

УДК 537.635

Рябушкин Д.С., Борисов В.В.

МЕТОД АППРОКСИМАНТОВ В ТЕОРИИ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Вычисление формы линии (спада свободной прецессии – ССП) ядерного магнитного резонанса относится к числу традиционных задач теории ЯМР. Несмотря на значительный прогресс теории и практики радиоспектроскопии, а также активное внедрение мощной компьютерной техники, данная проблема ещё далека от разрешения. Это связано прежде всего с многочастичным характером исследуемых систем, что практически исключает точное решение.

В этой связи приходится использовать различные приближённые подходы. Выбор того или иного метода анализа определяется особенностями конкретного образца. В частности, широко используются следующие методики.

1. Метод моментов, позволяющий вычислять некоторые характеристики линии поглощения точно. Наибольшее распространение здесь получили второй и четвёртый моменты, в ряде случаев исследуется шестой момент. Очевидно, что для полного описания линии ЯМР потребовалось бы вычисление бесконечного числа моментов, что невозможно.

2. Точное решение задачи для простых модельных систем, например, для двух спинов, связанных диполь-дипольным взаимодействием, или выделенного квадрупольного ядра. Результаты этого подхода могут быть использованы в ряде практических случаев и, кроме того, служат надёжным критерием правильности любой теории резонансного поглощения.

3. Представление импульсного сигнала в виде степенного ряда по времени, в котором каждое последующее слагаемое намного меньше предыдущего. Этот способ связан с теорией моментов и наиболее полезен при исследовании начального участка отклика. В случае больших времён наблюдается резкое расхождение с экспериментом, так как бесконечный ряд приходится обрывать, а это приводит к расходимости сигнала.

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

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

6. Применение аппроксимирующих функций. Этот метод позволяет выражать отклик системы через моменты линии поглощения, т.е. величины, которые могут быть вычислены точно. При этом не возникает проблем, упомянутых в пункте 3, так как при любой точности решение представляет сходящуюся функцию.

В настоящей работе метод аппроксимирующих функций используется в приложении к гетероядерным спиновым системам, включающим два сорта ядер – резонирующие и нерезонирующие (соответственно I и S). Эксперимент состоит в последовательном воздействии на ядерную спиновую систему серии из двух импульсов, частоты заполнения которых 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 $90^\circ_1 - \tau - \beta^\circ_s$, где 90°_1 и β°_s - радиочастотные импульсы, действующие во вращающейся системе координат (ВСК) на спины соответствующего сорта, τ - временной интервал между импульсами. Принимается, что подаваемые импульсы имеют нулевую длительность и потому действуют как операторы поворота (см. Рис. 1).

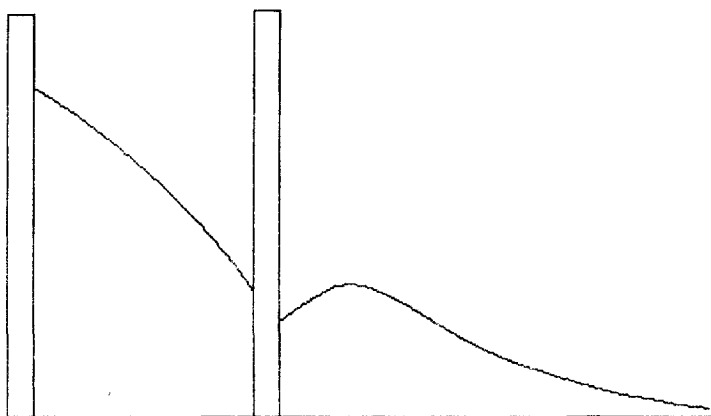


Рис 1. Наблюдение двухимпульсного эха в гетероядерных системах. После первого импульса формируется сигнал спада свободной прецессии ядер сорта I.

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

$$V(t+\tau) = Sp(\rho(t) I_X),$$

где $\rho(t)$ – матрица плотности системы во вращающейся системе координат.

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

$$\rho(\Omega_i, t) = i[\rho(t), H]$$

Здесь в левой части уравнения стоит частная производная по времени, постоянная Планка включена в обозначение гамильтониана. В качестве начального условия используется

$$\rho(0^-) = \gamma_I I_z + \gamma_S I_z,$$

где γ_I и γ_S – гиромагнитные отношения ядер I и S соответственно.

После первого 90° – импульса матрица плотности переходит в

$$\rho(0^+) = \gamma_I I_x + \gamma_S I_z.$$

Дальнейшее развитие $\rho(t)$ будет определяться уравнением Лиувилля. Используя методику, развитую в [1–4], получим:

$$V(t, \tau) = \text{Sp}\{I_x^*(t) R I_x(\tau) R^{-1}\},$$

где R – оператор поворота, соответствующий второму импульсу, $I_x(\tau)$ определяется выражением

$$I_x(\tau) = \exp(-iH\tau) I_x \exp(iH\tau),$$

а знак * обозначает комплексное сопряжение.

Введём обозначения:

$$|0\rangle = |I_x\rangle,$$

$$|1\rangle = |[I_x, H]\rangle,$$

$$|2\rangle = |[[I_x, H], H] \rangle - \langle 0 | L^2 | 0 \rangle \cdot |I_x\rangle / \langle 0 | 0 \rangle,$$

Здесь и далее символом L обозначен супероператор [..., H]. Используя введённые обозначения, получим для отклика:

$$V(t, \tau) = \sum_k A_k(\tau) A_k^*(t) \langle n | R_S k R_S^{-1} \rangle / \langle 0 | 0 \rangle,$$

где суммирование проводится по k и n.

Оставляя в последнем выражении слагаемые до первого порядка включительно, находим

$$V(t, \tau) = A_0(\tau) A_0^*(t) - A_1(\tau) A_1^*(t) (M_{2IS} \cos\beta + M_{2II}), \quad (1)$$

где $A_1 = i / (M_{2IS} + M_{2II}) \cdot dA_0/dt$,

$M_{2IS} + M_{2II}$ – суммарный вклад во второй момент гетеро- и гомоядерного взаимодействия.

Для проверки полученной формулы выберем спад свободной прецессии в виде

$$A_0(t) = \exp\{-1/2 \cdot (M_{2IS} + M_{2II}) \cdot t^2\}. \quad (2)$$

Тогда разложение $V(t, \tau)$ в ряд даёт известную формулу [5]:

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

Анализ (1) даже в простейшем случае гауссовой линии позволяет обнаружить интересную особенность эха формироваться на временах, меньших временной задержки τ . Только в том случае, если время между импульсами достаточно мало, пик сигнала приходится на момент $t = \tau$. Указанная особенность ранее неоднократно

наблюдалась на эксперименте, но теоретическое истолкование получила лишь в рамках метода аппроксимантов.

Полученный результат легко обобщается на случай динамической решётки, при этом – вне зависимости от используемого выражения ССП – в температурной зависимости амплитуды эха наблюдается характерный минимум.

Список литературы

1. Lado F., Memory J.D., Parker G. //Phys. Rev. B. – 1971. – v.4 – №5 – p.1406-1422.
2. Н.А.Сергеев, А.В.Сапига, Д.С.Рябушкин. Форма сигнала солид-эха в ЯМР твёрдого тела//Физика твёрдого тела – 1989. – т.31 – №2 – с.294- 296.
3. Н.А.Сергеев, А.В.Сапига, Д.С.Рябушкин. Псевдоэхо в ЯМР твёрдого тела //Письма в ЖЭТФ – 1989. – т.49 – вып.6 – с.323-326.
4. Н.А.Сергеев, А.В.Сапига, Д.С.Рябушкин. Солид-эхо в кристаллогидратах //Укр.физ.журнал – 1990. – т.35 – №3 – с.434-437.
5. Terao T., Matsui S. Indirectly induced NMR spin echoes in solids// Phys. Rev. B – 1980. – №9. – p. 3781-3784.

Статья поступила в редакцию 06.04.2001 г.