое время релаксации приближается к средневзвешенной частоте T_2 .

Объяснение внесения дополнительного затухания поперечной намагниченности, обусловленного разностью частот прецессирующих ядер, можно представить из рассмотрения физической картины рассматриваемого явления. Пусть ядра переносятся из состояния а в состояние б, при этом их фазовый угол, обусловленный прецессией, отличается от того, который уже имеется в состоянии б. Так как перенос проявляется беспорядочно, это и есть главная причина в разрушении когерентности между прецессирующими ядрами в двух компонентах, которая ведет к дополнительному затуханию огибающей результирующего сигнала и которая обусловлена различием частот в двух состояниях. Этот эффект будет иметь наибольшее значение, когда среднее время жизни τ_a в состоянии достаточно велико, чтобы создать относительный фазовый разбаланс, равным 180° , т.е. когда $\tau_a \Delta\omega = \tau_a(\omega_a - \omega_b) = \pi$.

Анализ формы сигналов поперечной намагниченности, наблюдаемых методом спин-эхо, проведен в работе [6].

Рассмотрим процессы релаксации поперечной намагниченности парамагнитных ионов в растворах. В случае разбавленных растворов происходит быстрый обмен между молекулами, находящихся в сольватных оболочках ионов, и молекулами растворителя, в результате наблюдается одно усредненное время релаксации [1, 12]:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2A}} + \frac{1}{T_{2B}} = \frac{1}{T_{2A}} + \frac{P}{\tau_B} \left[\frac{T_{2k}^{-2} + (\tau_B T_{2k})^{-1} + \Delta\omega_B^2}{(T_{2k}^{-1} + \tau_B^{-1})^2 + \Delta\omega_B^2} \right]. \quad (38)$$

Релаксация в неразбавленных парамагнитных растворах проанализирована в работе [11].

Таким образом, в работе рассмотрены процессы релаксации поперечной ядерной намагниченности при действии одиночного радиочастотного импульса, а также релаксация продольной ядерной намагниченности в бинарной системе.

Литература

1. Вашман А.А., Пронин И.С. Ядерная магнитная релаксация и ее применение в химической физике. – М.: Наука, 1979, 236 с.
2. Абрагам А. Ядерный магнетизм. – М.: ИЛ, 1963, 551 с.
3. Conlon T. and Outhred R. Water diffusion permeability of erythrocytes using an NMR technique. – BBA, v. 288, 1972, p. 354 - 361.
4. Леше А. Ядерная индукция. – М.: ИЛ, 1963, 684 с.
5. McConnel H.M. Reaction rates by nuclear magnetic resonance. – J. Chem. Phys., v. 28, №3, 1958, p. 430 - 431.
6. Woessner D.E. Nuclear transfer effects in nuclear magnetic resonance pulse experiments. – J. Chem. Phys., v. 53, №1, 1961, p. 41 - 48.
7. Leigh J.S. Relaxation times in system with chemical exchange: some exact solutions. – J. Magnetic Resonance, v.4, 1971, p.308-311.
8. Вагин А.И., Макаров Б.А., Рыжов В.Г. ЯМР-релаксация двухкомпонентной системы. – Доклады XVI Совещания по ускорителям заряженных частиц (Протвино, 22 - 24 октября 1998 г.). Протвино, 1998, т. 1, с.378 - 381.
9. Zimmerman J.R. and Britten W.E. Nuclear magnetic resonance studies in multiple phase systems: lifetime of a water molecule in an adsorbing phase on silica gel. – J. Phys. Chim. , v. 61, No.10, 1957, p.1328-1333.
10. Woessner D.E. Temperature dependences of nuclear-transfer and spin-relaxation phenomena of a water adsorbate on silica gel. – J. Chem. Phys., v. 39, №11, 1963, p. 2783 - 2787.
11. McLaughlin A.C, Leigh J.S. Relaxation times in system with chemical exchange: approximate solutions for the nonelute case. – J. Magnetic Resonance, v.9, 1973, p.296-304.
12. Swift T.T., Connic R.E. NMR-relaxation mechanisms of O^{17} in aqueous solutions of paramagnetic cations and lifetime of a water molecules in the first coordination sphere. – J. Chem. Phys., v. 37, №2, 1962, p. 307 - 320.