

01;12

Использование случайных чисел при компьютерном моделировании сигналов магнитного резонанса

© С.Н. Полулях, А.В. Сапига

Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского,
95007 Симферополь, Украина
e-mail: roton@crimea.edu

(Поступило в Редакцию 25 февраля 2005 г.)

Проведен численный расчет спектров протонного магнитного резонанса молекул воды, диффундирующих по регулярным позициям в натролите. Получено хорошее соответствие экспериментальных и расчетных спектров в широком интервале температур, включая переходную область, в которой спектр магнитного резонанса является суперпозицией широкого неусредненного спектра и спектра, усредненного молекулярным движением. Для проведения расчетов использованы генераторы псевдослучайных марковских последовательностей. Численный анализ в частности, показал, что при бинарном марковском процессе время, в течение которого физическая величина остается неизменной, описывается случайной величиной с экспоненциальным распределением.

PACS: 76.20.+q, 02.70.-c

Введение

Среди методов компьютерного моделирования в физике можно выделить два хорошо развитых направления: методы молекулярной динамики и методы Монте-Карло [1]. Методы молекулярной динамики удобны в тех случаях, когда детально известны взаимодействия между всеми элементами моделируемой системы. Одним из важных достоинств этих методов является возможность поэтапно отследить развитие системы. Методы Монте-Карло, как правило, применяются для моделирования термодинамически равновесных состояний.

Особый интерес представляет моделирование релаксационных процессов — процессов перехода системы из неравновесного состояния в равновесное. Хорошим примером таких процессов является релаксация намагниченности в парамагнитной спиновой системе. В этом случае релаксационные процессы обусловлены флуктуациями локальных магнитных полей (резонансных частот) [2,3]. Флуктуации являются внешними относительно анализируемой системы и имеют термодинамический характер. В работе [3], например, для описания флуктуаций резонансных частот использованы лоренц-марковский, гаусс-марковский и другие случайные процессы.

В настоящей работе приводятся результаты компьютерного моделирования спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР) протонов молекул воды в натролите, движущихся по двум регулярным позициям кристаллической решетки [4]. Вначале моделируется затухание одноимпульсного отклика, обусловленное флуктуациями резонансных частот вследствие молекулярной диффузии. Спектр ЯМР восстанавливается при помощи фурье-преобразования расчетного отклика [5,6]. Предполагается, что флуктуации резонансных частот описываются бинарным марковским процессом и моделирование проводится на основе результатов анализа, приведенного в

приложении. Для согласования расчетных и экспериментальных спектров, в соответствии с [7,8], использовано лог-нормальное распределение времени корреляции, описывающего подвижность молекул воды в натролите.

Спектры ЯМР протонов воды в натролите

Эксперимент

Минерал натролит $\text{Na}_{16}[\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$, принадлежащий группе волокнистых цеолитов, имеет пространственную группу симметрии Fdd2 [9]. Алюмосиликатный каркас натролита состоит из цепочек тетраэдров AlO_4 и SiO_4 , между которыми находятся каналы, параллельные оси z . В каналах располагается зигзагообразная цепочка молекул воды и ионов натрия. По данным ЯМР широких линий установлено [4], что в натролите при температуре выше комнатной имеет место диффузия молекул воды по одним и тем же регулярным позициям вдоль каналов, параллельных оси z .

Особый интерес представляет температурная модификация спектров ЯМР при ориентации внешнего магнитного поля в xz плоскости кристалла под углом 45° к оси z . Экспериментальные спектры ЯМР приведены на рис. 1. Каждый из спектров нормирован на максимум своей амплитуды.

Из анализа структурного положения молекул воды в натролите [10,11] и анализа формы спектров ЯМР, экспериментально зарегистрированных в низкотемпературной области, получено, что при низких температурах спектр ЯМР состоит из двух дублетов. Однако в экспериментальных спектрах, приведенных на рис. 1, эти дублеты не разрешены вследствие уширения спектральных линий. Поэтому значения дублетных расщеплений $\Delta\nu_1 = 47.5 \text{ kHz}$ и $\Delta\nu_2 = -55.4 \text{ kHz}$ были рассчитаны из

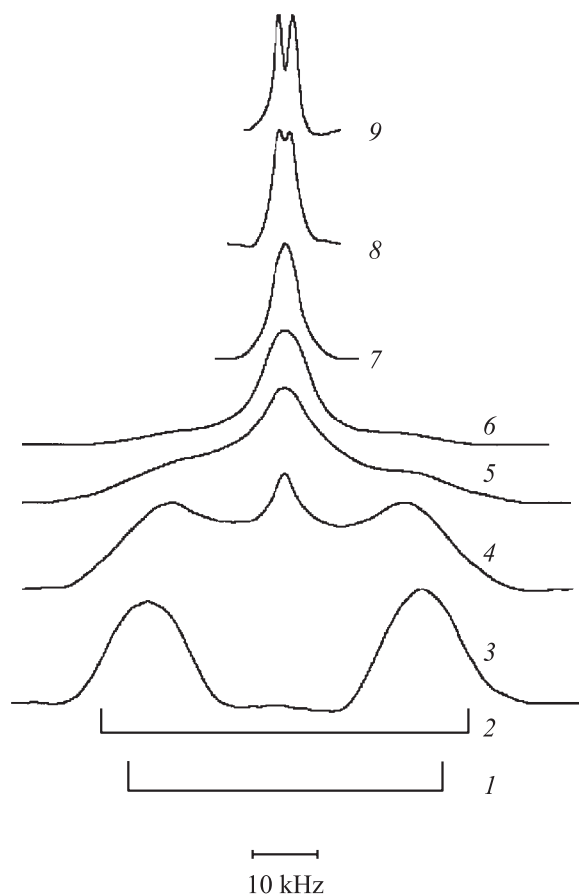


Рис. 1. Экспериментально зарегистрированные спектры ЯМР протонов воды в натролите при ориентации внешнего магнитного поля под углом 45° к оси z в xz плоскости кристалла. Кривые 1, 2 — частотное положение расчетных дублетов; $T = 3 - 293-393$; 4 — 450; 5 — 478; 6 — 496; 7 — 520; 8 — 543; 9 — 573 К.

нейтронографических данных (линии 1 и 2 соответственно на рис. 1) [10]. Этим объясняется некоторое различие между экспериментальным дублетным расщеплением и положением линий 1 и 2.

При температуре выше 450 К в спектре появляется дополнительная линия в центре. Дальнейший рост температуры приводит к росту интенсивности этой линии так, что при высоких температурах остается только центральная линия, которая затем расщепляется на две очень узкие линии с расщеплением $\Delta\nu = |\Delta\nu_2| - |\Delta\nu_1|$.

В области температур, где частота диффузии сравнима с дублетным расщеплением, наблюдается необычное поведение спектров, при котором одновременно сосуществуют неусредненные в результате диффузии дублеты и центральная линия, которая соответствует усредненному спектру. При диффузии между двумя неэквивалентными позициями фактически происходит обмен частотами, который должен приводить к такой температурной зависимости спектров ЯМР [5,6], при которой отсутствует суперпозиция широкого неусред-

ненного спектра и спектра, усредненного молекулярным движением.

Для объяснения этой особенности в работе [7] было предложено считать, что случайный процесс движения молекул воды в натролите нельзя описать одним временем корреляции. Для характеристики времени корреляции в работах [7,12] предложено использовать лог-нормальное распределение, обусловленное гауссовым распределением энергий активации. При этом рост температуры приводит к росту среднего значения времени корреляции, которое в целом подчиняется закону Аррениуса.

Основным взаимодействием, определяющим спектр ЯМР протонов в натролите, является диполь-дипольное взаимодействие протонов, принадлежащих одной молекуле воды

$$H = \frac{\pi\mu_0\gamma^2\hbar^2}{r^3}(1 - 3\cos^2\theta) \left(I_{z1}I_{z2} - \frac{(I_{+1}I_{-2} + I_{-1}I_{+2})}{4} \right), \quad (1)$$

где $I_{z,\pm i}$ — компоненты оператора спина i -го протона, r — межпротонное расстояние, γ — гиромагнитное отношение, θ — угол между направлением внешнего магнитного поля и $p-p$ вектором.

Особенность внутренней подвижности в натролите состоит в том, что диффузия молекул воды происходит по регулярным позициям решетки, характеризующимся фиксированными значениями углов θ [4]. Например, для упомянутого выше случая ориентации кристалла относительно внешнего поля угол θ принимает только два значения. Пренебрегая временем прыжка, получаем следующую модель подвижности. В течение некоторого времени τ , соответствующего времени жизни в регулярной позиции решетки, гамильтониан (1) остается неизменным, затем он скачкообразно изменяет свое значение. Изменение гамильтониана обусловлено изменением угла θ , принимающего различные значения для различных позиций в решетке, с ростом температуры уменьшается время τ .

Для не зависящего от времени гамильтониана (1), используя формализм матрицы плотности [8], получим уравнения для расчета ядерной намагниченности в момент времени t_j по ее значению в момент времени t_{j-1}

$$\begin{aligned} m_x(t_j) &= m_x(t_{j-1}) \cos(\pi\Delta\nu_j\tau_j) - m_1(t_{j-1}) \sin(\pi\Delta\nu_j\tau_j), \\ m_1(t_j) &= m_1(t_{j-1}) \cos(\pi\Delta\nu_j\tau_j) + m_x(t_{j-1}) \sin(\pi\Delta\nu_j\tau_j), \end{aligned} \quad (2)$$

где $\Delta\nu_j$ — величина дублетного расщепления, $\tau_j = t_j - t_{j-1}$, $m_y = 0$, m_1 — вспомогательная переменная, $m_1(0) = 0$.

Компьютерная модель

Расчет спектра будем проводить в два этапа: сначала рассчитаем спад свободной индукции (ССИ) после мощного резонансного 90° -го импульса, а затем получим спектр ЯМР как фурье-образ от расчетного спада свободной индукции.

Для расчета ССИ задаем временной интервал T_{\max} , на котором выделяем N моментов времени $T_k = kT_{\max}/N$. В моменты времени T_k рассчитываем ядерную намагниченность. Будем полагать, что диффузия молекул воды по регулярным позициям натролита описывается марковским процессом (см. Приложение). Учитывая, что существенное влияние на динамику ядерной намагниченности оказывает только величина дублетного расщепления, принимающая одно из двух возможных значений, его будем рассматривать как бинарный марковский процесс.

При расчете ССИ необходимо обеспечить усреднение по N_r различным реализациям случайного процесса. При фиксированных среднем значении и дисперсии времени корреляции расчет проводится в следующем порядке.

- 1) Для каждого момента времени T_k начальное значение ядерной намагниченности полагаем равным нулю ($M_{xk} = 0$), число реализаций случайного процесса полагаем равным нулю.
- 2) Начальный момент времени полагаем равным нулю ($t_j = 0$), число реализаций случайного процесса увеличиваем на 1.
- 3) Задаем начальные значения намагниченности для реализации случайного процесса: $m_x = 1$, $m_y = m_1 = 0$.
- 4) Выбираем расщепление $\Delta\nu$ как случайную величину с бинарным распределением.
- 5) Определяем время корреляции как случайную величину с лог-нормальным распределением.
- 6) При помощи генератора случайных чисел с экспоненциальным распределением находим интервал τ_j , в течение которого дублетное расщепление остается неизменным.
- 7) В соответствии с (2) рассчитываем значения намагниченности m_{xk} , m_{1k} в моменты времени T_k , попавшие во временной интервал от t_j до t_{j+1} . При этом τ_j в (2) есть $\tau_j = T_k - t_j$. Полагаем $M_{xk} = M_{xk} + m_{xk}$.
- 8) Используя (2), рассчитываем значения намагниченности в момент времени t_{j+1} .
- 9) Полагаем $t_j = t_{j+1}$ и рассчитанное значение намагниченности используем в качестве нового начального значения.
- 10) Если $t_j < T_{\max}$, возвращаемся к шагу 6.
- 11) Если число реализаций случайного процесса меньше заданного значения N_r , возвращаемся к шагу 2.
- 12) Полагаем $M_{xk} = M_{xk}/N_r$.

Здесь шаги 2–10 обеспечивают расчет намагниченности при одной реализации случайного процесса.

Расчетные спектры приведены на рис. 2. Каждый из них нормирован на максимум своей амплитуды. При проведении расчетов полагалось: дипольные расщепления $\Delta\nu_1 = 47.5$ kHz и $\Delta\nu_2 = -55.4$ kHz; дисперсия лог-нормального распределения времени корреляции $\sigma_\tau = 1.5$ ms; количество моментов времени, в которые вычислялась намагниченность $N = 2048$; количество реализаций случайного процесса $N_r = 1.5 \cdot 10^5$. Зависимости, приведенные на рис. 2, различаются средним значением времени корреляции τ_c , уменьшение которого эквивалентно росту температуры.

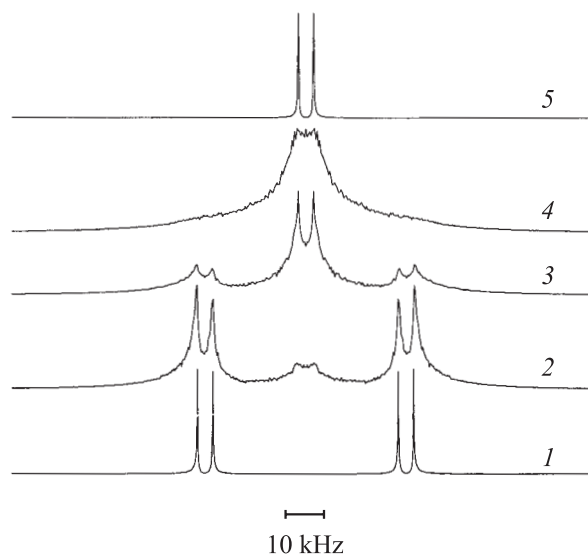


Рис. 2. Расчетные спектры ЯМР при различных значениях среднего времени корреляции τ_c . При определении температуры предполагалось выполнение закона Аррениуса для энергии активации $E_a = 73$ kJ/mol и $\tau_0 = 10^{-13}$ s [18]. τ_c = кривая 1 — 0.1 ms (424 K); 2 — 0.01 ms (477 K); 3 — 0.004 ms (502 K); 4 — 0.0025 ms (515 K); 5 — 0.0001 ms (635 K).

Основное различие расчетных и экспериментальных спектров обусловлено тем, что в модели не учитываются механизмы уширения линии, обусловленные межмолекулярным и другими взаимодействиями. Это, в частности, приводит к тому, что при большом времени корреляции (низкие температуры) разрешение расчетных спектров таково, что четко видна дублетная структура центральной линии.

Как следует из данных, приведенных на рис. 2, лог-нормальное распределение времени корреляции действительно позволяет объяснить экспериментально наблюдаемые особенности спектров ЯМР в натролите. При этом особенность, состоящая в сосуществовании уширенной и суженной спектральных линий, обусловлена тем, что обмен частотами при диффузии происходит при наличии лог-нормального распределения времени корреляции, и дипольное расщепление для двух различных позиций молекулы воды имеет противоположные знаки. При ориентации кристалла в магнитном поле, когда дипольные расщепления в натролите имеют одинаковые знаки как в экспериментальных, так и в расчетных спектрах, эта особенность отсутствует, что в данном случае обусловлено фактической эквивалентностью позиций молекул воды.

Заключение

На примере компьютерного моделирования спектров ЯМР протонов подвижной воды в натролите продемонстрировано применение случайных чисел с заданными распределениями и марковских последовательностей случайных чисел. Результаты компьютерного

моделирования позволяют объяснить экспериментально наблюдаемые особенности спектров ЯМР в широком интервале температур, включая переходную область, в которой время корреляции порядка обратной ширины спектральной линии.

Приложение

Генераторы псевдослучайных чисел

При компьютерном моделировании физических процессов широко используются методы, основанные на применении псевдослучайных чисел. Во многих случаях оказывается достаточным использовать некоррелированные последовательности с заданным распределением, в которых каждое новое значение не зависит от предыдущего. Более того, отсутствие корреляции является критерием качества генератора псевдослучайных чисел [1,13].

Наиболее простой генератор псевдослучайных чисел должен обеспечивать равномерное распределение в заданном интервале, на его основе можно построить генераторы псевдослучайных чисел с более сложными распределениями, например с гауссовым, используя выражение [14]

$$r_G = x_0 + \alpha\sigma(-2\ln(\beta)/\beta)^{1/2}, \quad (\text{П } 1)$$

$$\alpha = 2r_1 - 1, \quad \beta = \alpha^2 + (2r_2 - 1)^2, \quad \beta < 1. \quad (\text{П } 2)$$

Здесь x_0 — среднее значение, σ — дисперсия гауссова распределения; r_1 и r_2 — случайные числа с равномерным распределением в диапазоне от 0 до 1; r_G — псевдослучайное число с гауссовым распределением. Выражение (П 2) означает, что генерацию чисел r_1 и r_2 с последующим вычислением α и β следует проводить до тех пор, пока не выполнится условие $\beta < 1$.

Аналогично, случайное число r_L с лоренцевым распределением может быть получено из выражения

$$r_L = x_0 + (2\sigma(1 - r_1)/r_1)(2r_2 - 1), \quad r_1 > 0. \quad (\text{П } 3)$$

Также представляют интерес экспоненциальное и лог-нормальное распределения, для моделирования которых могут быть использованы следующие выражения:

$$r_E = -2r_c \ln(r_1), \quad r_1 > 0; \quad (\text{П } 4)$$

$$r_{LN} = \exp(\ln(x_0) + \alpha\sigma(-2\ln(\beta)/\beta)); \quad (\text{П } 5)$$

$$\alpha = 2r_1 - 1, \quad \beta = \alpha^2 + (2r_2 - 1)^2, \quad \beta < 1. \quad (\text{П } 6)$$

Бинарный случайный процесс характеризуется тем, что случайная величина r_b может равновероятно принимать значения либо x_1 , либо x_2 . Генерация псевдослучайных чисел с бинарным распределением также основана на использовании случайных чисел с равномерным распределением [1]: если $r_1 > 0.5$, то полагаем $r_b = x_1$, иначе $r_b = x_2$.

Марковские процессы

При описании случайных величин, ответственных за переход системы в равновесное состояние, как правило, используются коррелированные марковские случайные процессы, в которых будущее зависит от настоящего и не зависит от прошлого [15]. Важным параметром такого процесса является время корреляции τ_c [15]. Для описания марковских случайных процессов используется условная вероятность $P(x'|x, \Delta t)$, показывающая вероятность того, что случайная величина x принимает значение x' в момент времени $t' = t + \Delta t$, если в момент времени t значение этой величины было равно x . Среди марковских процессов можно выделить гаусс-марковский, лоренц-марковский и бинарный марковский процессы, которые и определяют явный вид $P(x'|x, \Delta t)$.

Гаусс-марковский процесс

Условная вероятность для гаусс-марковского процесса задается выражением [3]

$$P(x'|x, \Delta t) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}\sqrt{1 - \exp(-2\Delta t/\tau_c)}} \times \exp\left(-\frac{(x' - x\exp(-\Delta t/\tau_c))^2}{2\sigma^2(1 - \exp(-2\Delta t/\tau_c))}\right). \quad (\text{П } 7)$$

Несложно видеть, что при $\Delta t \rightarrow \infty$ выражение (П 7) переходит в распределение Гаусса. Это означает, что в любой фиксированный момент времени распределение случайной величины x определяется распределением Гаусса. При конечном значении Δt выражение (П 7) можно рассматривать как распределение Гаусса, в котором среднее значение x_0 и дисперсия σ зависят от x и Δt

$$x_0 = x \exp(-\Delta t/\tau_c); \quad (\text{П } 8)$$

$$\sigma = \sigma\sqrt{1 - \exp(-2\Delta t/\tau_c)}. \quad (\text{П } 9)$$

Процедура генерации последовательности псевдослучайных чисел, описывающих гаусс-марковский процесс, представляется следующей. Вначале задается начальное значение как случайная величина с гауссовым распределением (П 1), (П 2). При заданном Δt вычисляются новые среднее значение (П 8) и дисперсия (П 9), которые используются в выражениях (П 1), (П 2) для генерации нового случайного числа.

Лоренц-марковский процесс

Для лоренц-марковского процесса условная вероятность имеет вид [3]:

$$P(x'|x, \Delta t) = \frac{\sigma(1 - \exp(-\Delta t/\tau_c))}{\pi((x' - x\exp(-\Delta t/\tau_c))^2 + \sigma^2(1 - \exp(-\Delta t/\tau_c))^2)}. \quad (\text{П } 10)$$

При $\Delta t \rightarrow \infty$ выражение (П 10) представляет собой распределение Лоренца. При конечном значении Δt выражение (П 10) является распределением Лоренца с параметрами

$$x_0 = x \exp(-\Delta t/\tau_c); \quad (\text{П 11})$$

$$\sigma = \sigma (1 - \exp(-\Delta t/\tau_c)). \quad (\text{П 12})$$

Генерация последовательности псевдослучайных чисел подобна случаю гаусс-марковского процесса с тем отличием, что для генерации псевдослучайного числа используется (П 3).

Бинарный марковский процесс

Для бинарного марковского процесса, в котором случайная величина x принимает значения $\pm x_0$, имеем [3]

$$P(x|x_0, \Delta t) = \frac{\delta(x - x_0)}{2} (1 + \exp(-\Delta t/\tau_c)) + \frac{\delta(x + x_0)}{2} (1 - \exp(-\Delta t/\tau_c));$$

$$P(x|-x_0, \Delta t) = \frac{\delta(x + x_0)}{2} (1 + \exp(-\Delta t/\tau_c)) + \frac{\delta(x - x_0)}{2} (1 - \exp(-\Delta t/\tau_c)). \quad (\text{П 13})$$

Анализ выражений (П 13) показывает, что случайная величина x остается неизменной в течение времени Δt с вероятностью

$$P = \frac{1 + \exp(-\Delta t/\tau_c)}{2}. \quad (\text{П 14})$$

При генерации последовательности псевдослучайных чисел с бинарным распределением начальное значение вычисляется путем генерации псевдослучайного числа с бинарным распределением. При заданном Δt вычисляется вероятность (П 14). Далее генерируется псевдослучайное число r_1 с равномерным распределением. Если выполняется условие $r_1 < P$, то значение случайной величины x остается неизменным. В противном случае x изменяет свое значение.

Численный анализ марковских процессов

Корреляционная функция

Важным параметром случайного процесса является корреляционная функция [15]

$$K(t, t') = \lim_{N_r \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{N_r} \sum_{k=1}^{N_r} \left((x_k(t) - \langle x(t) \rangle) (x_k(t') - \langle x(t') \rangle) \right) \right). \quad (\text{П 15})$$

Здесь $\langle x(t) \rangle$ среднее по всем реализациям случайного процесса значение x в момент времени t . Численный

анализ корреляционной функции (П 15) проводился следующим образом. При заданных значениях x_0 , σ и τ_c генерировалось конечное число N_r случайных последовательностей. Среднее значение случайной величины в момент времени t рассчитывалось как

$$\langle x(t) \rangle = \frac{1}{N_r} \sum_{k=1}^{N_r} x_k(t). \quad (\text{П 16})$$

Затем, в соответствии с (П 15), рассчитывалась корреляционная функция при конечном значении N_r . Временной интервал $\Delta t = t' - t$ между соседними точками выбирался из условия $\Delta t \leq 0.1\tau_c$, число последовательностей — из условия $\Delta t N_m \geq 10\tau_c$. В результате проведенных расчетов для всех рассмотренных выше случайных процессов получено, что корреляционная функция не зависит от выбора момента времени t и хорошо, с точностью не менее 0.1%, аппроксимируется экспонентой. В частности, для гаусс-марковского процесса аппроксимирующая функция имеет вид

$$K(\Delta t) = \sigma^2 \exp\left(-\frac{|\Delta t|}{\tau_c}\right). \quad (\text{П 17})$$

Время жизни

В рассмотренном выше случае генерации последовательности случайных чисел осуществлялась в фиксированные моменты времени, заданные дискретным шагом Δt . С другой стороны, удобно задавать время жизни, в течение которого случайная величина остается неизменной. Анализ времени жизни случайной величины в случае бинарного марковского процесса проводился численно. Для этого генерировалось N_r случайных последовательностей в моменты, заданные дискретным шагом $\Delta t \ll \tau_c$. Для полученных последовательностей проводился статистический анализ — строилась гистограмма числа случаев с реализовавшимся значением времени жизни. Получено, что вероятность того, что случайная величина x остается неизменной в течение времени τ определяется выражением

$$P(\tau) = \frac{1}{2\tau_c} \exp\left(-\frac{\tau}{2\tau_c}\right). \quad (\text{П 18})$$

Другими словами, время жизни в состоянии с неизменным значением x есть случайная величина с экспоненциальным распределением.

Таким образом, для генерации последовательности может быть применена следующая процедура. Задается начальное значение (либо x_0 , либо $-x_0$), затем определяется временной интервал Δt , в котором случайная величина остается неизменной — псевдослучайное число с экспоненциальным распределением. По окончании Δt значение изменяется на альтернативное и генерируется новый интервал Δt .

Список литературы

- [1] Гулд Я., Тобочник Я. Компьютерное моделирование в физике. М., 1980. 2201 с.
- [2] Rorshach X. // J. of Magnetic Resonance. 1980. Vol. 11. P. 121–144.
- [3] Салихов К.М., Семенов А.Г., Цветков Ю.Д. Электронное спиновое эхо и его применение. Новосибирск, 1970. 342 с.
- [4] Сапига А.В., Сергеев Н.А., Щербаков В.Н. и др. // Журн. структ. хим. 1986. Т. 27. С. 183–184.
- [5] Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М., 1981.
- [6] Абрагам А. Ядерный магнетизм. М., 1963. 551 с.
- [7] Resing H.A., Davidson D.W. // Can. J. Phys. 1976. Vol. 54. P. 295–300.
- [8] Sapiga A.V., Sergeev N.A. // Crystal Research and Technology. 2001. Vol. 36. P. 875–883.
- [9] Meier W.M. // Z. Kristallogr. 1960. Vol. 113. P. 430–449.
- [10] Torrie V.H., Brown I.D., Petch H.E. // Can. J. Phys. 1964. Vol. 42. P. 229–240.
- [11] Сапига А.В., Сергеев Н.А., Щербаков В.Н. и др. // Журн. структ. хим. 1986. Т. 27. С. 181–182.
- [12] Resing H.A. // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 43. P. 669–678.
- [13] Grossberger P. // Phys. Lett. A. 1993. Vol. 181. P. 43–46.
- [14] Дьяконов В.П. Справочник по алгоритмам и программам на языке Бейсик. М., 1987. 240 с.
- [15] Bendat J.S., Piersol A.G. Random Data Analysis Measurement Procedures. A Wiley–Interscience Publication, 1986. (Бендат Дж., Пирсол А. Прикладной анализ случайных процессов. М., 1989).