

## **ФОРМИРОВАНИЕ МАГИЧЕСКОГО ЭХА ЯМР В ТВЁРДЫХ ТЕЛАХ**

*Рябушкин Д. С., кандидат физико-математических наук, доцент*

*Сергеев Н.А., доктор физико-математических наук, профессор*

За последние 15-20 лет наибольшее развитие в спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) получили импульсные методы. По сравнению с традиционным методом ЯМР широких линий импульсные методики значительно расширили прикладные возможности магнитного резонанса в отношении исследований различных физических свойств твёрдого тела. Кроме этого, с развитием импульсной спектроскопии появилась возможность решать многие общезначимые задачи, связанные с "встряиванием" квантовых систем, установлением в них термодинамического равновесия, возможностью обращения времени в макроскопических системах и т.п.

Значительная часть работ, выполняемых в области импульсной спектроскопии, так или иначе связана с исследованием формирования и затухания сигналов эха, т.е. откликов исследуемого образца на действие специально подобранных импульсных серий. При этом наиболее основательно изучены двухимпульсные последовательности – эхо Хана, солид-эхо, псевдоэхо и др. Все эти отклики удаётся наблюдать лишь на временах, меньших времени спин-спиновой релаксации  $T_2$ . Если же указанное условие не выполняется, то фиксация сигнала невозможна из-за потери фазовой когерентности состояний ядерной спиновой системы.

В 1969 году впервые было показано, что используя особо "сконструированную" импульсную серию, можно получить эхо и на временах, существенно превышающих  $T_2$  [1]. В последующем было предложено несколько других последовательностей, обладающих тем же свойством, а наблюдаемый сигнал получил название магического эха [1, 2].

Анализ магического эха позволил с новой точки зрения взглянуть на такие фундаментальные понятия статистической физики, как "необратимость", "равновесие", "симметрия времени". Все предыдущие рассуждения магического эха ограничивались случаем жёсткой кристаллической решётки. В настоящей работе анализ магического эха проводится для тел с внутренней молекулярной подвижностью.

Исследование влияния медленных молекулярных движений на импульсные отклики относится к числу наиболее важных задач импульсной спектроскопии ЯМР. В настоящее время существуют несколько различных подходов к решению данной проблемы, среди которых наибольшее распространение получили точный расчёт отклика (для модельных систем), представление сигнала в виде разложения по степеням времени, метод случайного локального поля (СЛП).

Метод СЛП является, пожалуй, простейшим способом получения аналитического выражения для отклика многочастичной системы. В этом методе предполагается, что ядерные спины находятся в локальных магнитных полях, случайным образом зависящих от времени. Априорно задавая статистические свойства СЛП, можно получить удобное выражение, позволяющее анализировать

поведение ядерной спиновой системы не только на малых, но и на больших временах её эволюции. Именно этот метод использовался авторами для решения задачи о влиянии медленных молекулярных движений на формирование магического эха.

Рассмотрим магическую серию  $(-\tau - 90^\circ_x - \tau -) - 90^\circ_y - 6n\tau$ , предложенную Фенчке с сотрудниками [2].

В соответствии со стандартной процедурой расчёта импульсных откликов методом СЛП, амплитуда сигнала определяется выражением

$$V(6n\tau) = \exp(-6n\tau/T_{2e}), \quad (1)$$

$$\text{где } T_{2e}^{-1} = 2\Delta M_2 \tau_c (1 - \text{th}\alpha/4\alpha)/3,$$

$$\alpha = \tau/\tau_c,$$

$\tau_c$  – время корреляции (среднее время жизни молекулы в равновесном положении),

$n$  – количество магических циклов,

$\Delta M_2$  – разность вторых моментов линий поглощения жёсткой и быстродвижной систем.

При выводе формулы (1) считалось, что  $n\tau \gg \tau_c$ , корреляционная функция выбиралась в виде:

$$\langle \omega(t)\omega(t') \rangle = \Delta M_2 \exp(-(t-t')/\tau_c)$$

Из (1) следует, что при  $\tau \gg \tau_c$ :

$$T_{2e}^{-1} = 2\Delta M_2 \tau_c/3.$$

При  $\tau \ll \tau_c$ :

$$T_{2e}^{-1} = \Delta M_2 \tau_c/2.$$

На рис.1 представлены теоретические (сплошная линия) и экспериментальные результаты наблюдения магического эха Фенчке в десмине (порошок) и циклогексане (обе фазы).

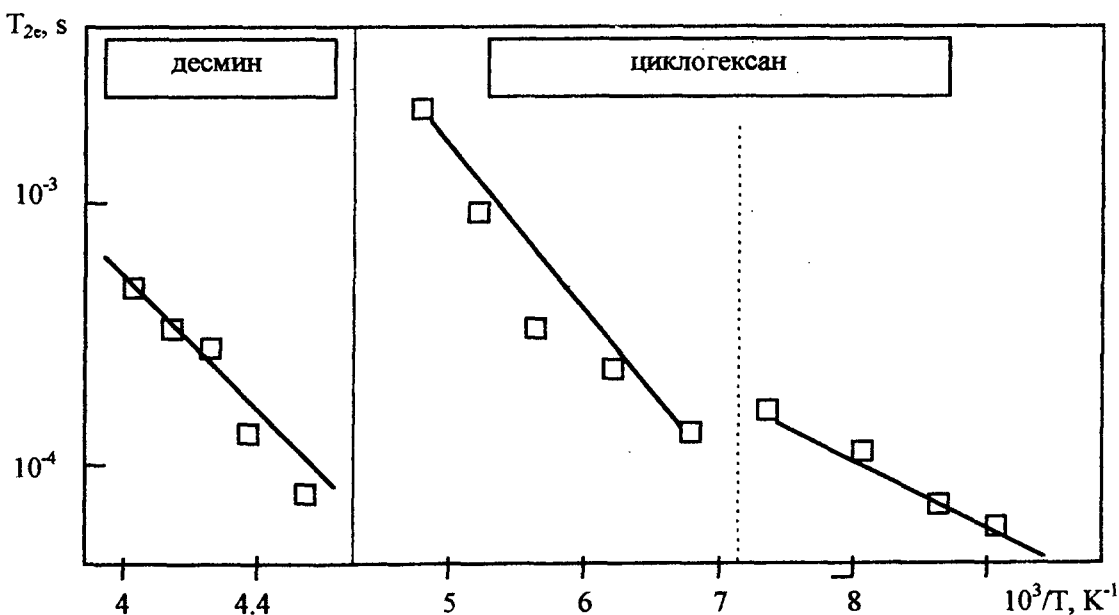


Рис. 1

Считая, что время корреляции зависит от температуры по закону Аррениуса, легко определить основные характеристики подвижности – предэкспоненциальный множитель и энергию активации.

Для диффузионного движения молекул воды в десмине найдено:

$$U = (7,3 \pm 0,3) \text{ ккал/моль,}$$

$$\tau_0 = (2,0 \pm 0,5) 10^{-13} \text{ с.}$$

Для низкотемпературной области циклогексана:

$$U = (5,1 \pm 0,3) \text{ ккал/моль,}$$

$$\tau_0 = (4,0 \pm 0,5) 10^{-13} \text{ с.}$$

Аналогично для магической серии  $U_0$  [5]

$$[-(\tau-\delta) - 90^\circ_x + (\tau+\delta) - 90^\circ_y - 2(\tau-\delta) - 90^\circ_y - (\tau+\delta) - 90^\circ_x - (\tau-\delta) - ]^N - 6N\tau$$

получаем:  $T_{2e}^{-1} = 1/2 \Delta M_2 \tau_c \{ -4/9 (\delta/\tau)^2 + 4/3 - (5/3\alpha) \text{cth}3\alpha + (4/3\alpha) \text{cosech}3\alpha \times$

$$[\text{ch}((\pi-2\omega(\tau+\delta))/\omega\tau_c) + \text{ch}((\pi-\omega(\tau-\delta))/\omega\tau_c) - \text{ch}((\pi-\omega(3\tau+\delta))/\omega\tau_c)$$

$$+ (1/4) \text{ch}((\pi-4\omega\tau)/\omega\tau_c)] \},$$

где  $\alpha = \tau/\tau_c$ ,  $\omega = \pi/3\tau$ .

При  $\delta=0$  импульсная серия соответствует последовательности WHH-4. Из полученных результатов следует, что магическое эхо покрывает тот же диапазон времён корреляции, что и метод спин-локинга.

#### Литература

1. Уо Дж., Новые методы ЯМР в твёрдых телах. - Москва: Мир, 1978 - 178 с.
2. Fenzke D., Rinck W., and Schneider H. Measurement of the second moment in NMR using instationary methods // Colloque AMPERE, 1973 - p.156-158.