

УДК 537.9

## ДВУХИМПУЛЬСНОЕ ЭХО В ДИНАМИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛАХ ВОДЫ

*Рябушкин Д.С., Нерода Е.С.*

*Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина*

*E-mail: [druabushkin@crimea.edu](mailto:druabushkin@crimea.edu)*

Теоретически исследована динамика формирования эха ядерного магнитного резонанса в двухспиновых системах с диполь-дипольным взаимодействием. Для решения задачи использовалось стохастическое уравнение Лиувилля. Считалось, что исследуемая система может занимать два равновесных положения в кристаллической решетке, совершая случайные «перескоки» между ними. Показано, что для импульсной серии  $90^\circ\text{y}-\tau-\beta^\circ\text{x}$  формируется сигнал, представляющий смесь спада свободной прецессии (ССП) и солид-эха, причем каждое слагаемое обладает весовым множителем, зависящим от угла поворота. В случае серии  $90^\circ\text{y}-\tau-\beta^\circ\text{y}$  наблюдается только СПП, т.е. синфазное эхо не формируется.

**Ключевые слова:** магнитный резонанс, двухспиновая система, спад свободной прецессии, солид-эхо.

Задача о формировании импульсного отклика в изолированных подвижных двухспиновых системах представляет интерес, как минимум, по двум причинам.

Во-первых, такие системы весьма распространены в природе и их типичным представителем является молекула воды в кристаллогидрате. Во-вторых, с математической точки зрения задача относительно проста и позволяет получить точное решение, не прибегая к каким-либо упрощающим предположениям. Это, в свою очередь, позволяет использовать полученные результаты для проверки правильности любого иного подхода к вычислению импульсных откликов ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в твердых телах: для этого достаточно лишь считать, что в предельном случае образец содержит всего два спина. (Именно таким образом проверяется, например, правильность теоретических результатов в методе Лоу, методе аппроксимантов и других подходах.)

С математической точки зрения решаемая задача эквивалентна задаче о форме отклика подвижных ядер дейтерия с аксиально симметричным гамильтонианом квадрупольного взаимодействия, а также задаче о форме электронного спинового эха при двухчастотной спектральной диффузии.

Будем считать, что двухспиновая система может случайным образом и с одинаковой вероятностью занимать два равновесных положения в кристаллической решетке. В этом случае удобно воспользоваться стохастическим уравнением Лиувилля, ранее использовавшимся для решения разнообразных задач импульсного ЯМР [1,2]:

$$\begin{cases} \frac{\partial \rho_1}{\partial t} = i[\rho_1, H_1] - w\rho_1 + w\rho_2 \\ \frac{\partial \rho_2}{\partial t} = i[\rho_2, H_2] - w\rho_2 + w\rho_1 \end{cases}, \quad (1)$$

где  $\rho_1$  и  $\rho_2$  – матрицы плотности системы в первой и второй конфигурациях,  $w$  – вероятность «перескока» молекулы в единицу времени из одного равновесного положения в другое,  $H_i$  – гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия магнитных моментов частиц в  $i$ -ой конфигурации. Здесь и далее предполагается, что спиновая динамика исследуется в рамках высокотемпературного приближения, т.е. энергия взаимодействия магнитных моментов частиц с внешним постоянным полем намного меньше величины кТ. Все импульсы считаются бесконечно узкими и их действие представляется операторами поворота.

Гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия двух спинов имеет известный вид [3]:

$$\hbar H = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{2} \cdot \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{R^3} \cdot (I_1 \cdot I_2 - 3I_{1z}I_{2z}), \quad (2)$$

где  $\gamma$  – гиромагнитное отношение,  $\theta$  – угол между внешним постоянным магнитным полем и межъядерным вектором,  $R$  – расстояние между спинами,  $I_1$  и  $I_2$  – операторы собственных механических моментов ядер, а  $I_{1z}$  и  $I_{2z}$  – операторы проекций спинов на направление внешнего поля.

Используя собственные функции гамильтониана, запишем систему (1) в матричном виде. Ее решение для последовательности  $90^\circ_y - \tau - \beta^\circ_x$ , а также последующее вычисление отклика по стандартной формуле

$$S(\tau, t) = Sp(\rho(\tau, t) \cdot I_x) / Sp(I_x^2)$$

дает следующий отклик подвижной двухспиновой системы:

$$S(\tau, t) = \cos^2 \beta \cdot G(\tau + t) + \sin^2 \beta \cdot V(\tau, t), \quad (3)$$

где  $\tau$  – интервал между импульсами,  $t$  – текущее время, отсчитываемое от второго импульса,  $\beta$  – угол поворота во вращающейся системе координат, соответствующий второму импульсу. Здесь  $G(\tau + t)$  – спад свободной прецессии, а  $V(\tau, t)$  – сигнал солид-эха, имеющий вид [4,5]:

$$\begin{aligned}
 V(\tau, t) &= \frac{1}{k} \cdot \exp\left(-\frac{\tau+t}{2 \cdot \tau_c}\right) \cdot \cos\left[\frac{a_1+a_2}{2} \cdot (t-\tau)\right] \cdot \left((a_1-a_2)^2 \cdot \cos\frac{\sqrt{k}}{2}(t-\tau) - \frac{1}{\tau_c^2} \times\right. \\
 &\times \left.\cos\frac{\sqrt{k}}{2}(t-\tau) + \frac{\sqrt{k}}{2} \cdot \sin\frac{\sqrt{k}}{2}(t+\tau)\right), k > 0 \\
 V(\tau, t) &= \exp\left(-\frac{\tau+t}{2 \cdot \tau_c}\right) \cdot \cos\left[\frac{a_1+a_2}{2} \cdot (t-\tau)\right] \cdot \left(1 + \frac{t+\tau}{2 \cdot \tau_c} + \frac{t \cdot \tau}{2 \cdot \tau_c^2}\right), k = 0 \\
 V(\tau, t) &= \frac{1}{k} \cdot \exp\left(-\frac{\tau+t}{2 \cdot \tau_c}\right) \cdot \cos\left[\frac{a_1+a_2}{2} \cdot (t-\tau)\right] \cdot \left((a_1-a_2)^2 \cdot \operatorname{ch}\frac{\sqrt{-k}}{2}(t-\tau) - \frac{1}{\tau_c^2} \times\right. \\
 &\times \left.\operatorname{ch}\frac{\sqrt{-k}}{2}(t-\tau) - \frac{\sqrt{-k}}{2} \cdot \sin\frac{\sqrt{-k}}{2}(t+\tau)\right), k < 0,
 \end{aligned}$$

$$a_i = 3\gamma^2 \hbar (1 - 3 \cos^2 \theta_i) / 4R^3,$$

$$k = (a_1 - a_2)^2 - \frac{1}{\tau_c^2},$$

$\tau_c$  – среднее время пребывания системы в равновесном положении (время корреляции).

Определяемые углом поворота (соответствующим второму импульсу) весовые множители задают тот вклад, который вносится в полный отклик сигналами ССП и эха.

Серия  $90^\circ_y - \tau - \beta^\circ_y$  интересна в том отношении, что ее использование в ряде образцов приводит к образованию так называемого синфазного эха. Свойства этого отклика существенно отличаются от особенностей эха Хана, солид-эха и других двухимпульсных сигналов. Так, при определенных значениях интервала времени между импульсами положение максимума эха утрачивает зависимость от  $\tau$  и приходится на строго определенный момент времени. Зависимость амплитуды синфазного эха от  $\tau$  не является монотонно затухающей функцией, а имеет максимум. Наконец, зависимость амплитуды синфазного эха от  $\beta$  имеет вид  $\cos\beta \cdot \sin^2\beta$  [5]. Вычисления дают следующий результат:

$$V(\tau, t) = \cos\beta \cdot G(t + \tau) \quad (4)$$

Отсюда следует, что в случае подвижной двухспиновой системы синфазное эхо не формируется. Этот результат подобен тому, что ранее было получено для жесткой системы (в последнем случае отсутствие синфазного эха чисто формально следовало из равенства четвертого момента линии поглощения квадрату второго момента).

Как известно, солид-эхо  $V(\tau, t)$  при малых интервалах между импульсами позволяет восстановить начальный участок спада свободной прецессии  $G(t)$ , скрытый «мертвым» временем. Поскольку двухспиновая система относительно проста, то следует ожидать, что Фурье-преобразование от эха будет эквивалентно спектру поглощения (или, что то же самое, Фурье-преобразованию от ССП). Выполняя указанные процедуры для обоих слагаемых в формуле (3), легко увидеть, что в случаях жесткой и быстроподвижной решеток Фурье-образ от эха практически эквивалентен линии ЯМР. Что же касается переходной области, то при малых интервалах между импульсами Фурье-образ от эха вполне восстанавливает спектр, однако при дальнейшем увеличении времени задержки сигнал подвергается деформации и уже не дает удовлетворительных результатов для спектра системы.

### Список литературы

1. Корст Н.Н. Исследование медленных молекулярных движений методом ЭПР стабильных радикалов / Н.Н. Корст, Л.И. Анциферова // Успехи физических наук. – 1978. – т. 126, вып. 1. – с. 67-99.
2. Сергеев Н.А. Исследование формы линии ЯМР в твердых телах с внутренней подвижностью методом «моментов» / Н.А. Сергеев., Д.С. Рябушкин, А.В. Сапига, С.Н. Максимова // Известия вузов. Физика. – 1989. – № 11. – с. 15-20.
3. Абрагам А. Ядерный магнетизм / Абрагам А. – М.: ИЛ, 1961. – 551 с.
4. Рябушкин Д.С. Солид-эхо и молекулярная подвижность в твердых телах / Д.С. Рябушкин, Ю.Н. Москвич, Н.А. Сергеев // Ядерная магнитная релаксация и динамика спиновых систем. – Красноярск: ИФ, 1982. – с. 39-46.
5. Салихов К.М. Электронное спиновое эхо и его применение / К.М. Салихов, А.Г. Семенов, Ю.Д. Цветков – Новосибирск: Наука, 1976. – 342 с.

**Рябушкін Д.С. Двухимпульсне ехо в динамічних молекулах води / Д.С. Рябушкін, О.С. Нерода // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія: Фізико-математичні науки. – 2010. – Т. 23(62), № 1. Ч. I. – С. 94-97.**

Теоретично досліджена динаміка формування відлуння ядерного магнітного резонансу в двухспінових системах з диполь-дипольною взаємодією. Для вирішення завдання використовувалося стохастичне рівняння Ліувілля. Вважалося, що досліджувана система може займати два рівноважні положення в кристалічній решітці, здійснюючи випадкові «перескоки» між ними. Показано, що для імпульсної серії  $90^\circ\gamma-\tau-\beta^\circ\alpha$  формується сигнал, що представляє суміш спаду вільної прецесії (СВП) і солід-еха, причому кожен доданок володіє ваговим множником, залежним від кута повороту. В разі серії  $90^\circ\gamma-\tau-\beta^\circ\alpha$  спостерігається лише СВП, тобто синфазне ехо не формується.

*Ключові слова:* магнітний резонанс, двухспіновіа система, спад вільної прецесії, солід-ехо.

**Ryabushkin D.S. Two-pulse echo in dynamic molecules of water / D.S. Ryabushkin, E.S. Neroda // Scientific Notes of Taurida National V.I. Vernadsky University. – Series: Physics and Mathematics Sciences. – 2010. – Vol. 23(62), No. 1. P. I. – P. 94-97.**

The dynamics of forming of NMR echo in two-spin systems with dipole-dipole interaction is theoretically investigated. For the decision of the task the stochastic equation of Liouville was used. The investigated system was considered to be able to occupy two equilibrium positions in a lattice and accomplish random «jumping» between them. It is demonstrated that for pulse series  $90^\circ\gamma-\tau-\beta^\circ\alpha$  a signal forms that is a mixture of free induction decay (FID) and solid-echo and each summand has a weighting coefficient depending on the angle of rotation. In the case of the series  $90^\circ\gamma-\tau-\beta^\circ\alpha$  it is observed only FID, i.e. in-phase echo doesn't form.

*Keywords:* magnetic resonance, two-spin system, free induction decay, solid-echo.

*Поступила в редакцію 21.12.2009 з.*