

# Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 3 — 1968

УДК 538.113

Н. М. ИЕВСКАЯ, Р. М. УМАРХОДЖАЕВ

## К ИССЛЕДОВАНИЮ ФОРМЫ СИГНАЛОВ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА МЕТОДОМ АНАМОРФОЗ

В работе исследованы пределы применимости метода анаморфоз для анализа сигналов магнитного резонанса как одиночных так и двухкомпонентных, имеющих одинаковую резонансную частоту, но разную ширину. Оценено влияние не точного определения нулевой линии. Установлены условия для разделения двухкомпонентного сигнала на отдельные компоненты лоренцевой или гауссовой формы.

Изучение формы сигналов, наблюдаемых при магнитном резонансе, является одним из важнейших методов исследования свойств вещества. Вид формы резонансной линии (формы Лоренца или Гаусса) обусловлен типом взаимодействий парамагнитных частиц в исследуемом соединении, характером движения и плотностью парамагнитных центров [1, 2, 3, 4, 5].

Изучение методом магнитного резонанса неоднородных объектов, таких, как адсорбционные системы, полимеры, биологические объекты, в которых сигнал поглощения состоит из двух компонентов (широкого и узкого), имеющих одинаковую резонансную частоту, позволяет в ряде случаев определить процентное содержание и характеристики отдельных компонентов [6, 7, 8, 9].

В ряде работ [4, 10, 11, 12] для исследования формы сигналов магнитного резонанса используется метод анаморфоз, суть которого состоит в подборе координат, в которых анализируемая кривая является прямой линией.

Сигналы поглощения при магнитном резонансе для лоренцевой и гауссовой формы линии в общем виде равны

$$v_L = v_0 / (1 + cx^2), \quad v_G = v_0 e^{-ax^2}, \quad (1)$$

где  $x$  — отклонение частоты или поля от резонансного значения, параметры  $c$  и  $a$  характеризуют значения полуширины линии  $x_{L^{1/2}}$  и  $x_{G^{1/2}}$  на полувысоте ( $v_{L^{1/2}} = v_0/2$ , и  $v_{G^{1/2}} = v_0/2$ )

$$x_{L^{1/2}}^2 = \frac{1}{c}, \quad x_{G^{1/2}}^2 = \frac{\ln 2}{a}. \quad (2)$$

Половины линий в форме Лоренца и Гаусса представлены на рис. 1.

В координатах

$$x^2 \text{ и } v_0/v \text{ или } x^2 \text{ и } \lg v_0/v \quad (3)$$

соответственно лоренцева и гауссова формы линии имеют вид прямой линии (рис. 2). Строя соответствующие функции для экспериментальной кривой поглощения, можно определить, к какому типу принадлежат исследуемые сигналы.

Настоящая работа посвящена исследованию пределов применимости метода анаморфоз для анализа как одиночных, так и двухкомпонентных сигналов магнитного резонанса.

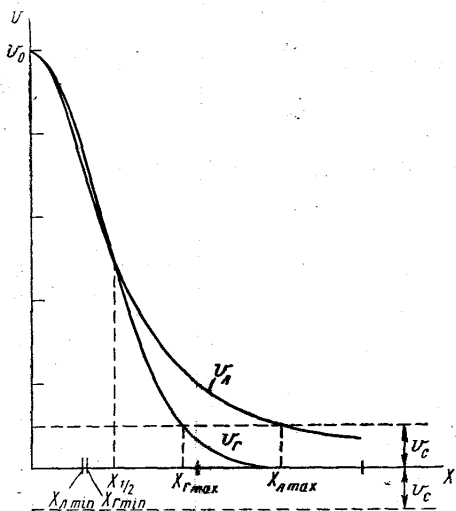


Рис. 1

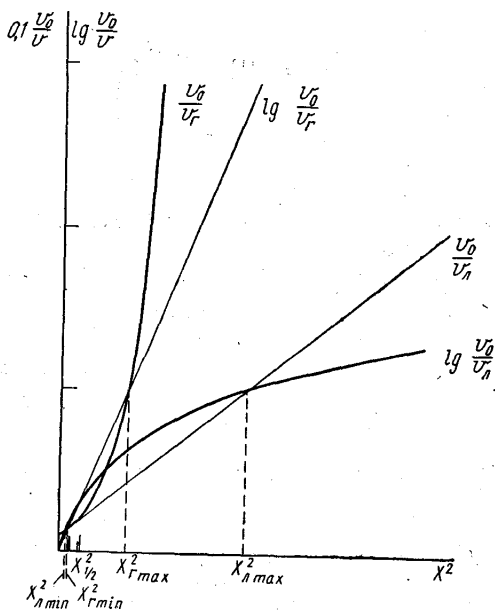


Рис. 2

### Анализ лоренцевой и гауссовой форм сигналов

Для кривых в форме Лоренца и Гаусса в случае, когда  $x_{L^{1/2}} = x_{G^{1/2}} = x_{1/2}$ , параметры  $c$  и  $a$  связаны соотношением

$$a = \ln 2c = 0,693c. \quad (4)$$

Были построены две серии расчетных кривых формы Лоренца и Гаусса с параметрами  $c_1=0,040$ ,  $a_1=0,0277$  и  $c_2=0,010$ ,  $a_2=0,00693$ .

Анализ этих кривых показал, что до значений  $v/v_0=0,4$ ,  $x=1,2$   $x_{1/2}$  с точностью до 10% как сами кривые, так и их анаморфозы совпадают, т. е. для строгой идентификации формы кривых необходимо анализировать неизвестные кривые до значений  $x > x_{1/2}$ .

Обычно при эксперименте точность измерения параметров кривых ( $v$  и  $x$ ) не превышает 3—10%. Оценка влияния ошибок измерения  $v$  и  $x$  на точность определения ширины линии ( $c$  и  $a$ ) [13] показывает, что для того чтобы относительная ошибка измерения  $c$  и  $a$  не превышала более чем в 3 раза относительных ошибок в измерении  $v$  и  $x$  в самой удаленной от начала координат точке, необходимо, чтобы кривая измерялась на участке не меньшем, чем от  $v/v_0=0,5$  до  $v/v_0=0,1$ . При измерении параметров линии на меньшем интервале изменения  $v/v_0$  ошибка в определении  $c$  и  $a$  возрастает.

Значения  $x_{\max}$ , соответствующие  $v/v_0 = 0,1$  можно найти из следующих соображений: в точке  $x_{\max}$ ,  $v_0/v = 10$ , а  $\lg v_0/v = 1$ , откуда

$$0,1 \frac{v_0}{v} = \lg \frac{v_0}{v}. \quad (5)$$

Уравнение (5) удовлетворяется при двух значениях  $x$ :

$$\begin{aligned} \text{для лоренцевой формы} \quad x_{\min} &= 0,64x_{1/2}, \\ &x_{\max} = 3x_{1/2} \\ \text{и для гауссовой формы} \quad x_{\min} &= 0,67x_{1/2}, \\ &x_{\max} = 1,82x_{1/2}. \end{aligned} \quad (6)$$

Значения  $x_{\min}$  и  $x_{\max}$  из (6) для лоренцевой и гауссовой форм отмечены на рис. 1 и 2.

Таким образом, при анализе кривых методом анаморфоз для строгой идентификации форм кривых измеряемые величины  $x$  должны находиться соответственно в интервале не меньшем, чем

$$\begin{aligned} \text{для лоренцевой формы} \quad x_{1/2} &- 3x_{1/2} \\ \text{и для гауссовой формы} \quad x_{1/2} &- 1,82x_{1/2}. \end{aligned} \quad (7)$$

При достаточной точности измерений параметров кривых можно, вычисляя  $v_0/v$  и  $\lg v_0/v$  в точках (6), определить тип исследуемой кривой, не прибегая к трудоемкому вычислению и геометрическому построению анаморфоз. Однако при этом необходимо, исходя из теории формы линий магнитного резонанса, иметь строгое обоснование того, что от значений  $x=0$  до соответствующих значений  $x_{\max}$  сигнал сохраняет одну и ту же форму [14].

Если анализируемая кривая является сложной кривой — суммой нескольких компонентов, соответствующих различным группам резонирующих ядерных или электронных спинов, то анализ линии значительно усложняется. В этом случае суммарные кривые  $v_{\Sigma}$ , построенные в координатах (3), представляют собой линию, различные участки которой иногда удается представить отрезками прямых.

Если резонансный сигнал состоит из двух линий Лоренца с одинаковой резонансной частотой, но разной шириной, то

$$v_{\Sigma} = v_{\Sigma 1} + v_{\Sigma 2} = \frac{v_0}{1 + c_1 x^2} + \frac{k v_0}{1 + c_2 x^2}, \quad (8)$$

где

$$k = v_{\Sigma 20}/v_{\Sigma 10}, \quad c_1 = 1/x_{11/2}^2, \quad c_2 = 1/x_{21/2}^2.$$

Как следует из (7), при анализе кривой в форме Лоренца измеряемые величины  $x$  должны находиться в интервале  $x_{1/2} - 3x_{1/2}$ . Для того чтобы при значениях  $x > x_{21/2}$  с точностью до  $n\%$  форма линии  $v_{\Sigma}$  определялась вторым компонентом  $v_{\Sigma 2}$ , необходимо, чтобы в точке  $x_{21/2}$  выполнялось соотношение  $v_{\Sigma 1} \leq \frac{n}{100} v_{\Sigma 2}$ . Количественные оценки выражения (8) показывают, что при выполнении условия

$$\frac{c_1}{c_2} \geq \frac{200}{nk} - 1, \quad \text{т. е. при } \frac{x_{21/2}}{x_{11/2}} \geq \sqrt{\frac{200}{nk} - 1} \quad (9)$$

с точностью до  $n^0/0$  для  $x > x_{2^{1/2}}$  получим

$$\frac{v_{лЭ0}}{v_{лЭ}} = \left(1 + \frac{1}{k}\right) (1 + c_2 x^2). \quad (10)$$

Экстраполируя выражение (10) как функцию  $x^2$  к значению  $x = 0$ , можно определить  $k$ , а по наклону прямой и  $c_2$ . Затем, вычитая из суммарной кривой  $v_{лЭ}$  значение  $v_{лЭ}$ , можно определить  $v_{л1}$  и затем найти  $c_1$ .

На рис. 3 даны граничные значения  $x_{2^{1/2}}/x_{1^{1/2}}$  в зависимости от  $k$  при  $n = 10^0/0$ . Поскольку  $c_1$  и  $c_2$  всегда положительны и, кроме того, принято, что второй компонент имеет большую ширину, чем первый, то  $c_1/c_2 > 1$  и из (9) следует, что при определенной точности необходимо выполнение условия  $k < \frac{200}{n}$ .

В случае, когда ширины отдельных компонентов отлича-

ются меньше, чем в  $\sqrt{\frac{200}{nk} - 1}$

раз, суммарная кривая близка к одиночной кривой Лоренца с измененными коэффициентами. Например, для  $x_{2^{1/2}} = 2x_{1^{1/2}}$ ,  $k = 1$  аналитически и графически можно показать, что

$$\frac{v_{лЭ0}}{v_{лЭ}} = 1 + 0,4c_1 x^2.$$

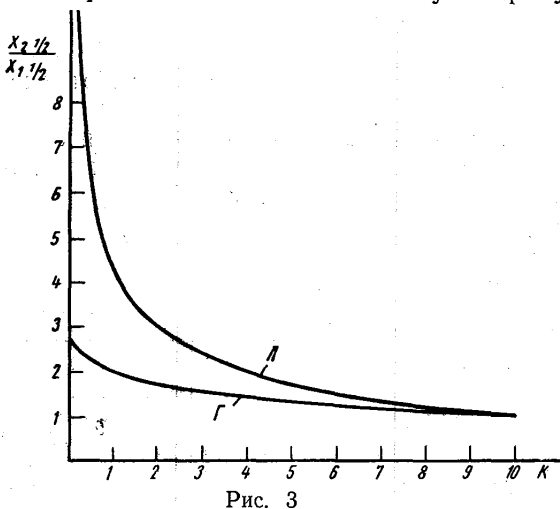


Рис. 3

Если резонансный сигнал состоит из двух линий Гаусса с одинаковой резонансной частотой, но разной шириной, то

$$v_{гЭ} = v_{г1} + v_{г2} = v_0 e^{-a_1 x^2} + kv_0 e^{-a_2 x^2},$$

где

$$k = \frac{v_{г20}}{v_{г10}}, \quad a_1 = \frac{\ln 2}{x_{1^{1/2}}^2}, \quad a_2 = \frac{\ln 2}{x_{2^{1/2}}^2}. \quad (11)$$

Согласно (7) для идентификации кривой в форме Гаусса измеряемые величины  $x$  должны лежать в интервале  $x_{1/2} - 1,82x_{1/2}$ . Для того чтобы при значении  $x > x_{2^{1/2}}$  с точностью до  $n^0/0$  форма линии  $v_{гЭ}$  определялась вторым компонентом  $v_{г2}$ , необходимо выполнение следующего неравенства в точке  $x_{2^{1/2}}$ :  $v_{г1} \ll \frac{n}{100} v_{г2}$ . Количественные оценки выражения (11) показывают, что при выполнении условия

$$\frac{a_1}{a_2} \gg \frac{\ln \frac{200}{nk}}{\ln 2}, \quad \text{т. е. при} \quad \frac{x_{2^{1/2}}}{x_{1^{1/2}}} \gg \sqrt{\frac{\ln \frac{200}{nk}}{\ln 2}} \quad (12)$$

с точностью до  $n^0/0$  для  $x > x_{2^{1/2}}$ ,

$$\ln \frac{v_{гЭ0}}{v_{гЭ}} = \ln \left(1 + \frac{1}{k}\right) + a_2 x^2. \quad (13)$$

Экстраполируя выражение (13) к значению  $x = 0$ , можно определить  $k$ , а по наклону прямой —  $a_2$ . Затем, зная  $v_{r\Sigma}$  и  $v_{r2}$ , можно определить  $v_r$  и параметр  $a_1$ .

Граничные значения  $x_{2^{1/2}}/x_{1^{1/2}}$  в зависимости от  $k$  при  $n=10\%$  даны на рис. 3. На величину  $k$  для гауссовых кривых, как следует из (12), при данной точности накладывається ограничение, такое же, как для лоренцевых кривых  $k < \frac{100}{n}$ .

Проведенное рассмотрение показывает, что при анализе двухкомпонентных сигналов необходимо выполнение условий (9) и (12) для достоверного разделения сложной кривой на отдельные компоненты.

Ошибка в определении формы линии может также возникнуть в случае, если при обработке экспериментальной кривой нулевая линия определена неверно, т. е. несколько смещена, что может произойти при недостаточном значении отношения сигнал/шум. При этом в измерения вносится систематическая ошибка и анаморфозы одиночных кривых в форме Лоренца или Гаусса в соответствующих координатах (3) искривляются, что может привести к неверным выводам о форме линии.

Построение анаморфоз показывает, что при смещении нулевой линии (см. рис. 1) вниз ( $v' = v + v_c$ ) кривую в форме Лоренца можно представить суммой или двух лоренцевых или двух гауссовых кривых, а кривую в форме Гаусса можно представить суммой двух гауссовых кривых, имеющих разную ширину и процентное содержание. В случае смещения нулевой линии вверх ( $v' = v - v_c$ ) кривую в форме Лоренца можно представить суммой двух гауссовых кривых, а кривая в форме Гаусса в координатах (3) переходит в линию с изломом, имеющую при больших  $x$  большую крутизну. Очевидно, такой формы не может быть, поскольку линии с большей шириной в координатах  $x^2$  должны иметь меньший наклон.

Для наглядности приведем пример искажения линии в форме Лоренца при смещении нулевой линии вверх. Кривую  $v'_n = \frac{50}{1 + 0,04x^2} - 5$  с точностью до  $10\%$  можно представить как  $v'_n = 18,2(e^{-0,083x^2} + 1,47e^{-0,0168x^2})$ , т. е. как сумму двух гауссовых линий.

Таким образом, не точно определенная нулевая линия также может привести к ложному заключению о многокомпонентном составе кривой.

Метод анаморфоз применяется и в случае, когда при эксперименте наблюдается не линия поглощения, а ее производная [4, 10, 12]. Тогда для кривых Лоренца и Гаусса вместо координат (2) используются соответственно координаты

$$x^2 \text{ и } \sqrt{\frac{x}{\frac{dv}{dx}}} \text{ или } x^2 \text{ и } \lg \frac{x}{\frac{dv}{dx}}. \quad (14)$$

Параметры кривых, полученные при анализе самой линии и ее производной, связаны определенными соотношениями [4]:

$$k = \frac{\left(\frac{dv}{dx}\right)_{2\max} x_{2\max}}{\left(\frac{dv}{dx}\right)_{1\max} x_{1\max}}, \quad x_{2^{1/2}} = \frac{x_{2\max}}{x_{1\max}}, \quad (15)$$

где  $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{\max}$  и  $x_{\max}$  — значения соответствующих параметров кривой в максимуме производной.

Анаморфозы, построенные для самих кривых Лоренца и Гаусса ( $v_L$  и  $v_G$ ) и для их производных  $\left(\frac{dv_L}{dx}$  и  $\frac{dv_G}{dx}\right)$ , отличаются лишь постоянными множителями, что для идентификации формы линии не является существенным. В связи с этим приведенный выше анализ и полученные условия (9) и (12) применимы к обоим типам линий.

Смещение нулевой линии и в случае кривой в форме производной также реально наблюдается в экспериментах. При этом при построении анаморфоз вносится систематическая ошибка того же порядка, как и при анализе самой линии, что в свою очередь вызывает аналогичные изменения анаморфоз.

Пример применения метода анаморфоз к расшифровке неразрешенной линии содержится в работе [12]. В этой работе произведено разложение линии на 3 компонента с амплитудами и ширинами:  $v_{01} = 100$ ,  $v_{02} = 37,5$ ,  $v_{03} = 22,5$  и  $x_{1/2} = 0,25$ ,  $x_{2/2} = 0,8$ ,  $x_{3/2} = 2,0$ .

Эту же кривую  $v$  можно разложить на 2 компонента  $v = v_{01} + v_{02}$  с амплитудами и ширинами  $v_{01} = 135$ ,  $v_{02} = 25$  и  $x_{1/2} = 0,275$ ,  $x_{2/2} = 1,87$ . Если не иметь заранее данных о количестве компонентов, то вопрос о разложении неразрешенной линии не может быть решен однозначно лишь на основании применения метода анаморфоз, как это сделано в [12].

Итак, анализ возможных ошибок, которые могут возникнуть при применении метода анаморфоз, показывает, что для расшифровки неразрешенных многокомпонентных кривых с неизвестным количеством компонентов, их формой, процентным содержанием и ширинами необходимо применять этот метод с большой осторожностью, поскольку выводы могут быть неоднозначными.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М., ИЛ, 1963.
2. Эндрю Э. Ядерный магнитный резонанс. М., ИЛ, 1957.
3. Pake G. E., Purcell E. M. Phys. Rev., 74, 1184, 1948.
4. Блюменфельд Л. А., Воеводский В. В., Семенов А. Г. Применение ЭПР в химии. Изд. Сиб. отд. АН СССР, 1962.
5. Kittel C., Abrahams E. Phys. Rev., 90, 238, 1953.
6. Попл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г. Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. М., ИЛ, 1962.
7. Nishioka J. Phys. Soc. of Japan, 15, 416, 1960.
8. Квливидзе В. И., Зарифьянц Ю. А., Киселев В. Ф. «Журн. физ. химии», 39, 461, 1965.
9. Слоним И. Я. «Успехи химии», 31, 609, 1962.
10. Тихомирова Н. Н., Воеводский В. В. «Оптика и спектроскопия», 7, 829, 1959.
11. Гринченко И. В., Лундин А. Г., Михайлов Г. М. «Тр. Сиб. технолог. ин-та», т. 24, 1959, стр. 30.
12. Квливидзе В. И. ДАН СССР, 157, 158, 1964.
13. Яковлев К. П. Математическая обработка результатов измерений. М., ГИТТЛ, 1953.
14. Александров И. В. Теория ядерного магнитного резонанса. М., «Наука», 1964.

Поступила в редакцию  
17.4 1967 г.

Кафедра  
общей физики для химиков