

Новые аспекты 2D корреляционной релаксометрии в ЯМР

Е. И. Ускова,^{*} М. М. Дорогиницкий,[†] В. Д. Скирда[‡]
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Институт физики, кафедра физики молекулярных систем
Россия, 420008, Казань, Кремлевская, д. 16а
(Статья поступила 10.09.2019; Подписана в печать 17.09.2019)

Рассматриваются различные аспекты метода двумерной (2D) ЯМР релаксометрии в части выделения и идентификации динамических фаз. Анализируются дисперсионные зависимости времен ядерной магнитной релаксации от времени корреляции τ_c и второго момента $\Delta\omega^2$. Время корреляции τ_c определяется по автокорреляционной функции гамильтониана взаимодействия спина с его окружением и характеризует интенсивность стохастического движения молекул. Второй момент $\Delta\omega^2$ интерпретируется в зависимости от предполагаемого механизма ядерной магнитной релаксации и содержит информацию о структуре исследуемой системы. Приводится новая методика вычисления совместного распределения времен корреляции τ_c и вторых моментов $\Delta\omega^2$. Для получения совместного распределения времен корреляции τ_c и вторых моментов $P_2(\tau_c, \Delta\omega^2)$ используется метод регуляризации Тихонова с внесением априорной информации о неотрицательности и 0-гладкости решения, а также о преимущественном механизме ядерной магнитной релаксации в исследуемой системе. Областью применения методики являются исследования медленных молекулярных движений, отвечающих условию отношения времени спин-решеточной релаксации T_1 к времени спин-спиновой релаксации T_2 : $T_1/T_2 > 1.125$. В отличие от известных методик расчета 2D-карт совместного распределения $P_2(T_1, T_2)$ предлагаемая методика построения 2D-карты совместного распределения $P_2(\tau_c, \Delta\omega^2)$ не зависит от основной характеристики ЯМР релаксометра — резонансной частоты ω_0 , что позволяет сравнивать данные, полученные различными приборами. Методика была использована для анализа характеристик сорбированной воды в глинистых горных породах — аргиллитах.

PACS: 82.56.Na, 82.56.Fk, 76.60.Es УДК: 537.9, 53.05

Ключевые слова: ЯМР, корреляционная релаксометрия, спектры времен корреляции, второй момент Ван-Флека, медленное молекулярное движение, аргиллит, сорбция.

ВВЕДЕНИЕ

Для анализа данных, полученных методами ЯМР в сложных, природных или биологических системах, используют понятие динамической фазы [1–3]. Динамическую фазу определяют как часть системы, в которой молекулы или их фрагменты имеют собственные механизмы движения во вращательных и трансляционных степенях свободы. В соответствии с этим определением динамическая фаза может быть охарактеризована извлекаемыми из ЯМР эксперимента параметрами: населенностью фазы P и присущими ей значениями спин-спиновой релаксации T_2 , спин-решеточной релаксации T_1 и коэффициентом самодиффузии D_s . Нужно отметить, что список характерных параметров динамической фазы может быть расширен за счет привлечения других экспериментальных методов, чувствительных к молекулярному движению.

Выделение в системе динамических фаз с различным типом молекулярной подвижности может быть связано с молекулярным составом системы или с разделением системы на термодинамические фазы. В слу-

чае, когда система имеет одну термодинамически равновесную фазу с различным молекулярным составом, образующим флуктуирующие структуры (ассоциаты, кластеры, клатраты), динамические фазы могут рассматриваться как временные состояния с различной молекулярной подвижностью, то есть, рассматриваться как локализация динамических фаз во времени. Такой же тип локализации динамических фаз используют для описания молекулярного движения в среде с препятствиями, как фазы со свободным и ограниченным движением. В случае термодинамического фазового расслоения системы или образования стационарных молекулярных структур допустима гипотеза о пространственной локализации динамических фаз, предполагающая наличие границы раздела между динамическими фазами.

При анализе данных ЯМР, когда выделение динамических фаз из экспериментальных данных проводится независимо для каждой измеряемой величины, возникает проблема соотношения отдельно выделенных динамических фаз между собой, что требует, как правило, дополнительных экспериментальных исследований. Решение задачи соотношения выделяемых из данных ЯМР экспериментов динамических фаз состоит в определении совместных распределений времен магнитной релаксации и коэффициентов самодиффузии. Данные такого анализа представляются в виде двухмерных (2D) поверхностных или контурных карт и реже — трехмерных (3D) графиков.

*E-mail: elen.uskova@mail.ru

†E-mail: m_dorogin@bk.ru

‡E-mail: kazanvs@mail.ru

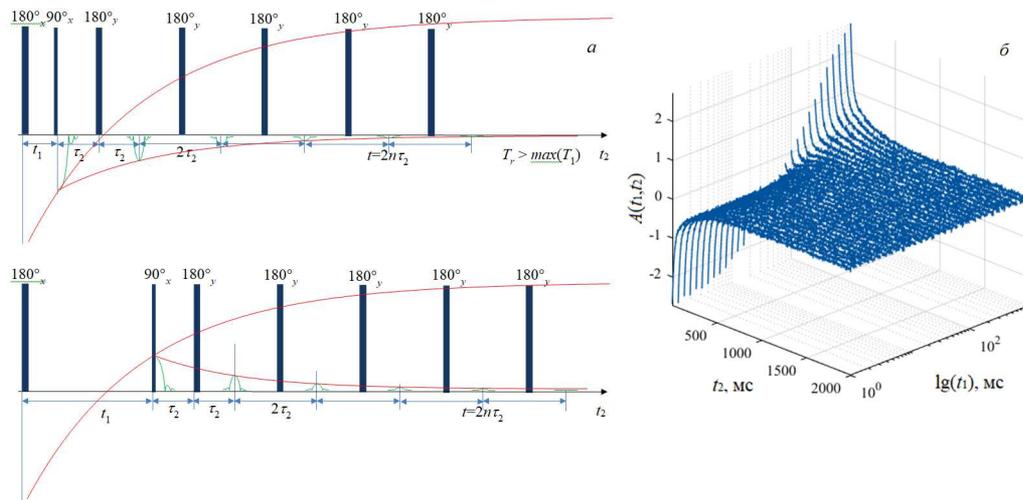


Рис. 1: а — импульсная ЯМР последовательность и б — симулированный двумерный массив амплитуд спиновых эхо $A(t_1, t_2)$

Идентификация и анализ характеристик динамических фаз актуален для сложных молекулярных систем. Одной из большого числа таких молекулярных систем является система из сорбированной воды на минералах глинисто-аргиллитовых пород. Интерес к исследованию этой системы обусловлен тем, что в процессе бурения в результате контакта водной составляющей буровых растворов с глинисто-аргиллитовыми породами происходят осыпи и обвалы стенок скважин. Получение информации на молекулярном уровне о физико-химических процессах взаимодействия молекул воды с аргиллитами представляет интерес для совершенствования состава буровых растворов и ингибиторных присадок.

1. КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ЯМР РЕЛАКСОМЕТРИЯ

В настоящее время для исследования сложных молекулярных систем широко применяется методика получения 2D-карт совместных распределений времен ядерной магнитной релаксации $P_2(T_1, T_2)$ [4, 5]. Массив двумерных данных по ядерной магнитной релаксации $A(t_1, t_2)$ получают с помощью радиочастотной ЯМР последовательности, объединяющей последовательность «инверсия–восстановление» и последовательность Карра–Парселла–Мейбума–Гилла [6]: $180 - t_1 - 90 - [\tau - 180 - \tau Aq]_n$ ($t_2 = 2n\tau$) (рис. 1,а).

В однофазных жидких системах с развитым молекулярным движением ядерная магнитная релаксация имеет экспоненциальный характер и характеризуется временем спин-решеточной релаксации T_1 и временем спин-спиновой релаксации T_2 . Регистрируемая амплитуда спиновых эхо в этом случае записывается как

$$A(t_1, t_2) = A_0 \exp\left(-\frac{t_2}{T_2}\right) \left[1 - 2 \exp\left(-\frac{t_1}{T_1}\right)\right]. \quad (1)$$

В общем случае, когда в системе наблюдается переход от жидкого к твердотельному состоянию, для описания спин-спиновой релаксации используется модель Андерсона–Вейса.

$$K(t_1, t_2; T_1, T_2) = A_0 \times \exp\left(-\int_0^t (t - \tau) G(t, \tau_s) d\tau\right) \left[1 - 2 \exp\left(-\frac{t_1}{T_1}\right)\right]. \quad (2)$$

Автокорреляционная функция локальных магнитных полей $G(\tau, \tau_s)$ описывает переход от гауссового вида спада поперечной ядерной намагниченности во внешних однородных полях, характерного для твердых тел, к экспоненциальному виду, характерному для жидкостей. В модели Андерсона-Вейса используются различные варианты автокорреляционной функции локальных магнитных полей $G(\tau, \tau_s)$, например: дельта-коррелированные локальные поля $G(\tau, \tau_s) = 2\Delta\omega^2\delta_+(\tau/\tau_s)$, приводящие к выражению (1) с соотношением $2\Delta\omega^2\tau_s = 1/T_2$; экспоненциальная функция $G(\tau, \tau_s) = 2\Delta\omega^2\tau_s \times \exp(-\tau/\tau_s)$ или «ступенчатая» функция $G(\tau, \tau_s) = 2\Delta\omega^2\tau_s \{1, \tau < \tau_s; 0, \tau \geq \tau_s\}$ [5].

В случае выявления конечного числа динамических фаз в исследуемой системе релаксационные данные представляются в виде суммы:

$$A(t_1, t_2) = A_0 \sum_c P_c \exp\left(-\frac{t_2}{T_{2c}}\right) \left[1 - 2 \exp\left(-\frac{t_1}{T_{1c}}\right)\right], \quad (3)$$

где P_c — относительные населенности динамических фаз. Например, на рис. 1,б приведен двумерный массив данных $A(t_1, t_2)$, симулированный для последовательности, показанной на рис. 1,а и состоящий из трех компонент с параметрами, указанными в табл. 1.

На массив симулированных данных был наложен белый шум с дисперсией гауссового распре-

Таблица I: Модель для симуляции релаксационных данных

Фаза, с	A_0	P_c	T_{1c} , мс	T_{2c} , мс	τ_c , нс*	$\Delta\omega$, 10^3 рад/с*
«А»	3.0	0.333	300	200	8.038	20.36
«В»		0.333	300	20	42.534	33.71
«С»		0.333	30	20	8.038	64.40

* — времена корреляции τ_c и вторые моменты $\Delta\omega$ вычислены в предположении модели Вангнесса–Блоха для ядерной магнитной релаксации в локальном флуктуирующем магнитном поле

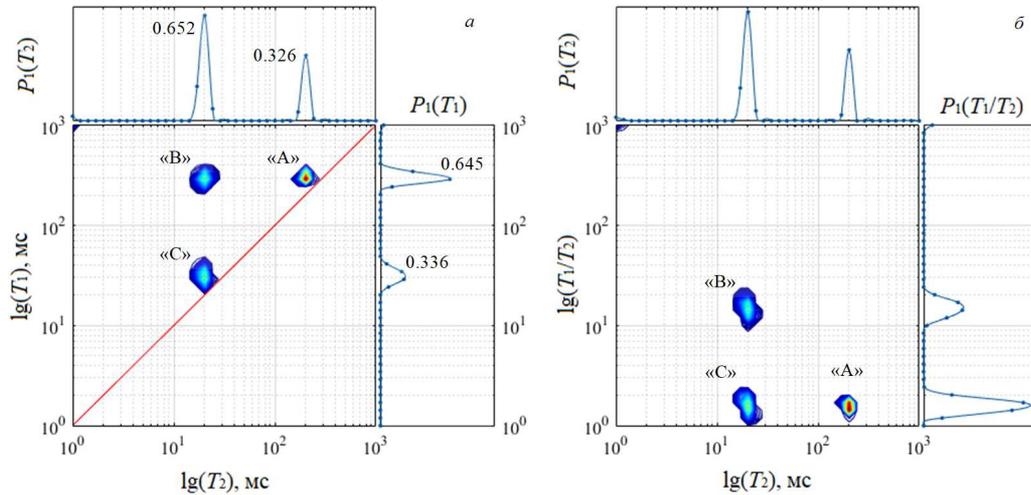


Рис. 2: 2D-карта распределений: а — $P_2(T_1, T_2)$, б — $P_2(T_1/T_2, T_2)$, полученных для симулированных данных в трехфазной модели, представленной на рис. 1,б

деления мгновенной амплитуды $\sigma = 0.04$, что соответствует мощностному отношению сигнал–шум $S/N = A_0/\sigma\sqrt{2} \approx 53$.

Для более общего случая можно ввести определение совместного распределения времен ядерной магнитной релаксации $P_2(T_1, T_2)$. Двумерные данные ядерной магнитной релаксации тогда могут быть выражены, как

$$A(t_1, t_2) = \int_0^\infty dT_1 \int_0^\infty dT_2 K(t_1, t_2; T_1, T_2) P_2(T_1, T_2), \tag{4}$$

где ядро преобразования $K(t_1, t_2; T_1, T_2)$ выбирается из формул (1) или (2), в соответствии с выбранной моделью Андерсона–Вейса.

1.1. Совместное распределение времен ядерной магнитной релаксации

Задача вычисления двумерного совместного распределения времен ядерной магнитной релаксации $P_2(T_1, T_2)$, связанного уравнением (4) с двумерным массивом релаксационных данных $A(t_1, t_2)$, сводится к решению уравнения Фредгольма 1-ого рода. Такая задача является некорректно поставленной по Адама-

ру, так как экспоненциальное ядро (1–2) плохо обусловлено. Для решения этой задачи применялся метод регуляризации Тихонова с внесением априорной информации о неотрицательности и 0-гладкости функции решения $P_2(T_1, T_2)$ (ограниченности искомой функции в пространстве Лебега L_2). При решении уравнения Тихонова использовался метод неявных итераций с учетом условия $T_1/T_2 \geq 1$, вытекающего из теории ядерной магнитной релаксации. Из симулированных релаксационных данных $A(t_1, t_2)$ от трехфазной системы (рис. 1,б) с использованием этого алгоритма получена 2D-карта корреляции времен ядерной магнитной релаксации $T_1 - T_2$ (рис. 2,а), которая представляет собой контурный график совместного распределения $P_2(T_1, T_2)$. Аналогично решается задача для построения 2D-карты совместного распределения $P_2(T_1/T_2, T_2)$ (рис. 2,б), в котором можно естественным образом учесть условие $T_1/T_2 \geq 1$ за счет выбора области определения искомой функции. На 2D-карте $P_2(T_1, T_2)$ (рис. 2,а) также приведены одномерные (1D) распределения (спектры) времени спин-спиновой релаксации $P_1(T_2)$ и времени спин-решеточной релаксации $P_1(T_1)$, которые получены интегрированием совместного распределения $P_2(T_1, T_2)$. Полученные распределения с достаточной точностью соответствуют

исходной трехфазной модели, заданной в табл. 1. Количественные оценки площадей под пиками также соответствуют относительным населенностям фаз в модели.

2D-карты (рис. 2,а,б) демонстрируют основное преимущество 2D корреляционной релаксометрии по отношению к раздельному анализу 1D спектров времен релаксации $P_1(T_1)$ и $P_1(T_2)$. При раздельном анализе 1D спектров времен релаксации выделяются только две динамические фазы, в то время как в модели было задано три динамические фазы. Для определения числа динамических фаз в исследуемой системе можно сравнить количественные оценки площадей под пиками для спектров $P_1(T_1)$ и $P_1(T_2)$ и решить систему линейных уравнений, то есть, провести совместный анализ 1D спектров времен релаксации. Однако, число возможных в системе динамических фаз может не совпадать с суммарным числом выделяемых пиков на спектрах $P_1(T_1)$ и $P_1(T_2)$, то есть, система уравнений может быть как не доопределена, так и переопределена. В рассматриваемом примере симулированных данных выделяются два пика на спектре $P_1(T_1)$ и два пика на спектре $P_1(T_2)$ (рис. 2,а,б), и для трехфазной системы получается переопределенная система уравнений:

$$\begin{cases} P_A = 0.326; \\ P_B + P_C = 0.652; \\ P_A + P_B = 0.645; \\ P_C = 0.336. \end{cases} \quad (5)$$

Систему (5) можно решить, используя метод симметризации Гаусса, однако решение будет неустойчивым к ошибкам правой части. Отметим, что в реальных системах, имеющих широкие спектры с перекрывающимися пиками, точная количественная оценка площадей под пиками становится проблематичной.

В отличие от анализа 1D спектров времен ядерной магнитной релаксации построение 2D-карты $P_2(T_1, T_2)$ непосредственно выявляет характерные пики для динамических фаз, что позволяет более корректно определить динамические фазы в исследуемой системе. Населенность фазы при этом вычисляется суммированием значений $P_2(T_1, T_2)$ в выделенном полигоне на 2D-карте.

1.2. Совместное распределение времен корреляции и вторых моментов

Гамильтониан H системы ядерных магнитных моментов (спинов) \mathbf{s} , помещенных во внешнее магнитное поле с индукцией \mathbf{B}_0 , представлен суммой гамильтониана взаимодействия системы спинов с внешним магнитным полем и гамильтониана H_S взаимодействия спина с внешним окружением (решеткой).

$$H = \gamma \hbar \sum_i s_i \cdot B_0 + H_S(t), \quad (6)$$

где γ — гиромагнитное отношение для резонансных ядер. В полуклассическом описании гамильтониана H_S предполагается, что его зависимость от времени t определяется стохастическими траекториями движения спинов. Стохастический процесс $H_S(t)$ характеризуется автокорреляционной функцией:

$$\psi(t) = \frac{\langle H_S(t) H_S(0) \rangle}{\langle H_S^2(0) \rangle}. \quad (7)$$

Время корреляции τ_c для гамильтониана стохастического взаимодействия спина с решеткой $H_S(t)$ определяется как интеграл от автокорреляционной функции (7).

$$\tau_c = \int_0^\infty \psi(t) dt, \quad (8)$$

Для описания изменения гамильтониана $H_S(t)$ принимается модель случайного процесса, порождающего экспоненциальную автокорреляционную функцию с характерным временем корреляции τ_c .

Простейшим механизмом ядерной магнитной релаксации является модель Вангснесса–Блоха для движения спина в случайном поле. Согласно этой модели времена ядерной магнитной релаксации определяются резонансной частотой $\omega_0 = \gamma B_0$, вторым центральным моментом случайного локального поля $\Delta\omega$ и временем корреляции случайного магнитного поля τ_c .

$$\begin{cases} \frac{1}{T_1} = 2\Delta\omega^2\tau_c \frac{1}{1+(\omega_0\tau_c)^2}; \\ \frac{1}{T_2} = \Delta\omega^2\tau_c \left[1 + \frac{1}{1+(\omega_0\tau_c)^2} \right]. \end{cases} \quad (9)$$

Модель Вангснесса–Блоха (9) описывает основные особенности поведения времен релаксации от величины внешнего магнитного поля B_0 , определяющего резонансную частоту. При резонансных частотах малых относительно характерной моды теплового движения $1/\tau_c$ времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации совпадают. Когда резонансные частоты выше значения $1/\tau_c$, время спин-решеточной релаксации увеличивается пропорционально ω_0^2 , в то время как время спин-спиновой релаксации не изменяется. В общем случае, для любых механизмов ядерной магнитной релаксации можно записать [7–10]:

$$\begin{cases} \frac{1}{T_1} = 2\Delta\omega^2\tau_c f_1(\omega_0\tau_c); \\ \frac{1}{T_2} = 2\Delta\omega^2\tau_c f_2(\omega_0\tau_c); \end{cases} \quad (10)$$

где второй момент $\Delta\omega^2$ и дисперсионные функции $f_1(\omega_0\tau_c)$ и $f_2(\omega_0\tau_c)$ зависят от конкретного релаксационного механизма, например, одного из указанных в табл. 2.

На рис. 3,а,б показаны зависимости времен спин-решеточной релаксации T_1 и спин-спиновой релаксации T_2 от ω_0 при фиксированном времени корреляции τ_c для различных механизмов ядерной магнитной релаксации, и на рис. 3,в г — зависимости от времени корреляции τ_c при фиксированной резонансной частоте ω_0 .

Таблица II: Механизмы ядерной магнитной релаксации

Механизм релаксации	Гамильтониан, второй момент, времена ядерной магнитной релаксации*
1. Модель Вангснесса–Блоха: флуктуации магнитного поля	$H_{WB} = \gamma \hbar I \cdot B, \Delta\omega^2 = \gamma^2 \langle B_\alpha^2 \rangle,$ $\frac{1}{T_1} = 2\Delta\omega^2 \tau_c \frac{1}{1+(\omega_0\tau_c)^2}, \frac{1}{T_2} = \Delta\omega^2 \tau_c \left[1 + \frac{1}{1+(\omega_0\tau_c)^2} \right];$
2. Уравнения Абрагама–Соломона: диполь–дипольное взаимодействие и квадрупольная релаксация	$H_{DD}(t) = \gamma^2 \hbar \sum_{ik} I_k \cdot \left[\frac{I_i}{r_{ik}^3} - 3 \frac{r_{ik}(I_i \cdot r_{ik})}{r_{ik}^5} \right], \Delta\omega^2 = \frac{3}{5} \mu_0^2 \hbar^2 \gamma_I^4 I(I+1) \frac{1}{b^6}$ <p>квадрупольная релаксация</p> $H_Q(t) = \frac{eQ}{4I(2I-1)} \sum_{ik} [u_{zz} (3I_{zk}^2 - I_k^2) - (u_{xx} - u_{yy}) (I_{x,k}^2 - I_{y,k}^2)],$ $\Delta\omega^2 = \frac{3\pi^2}{4} \frac{2I+3}{I^2(2I+1)} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \left(\frac{e^2 Q q}{h} \right)^2;$ $\frac{1}{T_1} = 2\Delta\omega^2 \tau_c \frac{1}{5} \left[\frac{1}{1+(\omega_0\tau_c)^2} + \frac{4}{1+(2\omega_0\tau_c)^2} \right],$ $\frac{1}{T_2} = \Delta\omega^2 \tau_c \frac{1}{5} \left[3 + \frac{5}{1+(\omega_0\tau_c)^2} + \frac{2}{1+(2\omega_0\tau_c)^2} \right];$
3. Теория Бломбергера–Парселла–Паунда: диполь–дипольное взаимодействие	$H_{DD}(t) = \gamma^2 \hbar \sum_{ik} I_k \cdot \left[\frac{I_i}{r_{ik}^3} - 3 \frac{r_{ik}(I_i \cdot r_{ik})}{r_{ik}^5} \right],$ $\Delta\omega^2 = \frac{3}{5} \mu_0^2 \hbar^2 \gamma_I^4 I(I+1) \left\langle \frac{1}{r_{ik}^6} \right\rangle,$ $\frac{1}{T_1} = 2\Delta\omega^2 \tau_c \frac{1}{3} \left[\frac{1}{1+(\omega_0\tau_c)^2} + \frac{2}{1+(2\omega_0\tau_c)^2} \right],$ $\frac{1}{T_2} = \Delta\omega^2 \tau_c \frac{1}{3} \left[\frac{1}{1+(\omega_0\tau_c)^2} + \frac{2}{1+(2\omega_0\tau_c)^2} \right] + \sqrt{\frac{2}{\pi}} \Delta\omega',$ $\Delta\omega'^2 = \frac{2}{\pi} \Delta\omega^2 \arctg(2\Delta\omega' \tau_c)$
4. Теория Кубо–Томиты: диполь–дипольное взаимодействие	$H_{DD}(t) = \gamma^2 \hbar \sum_{ik} I_k \cdot \left[\frac{I_i}{r_{ik}^3} - 3 \frac{r_{ik}(I_i \cdot r_{ik})}{r_{ik}^5} \right], \Delta\omega^2 = \frac{3}{5} \mu_0^2 \hbar^2 \gamma_I^4 I(I+1) \frac{1}{b^6},$ $\frac{1}{T_1} = 2\Delta\omega^2 \tau_c \frac{1}{5} \left[\frac{1}{1+(\omega_0\tau_c)^2} + \frac{4}{1+(2\omega_0\tau_c)^2} \right],$ $\frac{1}{T_2} = \Delta\omega^2 \tau_c \frac{1}{5} \left[\frac{5}{1+(\omega_0\tau_c)^2} + \frac{2}{1+(2\omega_0\tau_c)^2} \right] + \Delta\omega',$ $\frac{\pi}{4 \ln 2} \Delta\omega'^2 = \frac{3}{5} \Delta\omega^2 \arctg \left(\frac{\pi}{4 \ln 2} \Delta\omega' \tau_c \right)$
5. Теория Соломона–Бломбергера–Моргана: диполь–дипольное взаимодействие спинов разного сорта	$H_{DD}(t) = \gamma_I \gamma_S \hbar^2 \sum_{ik} I_i \cdot \left[\frac{S_k}{r_{ik}^3} - 3 \frac{r_{ik}(S_k \cdot r_{ik})}{r_{ik}^5} \right],$ $\gamma_S = g \frac{e}{2m_e} = g \frac{\beta}{\hbar}, \omega_0 = \gamma B_0, \omega_S = \gamma_S B_0 = \frac{\gamma_S}{\gamma} \omega_0,$ $\Delta\omega^2 = \frac{2}{3} \hbar^2 \mu_0^2 \gamma^2 \gamma_S^2 S(S+1) \frac{1}{b^6} \frac{C_I}{C_H} N_H,$ $\frac{1}{T_1} = 2\Delta\omega^2 \tau_c \frac{1}{10} \left[\frac{1}{1+((\omega_0-\omega_S)\tau_c)^2} + \frac{3}{1+(\omega_0\tau_c)^2} + \frac{6}{1+((\omega_0+\omega_S)\tau_c)^2} \right],$ $\frac{1}{T_2} = \Delta\omega^2 \tau_c \frac{1}{10} \left[4 + \frac{1}{1+((\omega_0-\omega_S)\tau_c)^2} + \frac{3}{1+(\omega_0\tau_c)^2} + \frac{6}{1+(\omega_S\tau_c)^2} + \frac{6}{1+((\omega_0+\omega_S)\tau_c)^2} \right];$
6. Теория Соломона–Бломбергера–Моргана: скалярное взаимодействие	$H_{SC}(t) = \sum_{ik} A I_i \cdot S_k, \gamma_S = g \frac{e}{2m_e} = g \frac{\beta}{\hbar},$ $\Delta\omega^2 = \frac{2}{3} \hbar^2 \mu_0^2 \gamma^2 \gamma_S^2 S(S+1) \frac{1}{b^6} \frac{C_I}{C_H} N_H,$ $\frac{1}{T_1} = 2\Delta\omega^2 \tau_c \frac{1}{1+((\omega_0-\omega_S)\tau_c)^2},$ $\frac{1}{T_2} = \Delta\omega^2 \tau_c \frac{2+((\omega_0-\omega_S)\tau_c)^2}{1+((\omega_0-\omega_S)\tau_c)^2};$
7. Теория МакКоннела–Хольма: анизотропия электронного экранирования	$H_{CS} = \gamma \hbar \sum_i I \cdot i \cdot \sigma_i, \Delta\omega^2 = \frac{1}{15} \omega_0^2 \left(\sigma_{zz} - \frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy}}{2} \right)^2$ $\frac{1}{T_1} = 2\Delta\omega^2 \tau_c \frac{1}{1+(\omega_0\tau_c)^2}, \frac{1}{T_2} = \Delta\omega^2 \tau_c \frac{1}{6} \left[8 + \frac{6}{1+(\omega_0\tau_c)^2} \right].$

* — полное определение вторых моментов $\Delta\omega^2$ для конкретного релаксационного механизма приведено в цитируемых источниках

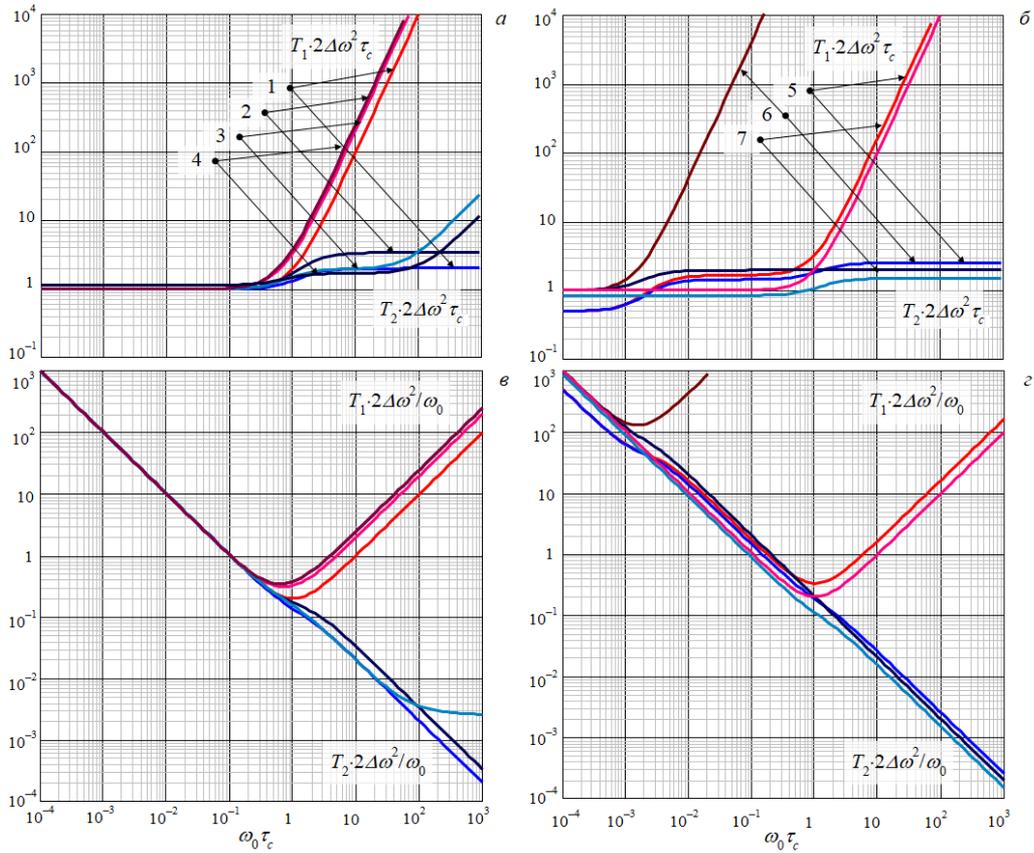


Рис. 3: Времена спин-решеточной T_1 и спин-спиновой T_2 релаксации для различных механизмов ядерной магнитной релаксации, приведённых в табл. 2: в зависимости от ω_0 при фиксированном времени корреляции τ_c (сверху); в зависимости от времени корреляции τ_c при фиксированной резонансной частоте ω_0 (снизу)

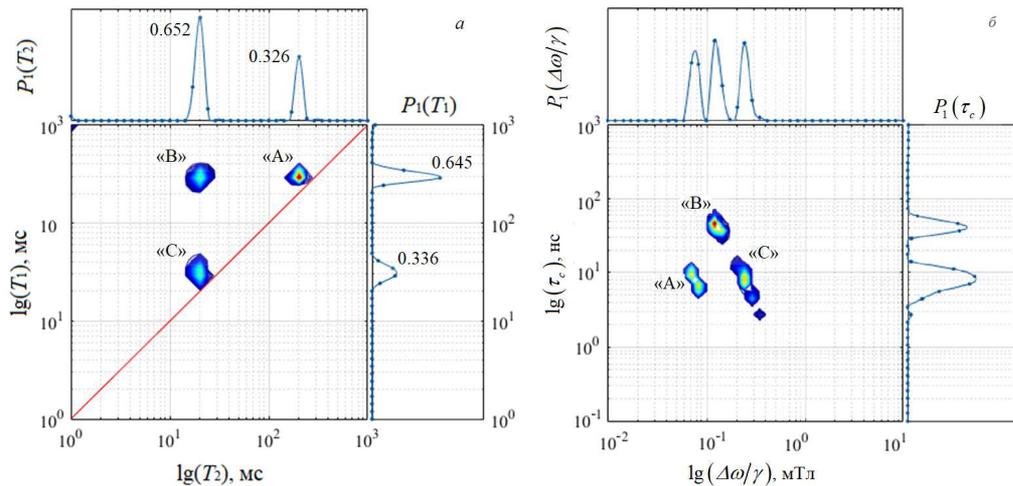


Рис. 4: Совместные распределения: а — $P_2(T_1, T_2)$ и б — $P_2(\tau_c, \Delta\omega^2)$, вычисленные для симулированных данных от трехфазной системы с параметрами, заданными в табл. 1

Рассмотрим ситуацию, когда априорно известен преимущественный механизм ядерной магнитной релаксации, то есть, в системе уравнений (10) за-

даны дисперсионные функции $f_1(\omega_0\tau_c)$ и $f_2(\omega_0\tau_c)$. Согласно рис.3, в, г в области коротких времен корреляции $\tau_c < 1/\omega_0$ дисперсионные функции

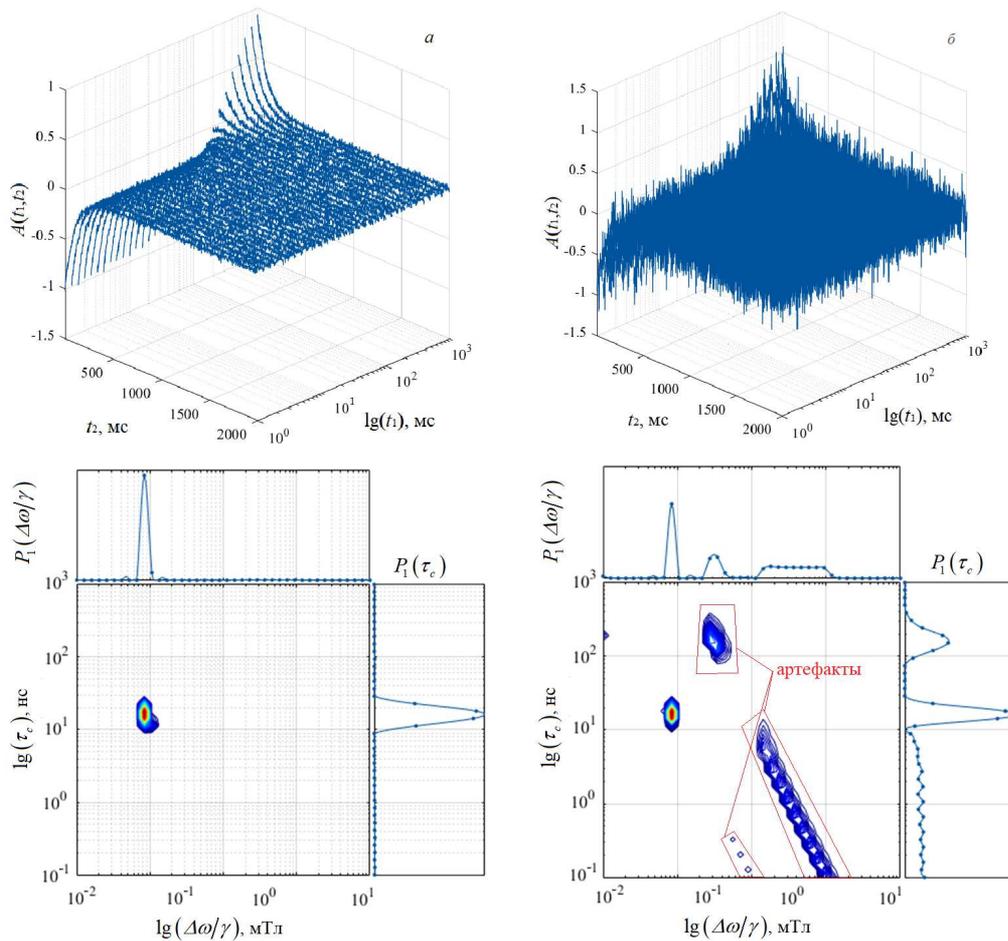


Рис. 5: Исходные релаксационные данные $A(t_1, t_2)$ (сверху) и совместные распределения $P_2(\tau_c, \Delta\omega^2)$ (снизу) для симулированных данных от однофазной системы с $T_1 = 300$ мс и $T_2 = 100$ мс, $\tau_c = 16.08$ нс и $\Delta\omega/\gamma = 0.0851$ мТл при отношении сигнал-шум: а – $S/N = 35$; б – $S/N = 4$

$f_1(\omega_0\tau_c) = f_2(\omega_0\tau_c) = 1$, и времена ядерной магнитной релаксации совпадают, $T_1 = T_2$. Система уравнений (10) вырождается, и вычислить значения времени корреляции τ_c и второго момента $\Delta\omega^2$ не представляется возможным без использования достаточной априорной информации об одной из этих величин. В области больших времен корреляции $\tau_c > 1/\omega_0$ дисперсионные функции и времена ядерной магнитной релаксации отличаются, $T_1/T_2 > 1$, что позволяет однозначно разрешить систему нелинейных уравнений (10) относительно величин τ_c и $\Delta\omega^2$.

Двумерные релаксационные данные $A(t_1, t_2)$ содержат информацию о совместном распределении времен ядерной магнитной релаксации $P_2(T_1, T_2)$. Для конкретного релаксационного механизма времена ядерной магнитной релаксации T_1 и T_2 могут быть функционально определены по времени корреляции τ_c и второму моменту $\Delta\omega^2$. Таким образом, при априорно известном механизме ядерной магнитной релаксации в релаксационных данных $A(t_1, t_2)$ содержится также информация о совместном распределении времен корреляции

и вторых моментов $P_2(\tau_c, \Delta\omega^2)$. В случае отсутствия в спаде поперечной ядерной намагниченности гауссовой «твердотельной» составляющей, двумерные релаксационные данные $A(t_1, t_2)$ можно представить в виде:

$$A(t_1, t_2) = \int_0^\infty d\tau_c \int_0^\infty d\Delta\omega^2 \exp\left(-\frac{t_2}{T_2(\tau_c, \Delta\omega^2)}\right) \times \left[1 - 2 \exp\left(-\frac{t_1}{T_1(\tau_c, \Delta\omega^2)}\right)\right] P_2(\tau_c, \Delta\omega^2). \quad (11)$$

Если «твердотельная» составляющая в спаде поперечной ядерной намагниченности присутствует, то для расчета совместного распределения $P_2(\tau_c, \Delta\omega^2)$ нужно воспользоваться выражением (2) для ядра интегрального преобразования с подходящим выбором автокорреляционной функции локальных магнитных полей $G(\tau, \tau_s)$.

Для вычисления совместного распределения $P_2(\tau_c, \Delta\omega^2)$ были использованы тот же метод и алгоритмы, которые применялись для расчета совместного распределения $P_2(T_1, T_2)$. Результаты вычисления

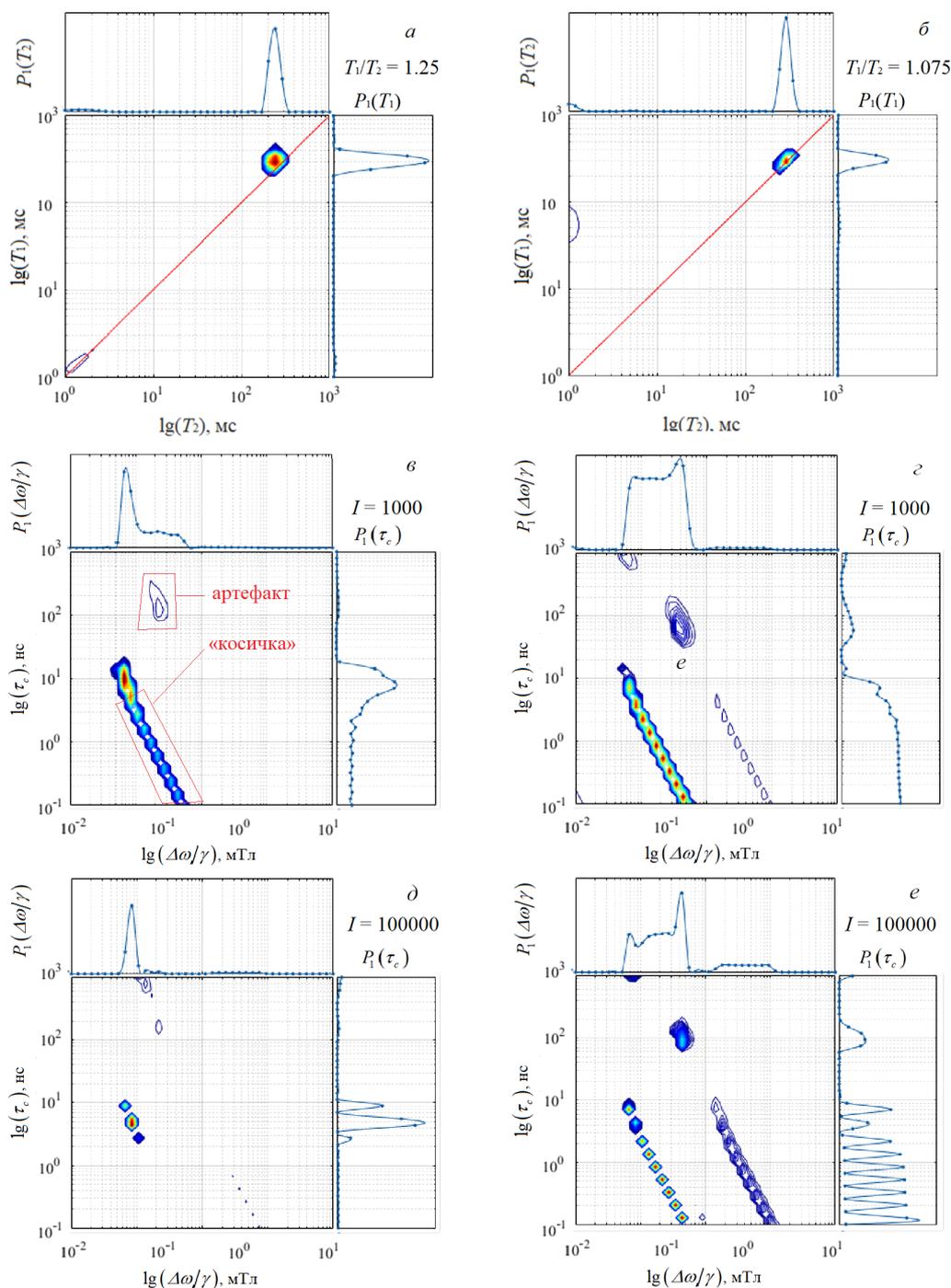


Рис. 6: Совместные распределения $P_2(T_1, T_2)$ (сверху) и $P_2(\tau_c, \Delta\omega^2)$ (ниже) для симулированных данных от однофазной системы с отношением времен ядерной магнитной релаксации: $T_1/T_2 = 1.25$ (слева); $\delta - T_1/T_2 = 1.075$ (справа). 2D-карты $P_2(\tau_c, \Delta\omega^2)$ получены при различном числе итераций I : (δ, ϵ) – $I = 1000$, (∂, e) – $I = 100000$

$P_2(T_1, T_2)$ и $P_2(\tau_c, \Delta\omega^2)$ (рис. 4,а,б) для симулированных данных от трехфазной системы соответствуют параметрам модели, заданным в таблице 1. При расчете 2D-карты $P_2(\tau_c, \Delta\omega^2)$ использовалась модель Вангснесса–Блоха (9) с параметром резонансной частоты $\omega_0 = 19.8$ МГц.

Основной диапазон используемых резонансных частот начинается от 500 кГц, характерных для низкочастотных приборов ядерного магнитного каротажа, до 800 МГц, достигаемых на сверхпроводящих магнитных системах в лабораторных приборах. Вычисление величин τ_c и $\Delta\omega^2$ из данных отличающихся времен ядерной

Таблица III: Минеральный состав аргиллита

Компонент	Содержание	Химическая формула
Кварц	60.65%	SiO ₂
Каолинит	15.21%	Al ₂ [Si ₂ O ₅](OH) ₄ .
Иллито-сметкитовая часть (монтмориллонит)	9.45%	(Na,Ca) _{0.33} (Al,Mg) ₂ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂ ·nH ₂ O
Иллит	4.98%	(K _{0.75} (H ₃ O) _{0.25})Al ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ ((H ₂ O) _{0.75} (OH) _{0.25}) ₂
Микроклин	4.53%	K[AlSi ₃ O ₈]
Альбит	2.49%	Na[AlSi ₃ O ₈]
Доломит	1.28%	CaMg(CO ₃) ₂
Сидерит	0.52%	FeCO ₃
Кальцит	0.49%	CaCO ₃
Анатаз	0.40%	TiO ₂

магнитной релаксации ($T_1 > T_2$) возможно в системах, где регистрируются динамические фазы с модой теплового движения в диапазоне от $\tau_c > 0.2$ нс для мощных лабораторных ЯМР-спектрометров, и от $\tau_c > 300$ нс — для приборов ядерного магнитного каротажа. Соответствующий динамический диапазон времен корреляции τ_c соответствует модам теплового движения в высоковязких или в сорбированных системах.

Методы регуляризации чувствительны к уровню погрешности входных данных. С уменьшением отношения сигнал-шум в 2D-картах совместных распределений $P_2(T_1, T_2)$ и $P_2(\tau_c, \Delta\omega^2)$ могут появляться артефактные пики, как показано на рис. 5, а, б. Анализ результатов расчетов показывает, что явное проявление артефактов на 2D-картах совместных распределений $P_2(T_1, T_2)$ и $P_2(\tau_c, \Delta\omega^2)$ (рис. 5, б) начинается с отношения $S/N < 10$.

Решение системы уравнений (10) в условиях, когда T_1 равно или близко по значению к T_2 , является неустойчивым. Ранее было показано, что в области малых времен корреляции вычисление распределения $P_2(\tau_c, \Delta\omega^2)$ будет давать неоднозначные результаты. Для динамических фаз, характеризуемых отношением времен ядерной магнитной релаксации в области $1.0 \leq T_1/T_2 < 1.125$, на 2D-карте распределения $P_2(\tau_c, \Delta\omega^2)$ появляются артефакты в виде «косички» из неразрешенных пиков (рис. 6).

Отметим, что на появление «косички» неразрешенных пиков влияет также соотношение сигнал-шум (рис. 5). Для соотношения времен ядерной магнитной релаксации $T_1/T_2 > 1.125$ можно улучшить разрешение за счет увеличения числа итераций в описанном алгоритме решения некорректной задачи (4) (рис. 6).

Разделить артефактные пики от неразрешенных пиков, связанных с близостью времён ядерной магнитной релаксации T_1 и T_2 , можно на основе совместного анализа 2D-карт распределений $P_2(T_1, T_2)$ и $P_2(\tau_c, \Delta\omega^2)$. Другим способом выявления артефактов в распределении $P_2(\tau_c, \Delta\omega^2)$, обусловленных только шумами в релаксационных данных, является сравнение 2D-карт,

полученных от нескольких выборок релаксационных данных. Изменение интенсивности и топологии пиков на 2D-карте в этом случае будет свидетельствовать о принадлежности пиков к артефактам.

2. ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ АРГИЛЛИТ-ВОДА

Областью применения метода вычисления совместного распределения времен корреляции и вторых моментов $P_2(\tau_c, \Delta\omega^2)$ по данным 2D корреляционной релаксометрии являются исследования медленных движений молекул в высоковязких или сорбирующих системах.

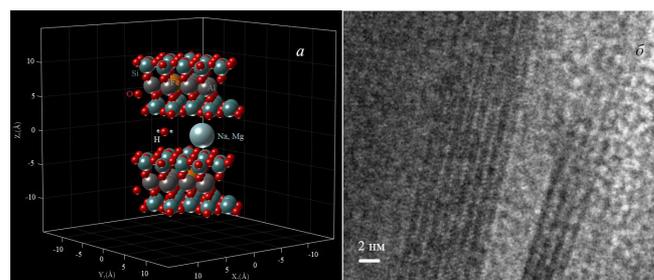


Рис. 7: а — кристаллическая структура монтмориллонита по модели Гофманна, Энделла и Вилма [13]; б — электронная микрофотография алюмосиликатных слоев [14]

В качестве приложения, рассмотренные в этой статье методы 2D корреляционной релаксометрии были использованы для исследования процессов сорбции водной компоненты в системе аргиллит-буровой раствор. По данным рентгеноструктурного анализа исследуемые образцы аргиллита имели минеральный состав, приведенный в табл. 3.

Из литературных данных известно, что сорбция воды происходит в иллито-сметкитовой компоненте аргиллита, что приводит к набуханию и потере механической устойчивости цементирующих глинистых связей между частицами кварца [11]. Основную часть

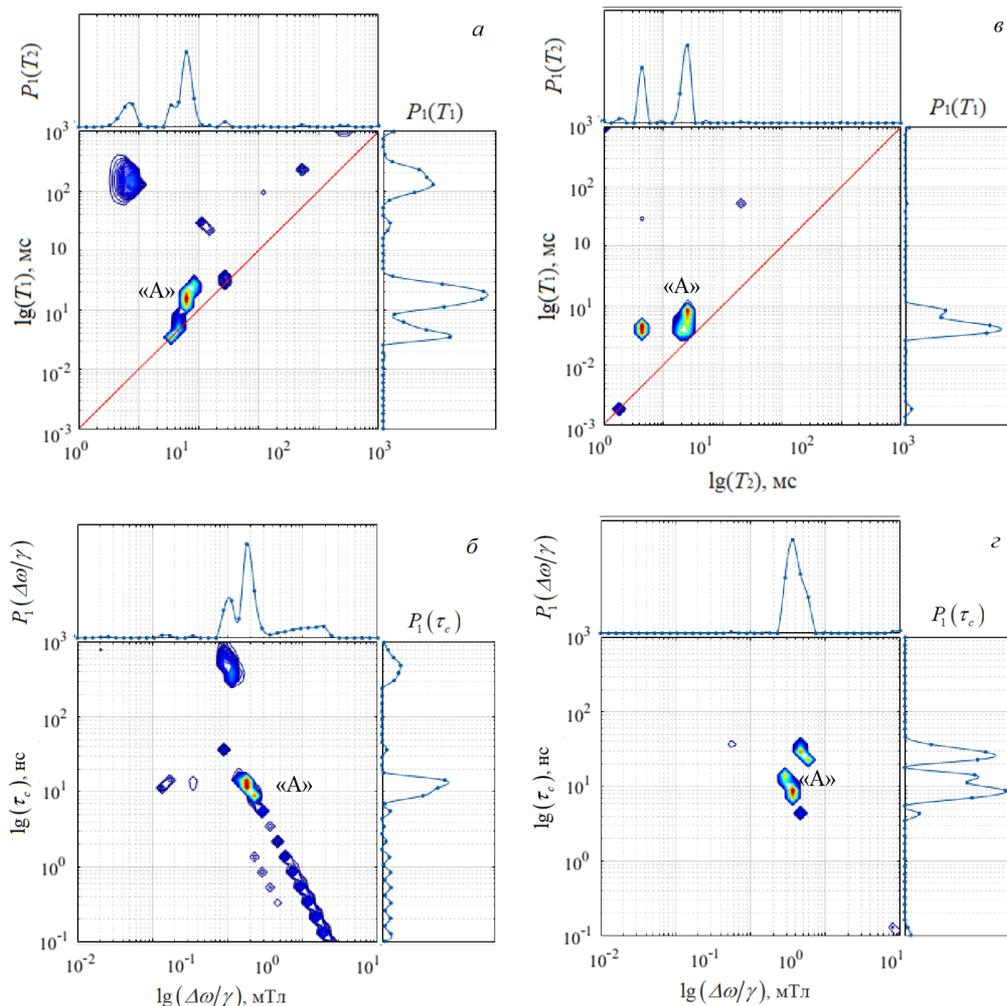


Рис. 8: 2D-карты распределений $P_2(T_1, T_2)$ и $P_2(\tau_c, \Delta\omega^2)$ для систем: (а,б) аргиллит-4 % вода; (в,г) монтмориллонит-4 % вода

илито-сметкитовой компоненты составляет монтмориллонит. Структура монтмориллонита представляет собой алюмосиликатные слои [12–15], связанные атомами щелочной и щелочно-земельной группы (рис. 7).

Алюминий в октаэдрической решетке алюмосиликатных слоев замещается атомами железа, образуя парамагнитные центры [15]. Литературные данные позволяют предположить, что преимущественным является механизм ядерной магнитной релаксации за счет диполь-дипольного взаимодействия с парамагнитными центрами. В пользу этого предположения говорят и малые величины времён ядерной магнитной релаксации [16].

Измерение данных 2D корреляционной релаксометрии выполнялись на ЯМР-релаксометре Хроматэк Протон-20М с резонансной частотой на ядрах ^1H $\omega_0 = 19.8$ МГц, для которого была разработана специальная программа импульсной последовательности (рис. 1,а). Сравнение 2D-карт совместных распределений $P_2(T_1, T_2)$ и $P_2(\tau_c, \Delta\omega^2)$ для системы аргиллит-4 % вода (рис. 8,а) и монтмориллонит-4 % вода

(рис. 8,б), показывает близкое положение основных пиков по времени корреляции $\tau_c \approx 10$ нс.

Отметим, что характерные времена корреляции движения молекул в сорбированном состоянии отражают интенсивность теплового движения и определяются температурой. В положении пиков относительно второго момента имеется незначительное расхождение, связанное, по-видимому, с различием в структуре магнитного окружения молекул воды. Вычисление второго момента по формуле Ван-Флека:

$$\left(\frac{\Delta\omega}{\gamma}\right)^2 = \mu_0^4 \left[\frac{3\mu_I^2}{4N} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j}^N \frac{(3 \cos^2 \vartheta_{ij} - 1)^2}{r_{ij}^6} + \frac{1}{3N} \sum_{i=1}^N \sum_k \mu_k^2 \frac{(3 \cos^2 \vartheta_{ik} - 1)^2}{r_{ik}^6} \right], \quad (12)$$

для атомов ^1H молекулы воды для структуры монтмориллонита (рис. 7,а) даёт значение 6.8 мГл, что находится в превосходном согласии с положением ос-

новного пика на 2D-карте для этой системы. Отличие полученного значения второго момента для системы аргиллит-4 % вода приблизительно равного 2 мТл может быть объяснено следующими причинами: во-первых, иллит-сметитовый компонент аргиллита отличается по содержанию железа от сравниваемого с ним монтмориллонита; во-вторых, динамика набухания иллит-сметитового компонента в воде может происходить более активно, чем для сравниваемого монтмориллонита, что приведет к увеличению расстояния между алюмосиликатными слоями и, как следствие, к уменьшению второго момента.

Вычисление распределения $P_2(\tau_c, \Delta\omega^2)$ проводилось с учетом выражений для дисперсионных функций времен релаксации, полученных в теории Соломона–Бломбергена–Моргана для релаксации на парамагнитных центрах и приведённых в таблице 1, при заданном g -факторе равным 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для реализации метода исследования были разработаны две программы: для вычисления, постро-

ения и анализа 2D-карт совместных распределений $P_2(T_1, T_2)$ и $P_2(\tau_c, \Delta\omega^2)$, для конструирования атомарных структур и вычисления вторых моментов Ван-Флека. Полученные результаты открывают путь к количественной оценке состояния молекул воды в процессе набухания в иллит-сметитовой компоненте аргиллита. Предварительные исследования с применением предложенного метода показали, что введение в исследуемую систему ингибирующих добавок изменяет положение пиков на 2D-карте распределения $P_2(\tau_c, \Delta\omega^2)$, что позволяет сделать оценку качества буровых растворов и сформулировать рекомендации по дальнейшему совершенствованию буровых растворов.

Авторы признательны доценту кафедры физики молекулярных систем Казанского (Приволжского) федерального университета А.В. Савинкову за предоставленную программу импульсной последовательности 2D корреляционной релаксометрии и оказанную поддержку этой работы. Авторы выражают благодарность ведущему инженеру ГК «Миррико» Исламнуру Хасановичу Фатхутдинову за инициацию исследований по набуханию аргиллитов при взаимодействии с буровыми растворами и предоставленные образцы горных пород.

-
- [1] Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф. // Изд-во КГУ. Казань. 1987.
- [2] Price W.S. // Cambridge University Press. Cambridge, 2009.
- [3] Скирда, В.Д., Севрюгин В.А., Маклаков А.И. // Химическая физика. 1983. **11**. С. 1499.
- [4] Song Y.-Q., Venkataramanan L., Hürlimann M.D., Flaum M., Frulla P., Straley C. // Journal of Magnetic Resonance. 2002. **154**. P. 261.
- [5] Gizatullin B., Savinkov A., Schipunov T., Melnikova D., Doroginitskii M.M., Skirda V.D. // Magnetic Resonance in Solids. 2018. **20**, I.1. P. 1.
- [6] Hürlimann M.D., Griffin D.D. // Journal of Magnetic Resonance. 2000. **143**(1). P. 120.
- [7] Chizhik V.I., Chernyshev Yu. S., Donets A. V., Frolov V., Kotolkin A., Shelyapina M. G. // Springer-Verlag. 2014.
- [8] McConnell J. // Cambridge University Press; digital edition, 2009.
- [9] Murali N., Krishnan V.V. // Concepts in Magnetic Resonance. 2003. **17A**(1). P. 86.
- [10] Korb J.-P. // New Journal of Physics. 2011. **13**, 035016 (<http://www.njp.org/>).
- [11] Кудряшов Б.Б., Яковлев А.М. // Недра. Москва, 1987.
- [12] Altaner S.P., Ylagan R.E. // Clays and Clay Minerals. 1997. **45**, N4. P. 517.
- [13] Эйриш М.В., Эйриш З.Н., Беззубов В.М., Евдокимова Н.В., Пермяков Е.Н. // М. Наука, 1980.
- [14] Gualtieri A.F., Ferrari S., Leoni M., Grathoff G., Hugo R., Shatnawi M., Paglia G., Billinge S. // Journal of Applied Crystallography. 2008. **41**. P. 402.
- [15] Белоусов П.Е., Бочарникова Ю.И., Боева Н.М. // Вестник РУДН, серия Инженерные исследования. 2015. **4**. С. 94.
- [16] Гиззатуллин Б.И., Архипов В.И., Сулейманова Е.А. // Георесурсы. 2011. **6** (42). С. 35.

New Aspects of 2D Correlation Relaxometry in NMR

E. I. Uskova^a, M. M. Dorogynitsky^b, V. D. Skirda^c

Kazan (Volga Region) Federal University, Institute of Physics, Department of Molecular Systems Physics
Kazan, 420008, Russia

E-mail: ^aelen.uskova@mail.ru, ^bm_dorogin@bk.ru, ^ckazanvs@mail.ru

Various aspects of the method of two-dimensional (2D) NMR relaxometry in terms of the isolation and identification of dynamic phases are considered. The dispersion dependences of the nuclear magnetic relaxation times on the correlation time τ_c and the second moment $\Delta\omega^2$ are analyzed. The correlation time τ_c is determined from the autocorrelation function of the Hamiltonian of the spin interaction with its environment and characterizes the intensity of the stochastic motion of molecules. The second moment $\Delta\omega^2$ is interpreted depending on the proposed mechanism of nuclear magnetic relaxation and contains information about

the structure of the system under study. A new method for calculating the joint distribution of correlation times τ_c and second moments $\Delta\omega^2$ is given. To obtain a joint distribution of the correlation times τ_c and the second moments of $P_2(\tau_c, \Delta\omega^2)$, Tikhonov regularization method is used with the introduction of a priori information about the non-negativity and 0-smoothness of the solution, as well as the preferential mechanism of nuclear magnetic relaxation in the system under study. The field of application of the technique is the study of slow molecular motions that meet the condition of the ratio of the spin-lattice relaxation time T_1 to the spin-spin relaxation time T_2 : $T_1/T_2 > 1.125$. In contrast to the well-known methods for calculating 2D maps of the joint distribution $P_2(T_1, T_2)$, the proposed method for constructing a 2D map of the joint distribution $P_2(\tau_c, \Delta\omega^2)$ does not depend on the main characteristic of the NMR relaxometer — the resonance frequency ω_0 , that allows us to compare data obtained by various devices. The technique was used to analyze the characteristics of sorbed water in clay rocks — argillite.

PACS: 82.56.Na, 82.56.Fk, 76.60.Es.

Keywords: NMR, correlation relaxometry, spectrum of correlation times, Van Vleck second moment, slow molecular motion, argillite, sorption.

Received 2019.

Сведения об авторах

1. Ускова Елена Игоревна — магистр кафедры физики молекулярных систем; e-mail: elen.uskova@mail.ru.
2. Дорогиницкий Михаил Михайлович — инженер; e-mail: m_dorogin@bk.ru.
3. Скирда Владимир Дмитриевич — доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой; e-mail: kazanvs@mail.ru.