

УДК 537.635

ДВУХИМПУЛЬСНЫЕ ЭХО ЯМР В ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ ТВЁРДЫХ ТЕЛАХ

Рябушкин Д.С.¹, Сергеев Н.А.²

В статье исследованы особенности формирования двухимпульсных откликов ЯМР в гетероядерных твёрдых телах, содержащих два сорта магнитных ядер

Ключевые слова: двухимпульсные отклики, ЯМР, гетероядерные тела

При воздействии на спиновую систему двух коротких и мощных радиочастотных импульсов удаётся наблюдать интересное физическое явление, получившее название эха. Исследование формы и характера затухания данного сигнала позволяет получать важную информацию о строении твёрдого тела, особенностях внутренних взаимодействий, наличии в нём того или иного типа внутренних молекулярных движений и т.п.

Вследствие многочастичности реальных систем общая задача вычисления двухимпульсного отклика не имеет точного решения, поэтому на практике используются различные приближённые подходы. Выбор того или иного метода анализа определяется особенностями конкретного образца. В частности, наибольшее распространение получили следующие методики.

1. Точное решение задачи для простых модельных систем, например, для двух спинов, связанных диполь-дипольным взаимодействием, или выделенного квадрупольного ядра.

2. Представление сигнала в виде степенного ряда по времени, в котором каждое последующее слагаемое намного меньше предыдущего. Этот способ наиболее полезен при исследовании начального участка отклика, однако даёт резкие расхождения с экспериментом на больших временах.

3. Установление априори закона распределения локальных полей на ядрах с последующим приближённым решением задачи. В простейшем случае выбирается гауссова функция распределения, а молекулярный процесс считается марковским.

4. Использование компьютерных расчётов, позволяющих в численном виде анализировать поведение достаточно сложных систем.

5. Применение аппроксимирующих функций. Этот метод позволяет выражать отклик системы через моменты линии поглощения, т.е. величины, которые могут быть вычислены точно.

В настоящей работе используются первые три метода в приложении к гетероядерным спиновым системам, включающим два сорта ядер - резонирующие и нерезонирующие (соответственно I и S). Считается, что гетероядерные взаимодействия превышают гомоядерные взаимодействия. Указанное допущение позволяет воздействовать на ядерную спиновую систему серией импульсов, частоты заполнения ко-

¹ Кафедра экспериментальной физики

² Institute of Physics, Szczecin University, Wielkopolska str. 15, 70-451 Szczecin, Poland

торых различны и близки к ларморовским частотам ядер I и S. Наблюдающееся при этом эхо обладает тем преимуществом перед одночастотными сигналами, что нерезонансные импульсы не приводят к появлению проблемы "мёртвого" времени и таким образом появляется возможность регистрации сигнала сразу после окончания действия импульса.

Рассмотрим формирование эха на примере последовательности $90^\circ_I - \tau - 180^\circ_S$, где 90°_I и 180°_S - радиочастотные импульсы, действующие во вращающейся системе координат на спины соответствующего сорта, τ - временной интервал между импульсами. Принимается, что подаваемые импульсы имеют нулевую длительность и потому действуют как операторы поворота.

Гамильтониан системы представим в виде:

$$H = H_{II} + H_{IS} + H_{SS},$$

где H_{II} , H_{IS} , H_{SS} - секулярные части гамильтонианов диполь-дипольных взаимодействий (считается, что внешнее поле является сильным). Индексы указывают, спины какого сорта участвуют во взаимодействии.

Для решения задачи воспользуемся формализмом матрицы плотности - приёмом, хорошо отработанным в теории импульсного магнитного резонанса. В этом случае сигнал отклика можно представить в виде

$$V(t+\tau) = \text{Sp}(\langle \rho(t) \rangle I_x),$$

где $\langle \rho(t) \rangle$ - матрица плотности системы во вращающейся системе координат, усреднённая по случайному движению.

Для определения $\langle \rho(t) \rangle$ воспользуемся стохастическим уравнением Лиувилля:

$$\rho(\Omega_i, t)' = i[\rho(\Omega_i, t), H(\Omega_i)] + \sum W_{ij} \rho(\Omega_j, t)$$

Здесь Ω_i является обозначением набора решёточных переменных, определяющих равновесную конфигурацию с номером i , $\rho(\Omega_i, t)$ задаёт матрицу плотности в решёточной конфигурации Ω_i , $H(\Omega_i)$ - соответствующий гамильтониан, W_{ij} - вероятность перескока системы в единицу времени из Ω_i в Ω_j . В левой части уравнения стоит частная производная по времени, суммирование производится по всем возможным конфигурациям. В качестве начального условия используется

$$\rho(\Omega_i, 0) = P_i I_x,$$

где P_i - вероятность нахождения системы в конфигурации Ω_i .

Представляя матрицу плотности в виде бесконечного степенного ряда по времени и решая стохастическое уравнение Лиувилля, находим:

$$V(t+\tau) = 1 - M_{2IS} \cdot (t-\tau)^2/2! - M_{2II} \cdot (t+\tau)^2/2! + M_{4IS} \cdot (t-\tau)^4/4! + M_{4II} \cdot (t+\tau)^4/4! + \dots,$$

где M_{2IS} , M_{2II} , M_{4IS} , M_{4II} - гетероядерный и гомоядерный вклады во второй и четвёртый моменты линии поглощения спинов I, t - текущее время, отсчитываемое от момента окончания второго импульса.

Из полученной формулы следует, что гомоядерные взаимодействия приводят к подавлению эха и потому необходимым условием возникновения сигнала является неравенство $M_{2IS} \gg M_{2II}$. В том случае, когда ядра I являются редкими, из найденного выражения следует хорошо известный результат для жёсткой кристалличе-

ской решётки [1]. Кроме того, возникают дополнительные слагаемые, описывающие влияние подвижности спинов на форму эха.

Предположим, что в результате внутренних движений спины I посещают N_I , а спины S – N_S положений равновесия, причём соответствующие времена корреляции равны τ_I и τ_S . Допустим также, что вероятность перескока системы из одного равновесного положения в другое не зависит от начального и конечного состояний. Тогда находим для отклика:

$$V(t+\tau) - V_R(t+\tau) = \Delta M_2 \cdot (t^3 - 3t^2 \cdot \tau - 3t \cdot \tau^2 + \tau^3) / (3! \cdot \tau_C) - \\ - \Delta M_2 \cdot (t^4 - 4t^3 \tau - 6t^2 \tau^2 - 4t \tau^3 + \tau^4) / (4! \cdot \tau_C^2),$$

где $V_R(t+\tau)$ – сигнал, наблюдаемый в жёсткой кристаллической решётке, ΔM_2 – разность вторых моментов линий поглощения жёсткой и подвижной систем, величина τ_C определяется соотношением

$$\tau_C^{-1} = \tau_I^{-1} + \tau_S^{-1}$$

Для проверки полученных результатов был произведён точный расчёт формы эха для частицы I, прыгающей в двухминимумном потенциале, причём её ближайшими соседями являются частицы сорта S. Подобная ситуация реализуется, например, во фторапатите [2].

Методом случайных траекторий получен следующий результат:

$$V(t+\tau) = \exp[-W \cdot (t+\tau)] \cdot [a_-^2 \cdot \text{cosh}^{1/2}(t-\tau) - W^2 \cdot \text{cosh}^{1/2}(t+\tau) + W \cdot k^{1/2} \cdot \sin \\ k^{1/2}(t+\tau)] / (2k) + \text{cosa}_+(t-\tau)/2, \quad k > 0, \\ V(t+\tau) = \exp[-W(t+\tau)] \cdot [a_-^2 \cdot \text{ch}k^{1/2}(t-\tau) - W^2 \cdot \text{ch}k^{1/2}(t+\tau) - W \cdot k^{1/2} \cdot \text{sh} k^{1/2}(t+\tau)] / \\ / (2k) + \text{cosa}_+(t-\tau)/2, \quad k < 0,$$

где введены следующие обозначения:

$$a_- = (A + B)/2, \quad a_+ = (A - B)/2, \\ A = \gamma_I \gamma_S \cdot h \cdot (1 - 3 \cdot \cos^2 \nu) / r^3, \\ B = \gamma_I \gamma_S \cdot h \cdot (1 - 3 \cdot \cos^2 \nu) / R^3,$$

W – вероятность перескока системы из одного равновесного положения в другое, ν – угол между внешним постоянным магнитным полем и цепочкой S–I–S, r и R – соответственно расстояния до ближнего и дальнего соседей частицы I.

Отметим, что указанное точное решение совпадает с выражением, описывающим кинетику спада сигнала первичного электронного спинового эха для модели спектральной диффузии по двум частотам [3]. Факт совпадения результатов, описывающих столь разные эксперименты, объясняется тем, что с математической точки зрения решаемые задачи полностью эквивалентны друг другу.

Разложение полученного выражения в ряд даёт:

$$V(t+\tau) = 1 - [(a_-^2 + a_+^2) / (2 \cdot 2!)] \cdot (t-\tau)^2 + [(a_-^4 + a_+^4) / (2 \cdot 4!)] \cdot (t-\tau)^4 + \dots + \\ + W \cdot a_-^2 \cdot (t^3 - 3t^2 \cdot \tau - 3t \cdot \tau^2 + \tau^3) / 3 - \\ - W^2 \cdot a_-^2 \cdot (t^4 - 4t^3 \tau - 6t^2 \tau^2 - 4t \tau^3 + \tau^4) / 6,$$

что полностью согласуется с откликом для многочастичной системы.

Если считать, что распределение случайных полей на ядрах близко к распределению Гаусса, а подвижность имеет марковский характер, то удобно воспользоваться методом случайного локального поля. Указанный метод позволяет получить приближённое решение задачи для многочастичной системы в аналитическом виде, что намного облегчает сравнение результатов теории с опытными данными. Кроме того, появляется возможность анализа развития системы на больших временах её эволюции.

Используя данный подход, получаем:

$$V(t+\tau) = G_{II}(t) \cdot \exp(-M_{2IS} \cdot (t-\tau)^2/2! - M_{2IP} \cdot (t+\tau)^2/2!) \times \\ \times \exp(-\Delta M_{2IS} \cdot \tau_C^2 \cdot [2\exp(-t/\tau_C) - 3 - \exp(-(t+\tau)/\tau_C) + (t+\tau)/\tau_C + 2\exp(-\tau/\tau_C)]),$$

где $G_{II}(t)$ – известное выражение для спада свободной прецессии [4]. Разложение в ряд по степеням времени находится в полном согласии с сигналом эхо, полученным методом стохастического уравнения Лиувилля.

Список литературы

1. Terao T., Matsui S. Indirectly induced NMR spin echoes in solids// Phys. Rev. B – 1980. – №9. – р. 3781-3784.
2. Вахрамеев А. М., Сергеев Н. А. Исследование подвижности ионов фтора и гидроксильных групп в апатитах методом ЯМР//Журн. структ. химии – 1978. – №4 – с. 640-647.
3. Салихов К.М., Семёнов А.Г., Цветков Ю.Д. Электронное спиновое эхо и его применение. - Новосибирск: Наука, 1976. – 342 с.
4. Абрагам А. Ядерный магнетизм – Москва: ИЛ, 1963. – 551 с.

Анотація

Рябушкін, Д.С., Сергеев, М.А. Двоімпульсні ехо ЯМР в гетероядерних твердих тілах // Вчені записки ТНУ, 2000, 99, No.1, 3-4.

У статті досліджені особливості формування двоімпульсних відгуків ЯМР в гетероядерних твердих тілах, містять два сорти магнітних ядер.

Ключові слова: двоімпульсні відгуки, ЯМР, гетероядерні тіла

Summary

Ryabushkin, D.S., Sergeev, N.A. Two-pulse NMR echo in heteronuclear solids // Uchenye zapiski TNU, 2000, 99, No.1, 3-4.

In this paper the peculiarities of formation of two-pulse NMR responses in heteronuclear solids containing two types of magnetic nuclei are investigated.

Keywords: two-pulse responses, NMR, heteronuclear solids