

УДК 541.67

Посвящается 80-летию профессора С.П. Габуды

**АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ ЯМР
ПОЛИКРИСТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ λ -ФУНКЦИИ ХЕЙМАНА****О.В. Фалалеев¹, А.С. Кондратов²**¹Красноярский научный центр СО РАН, Россия

E-mail: falaleev_ov@mail.ru

²Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

Статья поступила 18 сентября 2015 г.

Проведена строгая нормировка по площади распределений, описываемых формулой Бломбергена—Роуланда, широко используемых в ЯМР твердого тела при изучении поликристаллических образцов, которая связана с проблемой построения сверток таких распределений с уширяющей симметричной функцией. Применение полученных методических результатов иллюстрируется на примере анализа данных ЯМР по UF_6 .

DOI: 10.15372/JSC20160217

Ключевые слова: формула Бломбергена—Роуланда, λ -функция Хеймана, поликристаллы, частотные распределения, свертки с лоренцевой и гауссовой линиями.

ВВЕДЕНИЕ

В структурных исследованиях поликристаллических образцов методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) активно используется формула Бломбергена—Роуланда (БР) [1] для распределения плотности вероятности отдельной спектральной линии (монокристаллического зерна), ориентационная зависимость положения которой описывается тензором второго ранга. Между тем распределение БР создает определенные трудности при его практическом использовании из-за расходимости в одной точке. Для обхода этих трудностей были предложены эффективные алгоритмы вычислений идеализированных спектров поликристаллов (см., например, [2, 3]). В монографиях [4, 5] приводятся демонстрации сверток распределения БР с лоренцевой линией, учитывающие диполь-дипольное уширение и требующие интегральной нормировки. В работах [6, 7] показано, что вероятность частотного распределения ЯМР можно описать так называемой λ -функцией Хеймана, достаточно широко используемой в физике [8—13]. Можно отметить, что в ряде работ при решении конкретных структурных задач методом ЯМР внимание уделяется прежде всего координатам особых точек в спектрах ЯМР, определяющих главные значения искомого тензора второго ранга. Тем не менее корректное определение формы спектральной линии остается актуальным, особенно в тех случаях, когда тензор второго ранга является близким к аксиальному. В этом случае могут возникать заметные неопределенности между данными методов структурного анализа и ядерного магнитного резонанса в определении точечной симметрии локального окружения ядер, например, как это было обнаружено при исследовании молекулярного соединения PtF_6 [7, 14, 15].

В настоящей работе приведен алгоритм расчета формы распределения, обусловленного анизотропией химического сдвига, на основе λ -функции Хеймана [7, 8]. Приведены результаты уточнения значений параметров анизотропии химического сдвига ядер ^{19}F в гексафториде

урана (UF_6) [7, 16], для которого отсутствуют данные о строго аксиальной симметрии тензора химического сдвига ядер ^{19}F [17, 18] и которые, тем не менее, были традиционно использованы при интерпретации ЯМР эксперимента.

НОВЫЙ МЕТОДИЧЕСКИЙ ПОДХОД К АНАЛИЗУ ЯМР РАСПРЕДЕЛЕНИЙ, ОБУСЛОВЛЕННЫХ АНИЗОТРОПИЕЙ ХИМИЧЕСКОГО СДВИГА

Вероятность $P(\omega)$ обнаружения спектральной линии, описываемой тензором второго ранга, в простейшем случае — тензора анизотропии химического сдвига, в полуинтервале $(-\infty, \omega]$ имеет вид [6, 7]:

$$P(\omega) = \begin{cases} 0 & \text{при } \omega \leq \omega_{11} \\ 1 - \Lambda_0(\varphi_1 \setminus \alpha_1) & \text{при } \omega_{11} < \omega < \omega_{22} \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \arcsin \frac{\omega_{11} - 2\omega_{22} + \omega_{33}}{\omega_{33} - \omega_{11}} & \text{при } \omega = \omega_{22} \\ \Lambda_0(\varphi_2 \setminus \alpha_2) & \text{при } \omega_{22} < \omega < \omega_{33} \\ 1 & \text{при } \omega \geq \omega_{33} \end{cases} \quad (1)$$

$\Lambda_0(\varphi \setminus \alpha)$ — λ -функция Хеймана, аргументы которой определяются выражениями

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \arcsin[(\omega_{33} - \omega)/(\omega_{33} - \omega_{11})]^{1/2}, \\ \varphi_2 &= \arcsin[(\omega - \omega_{11})/(\omega_{33} - \omega_{11})]^{1/2}, \\ \alpha_1 &= \arcsin\sqrt{v/u}, \\ \alpha_2 &= \arcsin\sqrt{u/v}, \\ u &= [(\omega_{33} - \omega)/(\omega_{22} - \omega_{11})], \\ v &= [(\omega_{33} - \omega_{22})/(\omega_{22} - \omega_{11})], \end{aligned}$$

где ω_{ii} — собственные значения тензора второго ранга, подчиняющиеся условию $\omega_{11} \leq \omega_{22} \leq \omega_{33}$. Ниже будет использован параметр асимметрии тензора $\eta = (\omega_{22} - \omega_{11})/\omega_{33}$, характеризующий точечную симметрию резонирующего ядра.

Функция БР определяется дифференцированием функции $P(\omega)$

$$p(\omega) = dP(\omega)/d\omega, \quad (2)$$

что приводит к

$$p(\omega) = \begin{cases} 0 & \text{при } \omega < \omega_{11} \\ K(\alpha_1) & \text{при } \omega_{11} \leq \omega \leq \omega_{22} \\ K(\alpha_2) & \text{при } \omega_{22} \leq \omega \leq \omega_{33} \\ 0 & \text{при } \omega > \omega_{33} \end{cases} \quad (3)$$

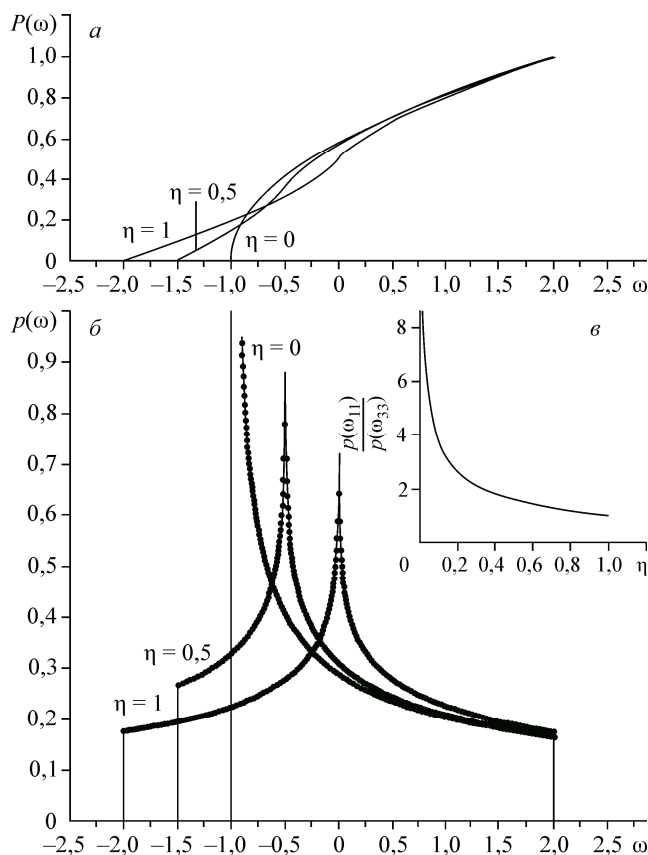
где $K(\alpha_1)$ и $K(\alpha_2)$ — полные эллиптические интегралы первого рода.

На рис. 1 представлены результаты вычислений — распределение $P(\omega)$ (рис. 1, а), а также распределения $p(\omega)$ (см. рис. 1, б) — полученные двумя способами: обычным вычислением по формуле (3) и численным дифференцированием кривых, рассчитанных по формуле (2).

Как видно, характер расходимостей сильно зависит от η , особенно при $\eta \rightarrow 0$. В случае $\eta = 1$ и $\eta = 1/2$ функции $p(\omega)$, стремящиеся в бесконечность в точках расходимостей, обрезаются относительно рано, что обусловлено конечным значением шага при вычислениях, $\Delta\omega = 0,05$. Наличие $P(\omega)$ гарантирует, что все три распределения имеют одинаковую единичную площадь (под полосой поглощения ЯМР). Без $P(\omega)$ для распределений БР отсутствует возможность их сопоставления по максимальной амплитуде; некоторой компенсацией этого недостатка могут служить высоты крайних ступенек, однозначно связанных с параметрами тензора ω_{ii} . На рис. 1, в показана зависимость отношения высот крайних ступенек от η . Высота ступеньки (порога) на ω_{33} практически не зависит от η (и для нормированного к единичной площади распре-

Рис. 1. Функция распределения вероятности $P(\omega)$ (а) и ее производная (функция распределения плотности вероятности) $p(\omega)$, являющаяся функцией БР (б).

На вставке (в) представлено отношение высот порогов (краевых ступенек) для распределения БР в зависимости от η . Точки сливаются в жирные линии, так как $\Delta_0(\omega)$ рассчитывалась с шагом $\Delta\omega = 0,05$. В окрестности расхождений на $p(\omega)$ видна соединяющая рассчитываемые точки тонкая линия. На крутом начальном участке $P(\omega)$ для $\eta = 0$ точки также соединены тонкой линией, продолжающейся за пределы определения функции БР



деления составляет $0,17 \pm 0,01$ в единицах масштаба по оси ω). Высота ступеньки на ω_{11} резко увеличивается при $\eta \rightarrow 0$, устремляясь к ∞ .

Контроль нормировки по площади играет принципиальную роль при построении свертки функции БР с уширяющей симметричной линией. Очевидно, что только для свертки появляется возможность нормировки их и по максимальной амплитуде.

Общее рассмотрение свертки распределения БР с гауссовой линией. Как

известно, если распределение и уширяющая функция нормированы к единичной площади, то площадь под их сверткой также равна единице. Напомним также, что само распределение плотности вероятности рассматривают иногда как его свертку с δ -функцией Дирака.

Вопросы, связанные с построением свертки, рассмотрим на примере распределения БР с $\eta = 1$ и гауссовой функцией (нормированной по площади и центрированной в точке ω')

$$G(\omega - \omega') = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\beta} \exp\left[-\frac{(\omega - \omega')^2}{2\beta^2}\right], \tag{4}$$

где β определяет ее ширину.

На рис. 2 показаны результаты вычислений, выполненных двумя способами. Пунктирной линией показаны свертки $f(\omega)$, полученные по обычной формуле

$$f(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\omega - \omega') p(\omega') d(\omega'). \tag{5}$$

При этом приходится обрезать функцию $p(\omega)$ (3) на некотором уровне (в данном случае он определен используемым при расчетах шагом $\Delta\omega$). Наличие же распределения $P(\omega)$ (1) позволяет осуществить строгий непротиворечивый расчет свертки, которую обозначим через $F(\omega)$ несмотря на то, что речь идет об одной и той же функции. При этом нужно использовать интеграл в форме Стильбеса

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\omega - \omega') dP(\omega'). \tag{6}$$

Такие свертки показаны сплошной линией. Как видно, наблюдается небольшая, но заметная разница, особенно при уменьшении β (а также при уменьшении η , см. рис. 1, а). Отметим, что отношение площадей для свертки, полученных разными способами, практически не зависит от

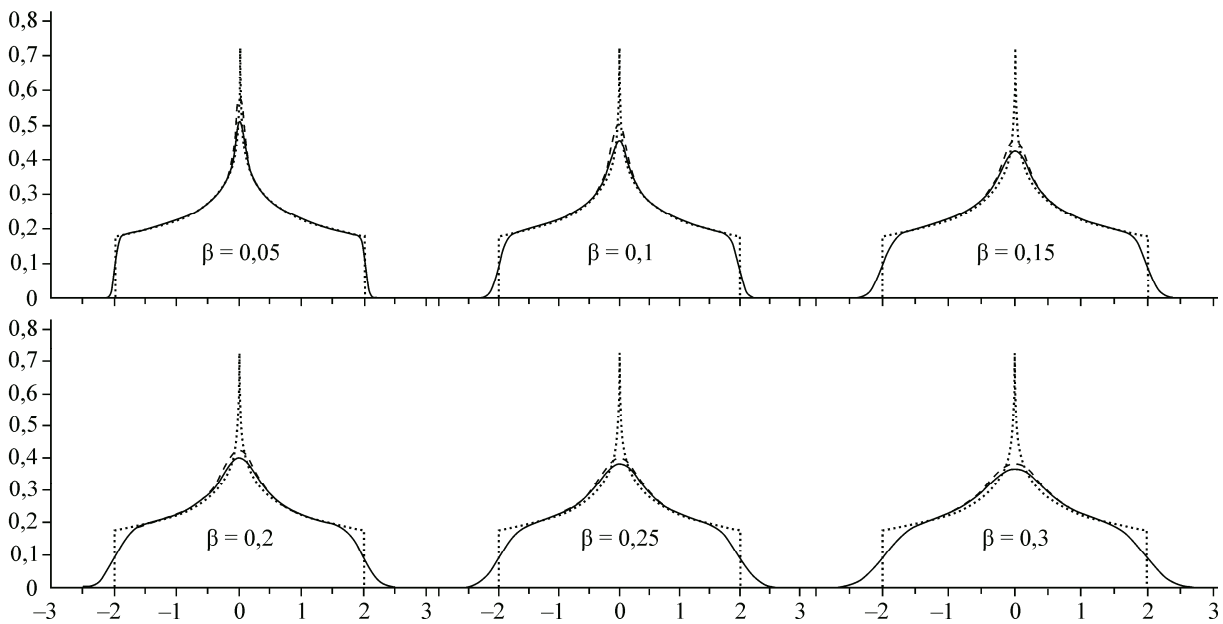


Рис. 2. Примеры свертки распределения БР ($\eta = 1$) с гауссовой линией, вычисленных по (1) и (3)

β (для $\eta = 1$ оно равно 1,12). Однако отношение максимальных амплитуд с уменьшением β прогрессивно растет для высокоразрешенных свертки, полученных по (5); это искажает результаты сопоставления экспериментальных и расчетных кривых именно там, где требования к точности особенно важны. Наличие функции $P(\omega)$ позволяет контролировать масштабы площади, "спрятанной в бесконечности", т.е. взять под контроль все вопросы, связанные с интегрированием $p(\omega)$.

Приведенные результаты объясняют, почему при η , превышающем $\approx 0,1$, традиционные вычисления свертки непосредственно по формуле БР приводили к хорошим результатам. Отметим также, что на краях распределения результаты расчетов по (5) и (6) совпадают. Как видно, нормированная по площади свертка пересекается с функцией БР практически по середине высоты порога (для $\eta = 1$ на 2 % выше середины). При β много меньшем длины пологого участка распределения до "области влияния расходимости" она совпадает с самим распределением. При $\eta < 1$ на более длинном пологом участке, примыкающем к низкой ступеньке, область совпадения увеличивается. Необходимо отметить, что на высокой ступеньке пересечение также происходит примерно на середине независимо от β и η , но только до $\eta \approx 0,1$; далее точки пересечения быстро расходятся до неконтролируемых величин при $\eta = 0$.

ЧАСТНЫЙ СЛУЧАЙ СВЕРТОК ДЛЯ АКСИАЛЬНО-СИММЕТРИЧНОГО ТЕНЗОРА

а) Лоренцева уширяющая линия. Известно аналитическое выражение свертки для распределения с $\eta = 0$ (когда используются общепринятые обозначения: $\omega_{11} = \omega_{22} = \omega_{\perp}$ и $\omega_{33} = \omega_{\parallel}$) с лоренцевой линией

$$L(\omega - \omega') = \frac{1}{\pi} \left[\frac{\delta}{\delta^2 + (\omega - \omega')^2} \right], \quad (7)$$

а именно [19]:

$$F = \frac{A}{ps} \left[a \left\{ \frac{\pi}{2} + \arctg \left(\frac{p^2 - s}{2bp} \right) \right\} + \frac{b}{2} \ln \left(\frac{p^2 + 2ap + s}{p^2 - 2ap + s} \right) \right]. \quad (8)$$

Для рассматриваемого нами случая с $\omega_{\perp} < \omega_{\parallel}$ в формулах (7) и (8) использованы следующие обозначения: δ — полуширина лоренцевой линии (10) на полувывоте; $p = (\omega_{\parallel} - \omega_{\perp})^{1/2}$,

Рис. 3. Примеры сверток распределения БР ($\eta = 0$) с лоренцевой линией (а), вычисленных по (8). На вставке — лоренцева линия, нормированная на единичную площадь (б)

$s = (Y^2 + \delta^2)^{1/2}$, $a = (1/2s - 1/2Y)^{1/2}$, $b = (1/2s + 1/2Y)^{1/2}$, где $Y = \omega - \omega_{\perp}$. Для $\omega_{\parallel} = +2$ (см. (2)) константа $p = \sqrt{3}$, а переменная $Y = \omega + 1$.

На рис. 3 приведены результаты расчетов по (8) для $\delta = 0,03$; 0,1 и 0,3. Как и в предыдущем рассмотрении, распределение для $\eta = 0$ строго нормировано к единичной площади. На вставке показаны для наглядности правые половины лоренцевой линии (7), также нормированной на единичную площадь. Следовательно (и это проверено независимым численным интегрированием), все три свертки имеют единичную площадь. Необходимо подчеркнуть, что численное интегрирование требует почти вдвое увеличить область интегрирования по сравнению с отображенной на рис. 3, что обусловлено слишком медленно спадающими крыльями лоренцевой линии.

Полученные результаты подтверждают сделанный выше вывод о пересечении порога практически посередине и о совпадении свертки с теоретическим распределением на достаточно протяженном пологом участке. Правда для слишком широкой лоренцевой линии ($\delta = 0,3$), т.е. для "плохо разрешенной" полосы поглощения ЯМР, свертка "отрывается" от теоретического распределения, но она проходит *ниже* его, но *не выше*, как это демонстрируется в монографиях по ЯМР твердого тела [4, 5].

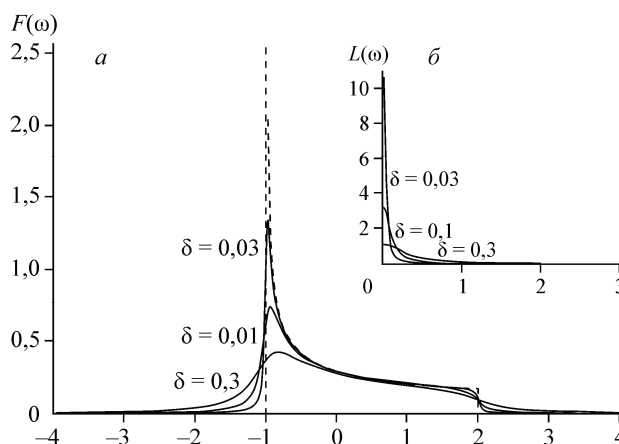
Представленные нами результаты демонстрируют каким образом нормированные по площади свертки согласуются с исходным теоретическим распределением БР: в окрестности $\omega = \omega_{\parallel}$ вычитаемые и добавляемые площади очевидно компенсируют друг друга; в окрестности же $\omega = \omega_{\perp}$ картина не столь наглядная, хоть и область максимального значения свертки полностью располагается внутри исходного распределения: выступающая за пределы распределения площадь компенсируется площадью узкой полоски, уходящей в бесконечность. Проявления характера наложения теоретического распределения на свертку с нормировкой по площади важны, в частности, и потому, что открывают перспективу корректного наложения распределения БР непосредственно на экспериментальную кривую. В последнем случае для экспериментального распределения нужно предварительно найти координаты ω_{\perp} и ω_{\parallel} , что также требует изучения особенностей наложений на примере сверток.

б) Гауссова уширяющая линия. В частном случае $\eta = 0$ формулы (3) и (1) вырождаются в формулы

$$p_{ax}(\omega) = 1/2[(\omega_{\parallel} - \omega_{\perp})(\omega - \omega_{\perp})]^{-1/2}, \quad (9)$$

$$P_{ax}(\omega) = [(\omega - \omega_{\perp})/(\omega_{\parallel} - \omega_{\perp})]^{1/2} \quad (10)$$

соответственно. На рис. 4 показаны свертки с гауссовой линией различной ширины для $\eta = 0$ (см. рис. 4, а) и $\eta = 0,01$ (см. рис. 4, б). Как видно, свертки с соответствующими значениями β практически не отличаются между собой, за исключением самых малых значений $\beta < 0,1$. В реальном эксперименте возникает проблема обнаружения малого отличия от идеально аксиальной симметрии тензора. Она усугубляется заметной неопределенностью в установлении точки ω_{\perp} на шкале частот (большей, чем неопределенность для ω_{\parallel}). Довольно неожиданный результат — это явно различное поведение сверток с лоренцевой и гауссовой линиями в районе максимума. Для сверток с гауссовой линией проявляется довольно широкая область влияния расходимости. В результате для больших значений β отрыв от пологого участка распреде-



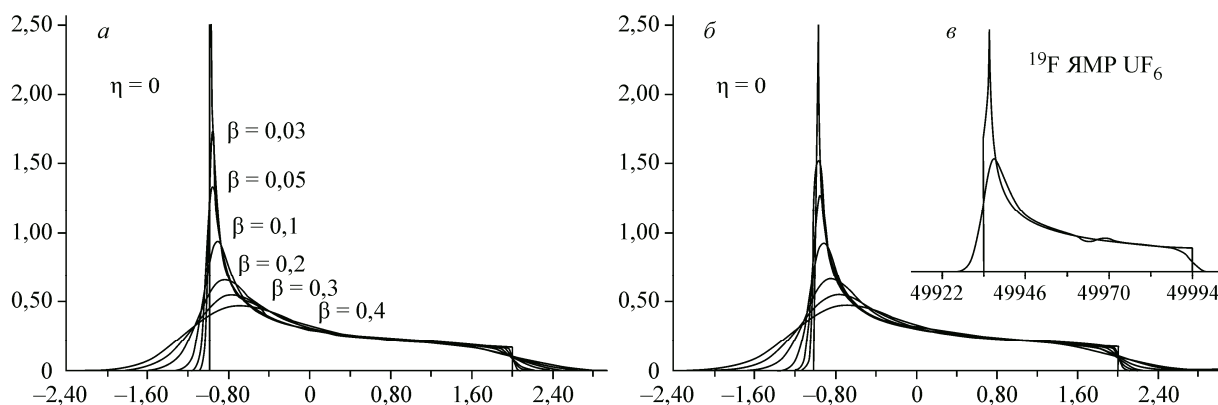


Рис. 4. Примеры сверток распределения БР с гауссовой линией: для $\eta = 0$ (а), и $\eta = 0,01$ (б).
На вставке (в) — иллюстративный пример анализа экспериментальной кривой

ления происходит не *вниз*, а *вверх*, в противоположность лоренцеву случаю и, казалось бы, в согласии с [4, 5]. Однако легко видеть, что характер отрыва существенно различен: если свертка "идет параллельно" положому участку распределения, то кривые совпадают.

Причиной обнаруженного различия между свертками с лоренцевой и гауссовой уширяющими линиями является узость центральной части лоренцевой линии по сравнению с гауссовой и обратное ее поведение на крыльях. Отсюда следует, что при увеличении набора уширяющих симметричных функций (например, за счет часто используемой функции, называемой "сверткой гаусса с прямоугольником" [4]), необходимо будет предварительно изучить характерные свойства сверток функций БР с новыми уширяющими функциями.

РЕЗУЛЬТАТЫ УТОЧНЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ТЕНЗОРА ХИМИЧЕСКОГО СДВИГА ЯДЕР ^{19}F В UF_6

В качестве примера приведем результаты проведенного уточнения измеренных в [7, 16] значений параметров анизотропии химического сдвига ядер ^{19}F в UF_6 , принимая во внимание то, неучтенное ранее обстоятельство, что для гексафторида урана отсутствуют априорные данные о строго аксиальной симметрии тензора [17, 18]. Поскольку, как следует из проведенного выше рассмотрения, к значению ω_{\parallel} вопросов не возникает, необходимо было уточнить ω_{\perp} и оценить предел возможного отличия параметра асимметрии η от нуля. Для каждого из нескольких вариантов выбора $\omega_{\perp} = 1/2(\omega_{22} - \omega_{11})$ были вычислены серии БР-распределений с площадью, равной площади под экспериментальной кривой. Относительная простота таких вычислений позволила быстро "накопить" семейство различных теоретических кривых, нормированных по площади с экспериментом. Анализ отобранного семейства привел к следующим уточнениям: $\Delta\sigma = (\omega_{\perp} - \omega_{\parallel}) = -1180 \pm 30$ м.д.; изотропное значение тензора химического сдвига $\langle\sigma\rangle = -730 \pm 20$ м.д.; параметр асимметрии $\eta < 0,02$. Таким образом, мы оценили максимально возможное отклонение тензора магнитного экранирования ядер фтора в молекулярном соединении UF_6 от аксиальной симметрии. Чтобы получить более точную оценку, необходимо регистрировать спектр ЯМР ^{19}F поликристаллического гексафторида урана в более сильном магнитном поле. Отметим, что остальные числовые характеристики тензора химического сдвига σ ядер ^{19}F в UF_6 , а именно: $\Delta\sigma = -1210 \pm 30$ м.д.; $\langle\sigma\rangle = -734 \pm 20$ м.д.; не изменились (остались в пределах объявленных в [7, 16] погрешностей).

На вставке (см. рис. 4, в) показан пример совпадения с экспериментом теоретической кривой из отмеченного семейства при предельно допустимом $\eta = 0,026$. Особенность в центральной части спектра, так называемый "кросс-сингулярный провал", не нарушает равенства площадей [16]. Для окончательного решения проблемы анализа полос поглощения ЯМР в поликристаллах крайне желательно осуществлять независимую их регистрацию методом непрерывного возбуждения спиновой системы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование λ -функции Хеймана, активно привлекаемой в последние годы к решению самых различных физических задач, позволило рассмотреть одну из проблем в ЯМР твердого тела, связанную с нормировкой по площади широко используемых распределений Бломбергена—Роуланда, содержащих особую точку, в которой значение функции распределения обращается в бесконечность. Несмотря на то, что рассмотрен только химический сдвиг, представленные результаты имеют общее значение: при анализе спектров поликристаллов изолированных протонных пар (в частности, молекул воды в кристаллах [20, 21]), т.е. везде, где анизотропия описывается тензорами второго ранга, а также и для тензора четвертого ранга для квадрупольных сдвигов и расщеплений [22]. Разумеется, использование λ -функции Хеймана для анализа формы полос поглощения ЯМР в поликристаллах не снимает с повестки дня проблему разработки все более совершенных вычислительных методик. Однако при создании таких методик предложенный подход несомненно может оказаться полезным.

Авторы благодарят академика РАН В.М. Бузника за постановку задачи и д.ф.-м.н. С.Г. Козлову за полезные критические замечания. О.В. Фалалеев, в полной мере испытавший счастье непосредственного общения со Святославом Петровичем Габудой, в частности и по рассмотренным в данной работе вопросам, навсегда сохранит к нему чувство глубочайшей признательности.

Данная работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, проект № НК 14-29-10178\15.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bloembergen N., Rowland T.J.* // *Acta Metallurgica*. – 1953. – **1**, N 3. – P. 731.
2. *Alderman D.W., Solum M.S., Grant D.M.* // *J. Chem. Phys.* – 1986. – **84**. – P. 3717.
3. *Sobry R., Rinne M.J.* // *J. Magn. Res.* – 1973. – **12**. – P. 152.
4. *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. – М.: изд-во ИЛ, 1963.
5. *Хеберлен У., Меринг М.* ЯМР высокого разрешения в твердых телах. – М.: Мир, 1980.
6. *Фалалеева Л.Г., Кухлевский О.П., Фалалеев О.В.* Теоретические спектры ЯМР поликристаллов. Препринт № 512 ф. – Красноярск: ИФ СО РАН, 1991.
7. *Зеер Э.П., Зобов В.Е., Фалалеев О.В.* Новые ("кросс-сингулярные") эффекты в твердых телах. – Новосибирск, Наука, 1991.
8. *Heuman C.* // *J. Math. & Phys.* – 1941. – **20**, N 2. – P. 127.
9. *Paxton F.* // *Rev. Sci. Instr.* – 1959. – **30**, N 4. – P. 254.
10. *Матвеевко С.Н.* // *ЖЭТФ*. – 1984. – **87**, № 5(11). – С. 1784.
11. *Nikitin S.I., Ostrovsky V.N.* // *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* – 1985. – **18**, N 22. – P. 4371.
12. *Спицин А.И.* // *ЖТФ*. – 1994. – **64**, № 11. – С. 105.
13. *Розенбаум В.М.* // *ЖЭТФ*. – 1997. – **111**, № 2. – С. 669.
14. *Drews T., Supel J., Hagenbach A., Seppelt K.* // *Inorg. Chem.* – 2006. – **45**, N 9. – P. 3782.
15. *Габуда С.П., Икорский В.Н., Козлова С.Г., Никитин П.С.* // *Письма в ЖЭТФ*. – 2001. – **73**, № 1. – С. 41.
16. *Зеер Э.П., Фалалеев О.В., Меньшиков В.В., Габуда С.П.* Симметрия молекулы UF₆ в кристалле по данным ЯМР ¹⁹F в магнитном поле 5 Т. Препринт № 204 ф. – Красноярск: ИФ СО РАН, 1982.
17. *Levy J.H., Taylor J.C., Wilson P.W.* // *J. Chem. Soc. (Dalton)*. – 1976. – N 3. – P. 219.
18. *Эварестов Р.А., Панин А.И., Бандура А.В.* // *Журн. общ. химии*. – 2008. – **78**, № 10. – С. 1585.
19. *Searl J.W., Smith R.C., Wyard S.J.* // *Proc. Phys. Soc.* – 1959. – **74**(4), N 478. – P. 491.
20. *Габуда С.П., Ржавин А.Ф.* Ядерный магнитный резонанс в кристаллогидратах и гидратированных белках. – Новосибирск: Наука, 1978.
21. *Сергеев Н.А., Фалалеев О.В., Габуда С.П.* // *ФТТ*. – 1969. – **11**. – С. 2248.
22. *Габуда С.П., Плетнев Р.Н., Федотов М.А.* Ядерный магнитный резонанс в неорганической химии. – М.: Наука, 1988.