

ПЕРЕХОДНЫЕ СИГНАЛЫ ЯКР В ЭФФЕКТИВНОМ ПОЛЕ МНОГОИМПУЛЬСНЫХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ

Д. Я. Осокин

Казанский физико-технический институт
Казанского научного центра Российской академии наук
420029, Казань, Россия

Поступила в редакцию 4 сентября 1998 г.

Приведен теоретический анализ нестационарной нутации и сигналов эха в эффективном поле многоимпульсных последовательностей в ЯКР, результаты экспериментального исследования которых опубликованы в предыдущих работах. Обсуждаются особенности диполь-дипольных взаимодействий в трехуровневых квадрупольных спиновых системах. Показано, что в отличие от ЯМР дипольный гамильтониан в представлении взаимодействия, определяемом квадрупольным гамильтонианом, содержит все три диагональные компоненты тензора диполь-дипольных взаимодействий. С другой стороны, сильное неоднородное уширение, характерное для ЯКР, препятствует точному их измерению с помощью обычных методик. Из представленного теоретического анализа следует, что спад огибающей сигналов эха в эффективном поле многоимпульсных последовательностей определяется чистым временем дипольной релаксации, что является обоснованием новой экспериментальной методики измерения характеристик тензора диполь-дипольных взаимодействий в спиновых системах с неоднородно уширенным спектром.

1. ВВЕДЕНИЕ

Многоимпульсные последовательности были введены в практику ЯМР Дж. Уо с сотрудниками [1, 2] с целью усреднения диполь-дипольных взаимодействий, что обеспечило возможность наблюдения химических сдвигов в твердом теле. В ЯКР применение многоимпульсных последовательностей также первоначально преследовало практические цели, так как позволяло значительно повысить число накоплений в единицу времени, что очень важно при поиске слабых сигналов ЯКР (особенно ЯКР ^{14}N). Однако успешное использование многоимпульсных последовательностей в ЯКР для исследования поликристаллических образцов, где главные оси тензора градиента электрического поля случайным образом ориентированы относительно вектора радиочастотного поля, и, следовательно, не может быть в строгом смысле этого слова 90° -х и 180° -х импульсов, потребовало пересмотра некоторых аспектов теоретического объяснения многоимпульсных режимов. Необходимое в ЯМР жесткое требование равенства нулю среднего гамильтониана диполь-дипольных взаимодействий, которое принципиально не выполнимо в ЯКР для поликристаллов, было заменено менее жестким требованием коммутирования начальной матрицы плотности и среднего гамильтониана при условии, что начальная матрица плотности содержит оператор поперечной намагниченности [3].

Повышенный интерес к многоимпульсному спин-локингу в ЯКР, обусловленный указанными выше практическими задачами, оставил без внимания ту часть начальной матрицы плотности, которая не коммутирует со средним гамильтонианом (ортогональна ему). Между тем очевидно, что изучение ее эволюции также может представлять как

практический, так и теоретический интерес. В предыдущих работах [4–6] мы сообщали результаты экспериментального исследования переходных сигналов ЯКР ^{14}N в эффективном поле многоимпульсных последовательностей, т. е. сигналов, возникающих сразу после наложения на спиновую систему многоимпульсной последовательности или изменения ее структуры или параметров. В этих работах приведен ряд новых результатов: эхо в эффективном поле (эхо на огибающей сигналов эха), возникающее после инверсии фазы в многоимпульсной последовательности или приложения дополнительного импульса, сигнал нестационарной нутации в эффективном поле, имеющий ярко выраженный осциллирующий характер и совпадающий по форме с сигналом индукции ЯМР в твердом теле, хотя обычный сигнал индукции в ЯКР не имеет осцилляций и близок по форме к гауссовой кривой.

В [6] мы отмечали, что все описанные эксперименты можно рассматривать как нестационарную нутацию в эффективном поле многоимпульсных последовательностей при условии стробоскопического наблюдения, т. е. снятии информации один раз за цикл или «суперцикл» последовательности. В той же работе было сделано предположение, что одним из приложений предлагаемой методики может стать изучение диполь-дипольных взаимодействий в системе с неоднородно уширенным спектром, характерным для ЯКР.

Гольдман называет такую ситуацию «грязной» и советует ее избегать [7]. Однако исследованию установления спиновой температуры в системах с большим неоднородным уширением (главным образом в ЭПР) было посвящено большое количество работ [8, 9]. Кроме того, неоднородное уширение безусловно учитывалось в работах, посвященных расчетам спинового эха в ЭПР [10, 11]. Достаточно эффективным при подобных расчетах оказалось приближение спиновых пакетов [12]. Но все они не затрагивали переходных процессов, предшествующих установлению квазистационарных состояний в многоимпульсных режимах.

Время затухания сигналов эха в эффективном поле в несколько раз превышает время затухания обычного эха (эха Хана) в тех же образцах [6]. Это может происходить в результате частичного усреднения диполь-дипольных взаимодействий многоимпульсной последовательностью или вследствие влияния большого неоднородного уширения на время затухания эха Хана. Поэтому, прежде чем переходить к анализу переходных процессов в эффективном поле многоимпульсных последовательностей, необходимо рассмотреть особенности диполь-дипольных взаимодействий в ЯКР и их влияние на формирование обычного (хановского) эха.

2. ОСОБЕННОСТИ ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ТРЕХУРОВНЕВОЙ КВАДРУПОЛЬНОЙ СПИНОВОЙ СИСТЕМЕ

Квадрупольный гамильтониан [13]

$$H'_Q = A [3I_z^2 - I^2 + \eta(I_x^2 - I_y^2)/2] \quad (1)$$

для $I = 1$ (ЯКР ^{14}N , что соответствует экспериментам, описанным в [3–5]) может быть представлен с помощью однопереходных операторов [14] в виде

$$H'_Q = \omega_{pq} S_z^{pq} + (\omega_{qr} - \omega_{rp})(S_z^{qr} - S_z^{rp}). \quad (2)$$

Здесь A — константа ядерного квадрупольного взаимодействия, η — параметр асимметрии тензора градиента электрического поля, I_x , I_y и I_z — проекции спиновых операторов, $\omega_{pq} = E_p - E_q$, $\omega_{qr} = E_q - E_r$, $\omega_{rp} = E_r - E_p$ — частоты переходов, E_p , E_q и E_r — уровни энергии, а в обозначении однопереходных операторов, использованном в [14], I заменено на S , чтобы обеспечить различие между ними и истинными спиновыми операторами.

Первой особенностью ЯКР, которую мы хотели бы подчеркнуть и учесть при дальнейшем анализе, является большое неоднородное уширение линий, обусловленное примесями, несовершенством кристаллов и т. д. Обычно неоднородная ширина линий ЯКР ^{14}N ($1/T_2^*$) составляет около 1 кГц в молекулярных кристаллах и является большой по сравнению с дипольной шириной $1/T_2$ (порядка 100 Гц). В то же время ширина спектра радиочастотных импульсов $1/t_p$ лежит в пределах 10 кГц, т. е. $T_2 > T_2^* > t_p$. С учетом этого полный гамильтониан системы попарно взаимодействующих спинов можно записать как сумму двухспиновых гамильтонианов

$$H' = \omega_{pq1} S_{z1}^{pq} \mathbf{1}_2 + \omega_{pq2} \mathbf{1}_1 S_{z2}^{pq} + H'_D = \omega_{pq} (S_{z1}^{pq} \mathbf{1}_2 + \mathbf{1}_1 S_{z2}^{pq}) + \delta (S_{z1}^{pq} \mathbf{1}_2 - \mathbf{1}_1 S_{z2}^{pq}) + H'_D. \quad (3)$$

Второй член в (2) коммутирует со всеми операторами подпространства pq и не участвует в процессе эволюции, если радиочастотный импульс приложен на этом переходе, и, следовательно, может быть опущен. Здесь $\mathbf{1}_1$ и $\mathbf{1}_2$ — единичные матрицы для первого и второго спинов, $\omega_{pq} = (\omega_{pq1} + \omega_{pq2})/2$ — средняя квадрупольная частота этих спинов для перехода pq и $\delta = (\omega_{pq1} - \omega_{pq2})/2$ — разница этих частот, H'_D — гамильтониан диполь-дипольных взаимодействий.

Дипольный гамильтониан в представлении взаимодействия, определяемом квадрупольным гамильтонианом, с помощью однопереходных операторов выражается как [15]

$$H_D = 2\Omega_{pq} (S_x^{pq} S_x^{pq} + S_y^{pq} S_y^{pq}) - \Omega_{pq} (S_x^{qr} S_x^{qr} + S_y^{qr} S_y^{qr} + S_x^{rp} S_x^{rp} + S_y^{rp} S_y^{rp}) + (\Omega_{qr} - \Omega_{rp}) (S_x^{qr} S_x^{qr} + S_y^{qr} S_y^{qr} - S_x^{rp} S_x^{rp} - S_y^{rp} S_y^{rp}), \quad (4)$$

где Ω_{pq} , Ω_{qr} и Ω_{rp} — диагональные компоненты тензора диполь-дипольных взаимодействий (отметим, что их сумма равна нулю). Здесь и далее мы опустим нумерацию спиновых операторов, т. е. будем использовать позиционное определение — на первом месте будет стоять оператор первого спина, на втором — второго. В то время как исходный дипольный гамильтониан в ЯКР и в ЯМР имеет один и тот же вид, «усеченный» дипольный гамильтониан в ЯКР заметно отличается от аналогичного гамильтониана в ЯМР. Во-первых, в нем отсутствует член A «дипольного алфавита», что обусловлено тем, что Z -компонента ядерного спина не диагональна в представлении, где диагонален квадрупольный гамильтониан. Во-вторых, в нем остаются три члена, описывающие процессы «флип-флоп», каждый из которых соответствует обмену квантами трех разрешенных частот переходов. Первый член «усеченного» дипольного гамильтониана (4) описывает процессы флип-флоп на частоте перехода, равной частоте внешнего радиочастотного поля, второй и третий представляют сумму и разность аналогичных членов для двух других переходов. Все они коммутируют друг с другом, причем первый преобразуется как тензор второго ранга, т. е. вращается радиочастотным импульсом на удвоенный угол, третий — как тензор первого ранга, а второй ведет себя как скаляр. Таким образом, в ЯКР дипольный резервуар распадается на два интеграла движения. Впервые на это было обращено внимание в работах [15, 17]. В результате в ЯКР появляется возможность экспериментального измерения параметра асимметрии тензора диполь-дипольных взаимодействий, хотя в лабораторной системе координат тензор

диполь-дипольных взаимодействий аксиально симметричен [2] так же, как и представляющий интерес тензор в усеченном дипольном гамильтониане в ЯМР.

В представлении взаимодействия квадрупольный гамильтониан записывается в виде

$$H_Q = \Delta(S_z^{pq} \mathbf{1} + 1S_z^{pq}) + \delta(S_z^{pq} \mathbf{1} - 1S_z^{pq}), \quad (5)$$

где $\Delta = \omega_{pq} - \omega_0$ — отклонение средней частоты взаимодействующих спинов от частоты радиочастотного поля, которая обычно принимается равной средней частоте резонансной линии. Первый член этого выражения коммутирует со всеми членами H_D и вторым членом H_Q . Таким образом, он представляет «квадрупольный резервуар», соответствующий зеемановскому резервуару в ЯМР. Второй член в выражении (5) не коммутирует с усеченным дипольным гамильтонианом, и, следовательно, в ЯКР нельзя выделить чисто дипольный резервуар. Более точно к этому приводит разница квадрупольных частот взаимодействующих спинов.

Возможен другой переход в представление взаимодействия с суммарным квадрупольным гамильтонианом двух спинов. В этом случае в представлении взаимодействия отсутствуют «квадрупольные» члены, но дипольный гамильтониан становится зависящим от времени:

$$\begin{aligned} H_D = & 2\Omega_{pq} [S_x^{pq} S_x^{pq} + S_y^{pq} S_y^{pq}] \cos(2\delta_{pq} t) + (S_x^{pq} S_y^{pq} - S_y^{pq} S_x^{pq}) \sin(2\delta_{pq} t) + \\ & + 2\Omega_{qr} [(S_x^{qr} S_x^{qr} + S_y^{qr} S_y^{qr}) \cos(2\delta_{qr} t) + (S_x^{qr} S_y^{qr} - S_y^{qr} S_x^{qr}) \sin(2\delta_{qr} t)] + \\ & + 2\Omega_{rp} [(S_x^{rp} S_x^{rp} + S_y^{rp} S_y^{rp}) \cos(2\delta_{rp} t) + (S_x^{rp} S_y^{rp} - S_y^{rp} S_x^{rp}) \sin(2\delta_{rp} t)], \quad (6) \end{aligned}$$

где δ_{pq} , δ_{qr} и δ_{rp} — разница квадрупольных частот взаимодействующих спинов на pq -, qr - и rp -переходах.

Дальнейшее обсуждение удобно построить на рассмотрении эволюции изолированной пары спинов (двухспиновая модель). В этой модели возможно получение точного решения квантового уравнения Лиувилля, которое может дать полезную информацию о влиянии неоднородного уширения на диполь-дипольные взаимодействия и может быть распространено на многоспиновую систему с помощью различных приближений.

Для получения решения необходимо ввести начальную матрицу плотности. В высокотемпературном приближении равновесная матрица плотности определяется бальмановским распределением. После приложения 90° -го импульса вдоль оси x начальная матрица плотности преобразуется, если опустить первый член и постоянный множитель, к виду

$$\rho_1 = \omega_{pq1} S_y^{pq} \mathbf{1} + \omega_{pq2} 1S_y^{pq} = \omega_{pq} (S_y^{pq} \mathbf{1} + 1S_y^{pq}) + \delta(S_y^{pq} \mathbf{1} - 1S_y^{pq}) \simeq \omega_{pq} (S_y^{pq} \mathbf{1} + 1S_y^{pq}), \quad (7)$$

так как $\omega_{pq} \gg \delta$.

Последующая эволюция под воздействием гамильтониана внутренних взаимодействий определяется квантовым уравнением Лиувилля. Его формальное решение

$$\rho_2 = \exp(-iHt)\rho_1 \exp(iHt)$$

может быть приведено к неоператорному виду путем его последовательного дифференцирования и вычисления образующихся коммутаторов [3, 15, 16]. В процессе этих вычислений начальная матрица плотности распадается на две части:

$$\rho_1 = \rho_{1pq} + \rho_{1r}, \quad \rho_{1pq} = \omega_{pq}(S_y^{pq} \mathbf{1}^{pq} + \mathbf{1}^{pq} S_y^{pq}), \quad \rho_{1r} = \omega_{pq}(S_y^{pq} \mathbf{1}^r + \mathbf{1}^r S_y^{pq}), \quad (8)$$

где $\mathbf{1}^{pq} = 2S_e^{pq}$ — единичная матрица в подпространстве pq и $\mathbf{1}^r = \mathbf{1} - \mathbf{1}^{pq}$. Соответственно, спиновое пространство разделяется на два подпространства, для каждого из которых может быть сформирован набор спиновых операторов, коммутирующих с операторами другого подпространства [18]. Матрица ρ_{pq} коммутирует со вторым и третьим членами дипольного гамильтониана (4), а ρ_r — с первым и вторым. Первое подпространство формально полностью аналогично ЯМР спина 1/2, хотя физический смысл операторов в этих двух случаях не совпадает. Операторы второго подпространства описывают двухквантовые переходы через третий уровень и не имеют прямой аналогии в ЯМР [12]. Спиновая эволюция в этом подпространстве требует отдельного рассмотрения. Эксперименты, описанные в работах [4–6], получены с помощью 180° -х многоимпульсных последовательностей, усредняющих внутренние взаимодействия в этом подпространстве [1–3], что требует использования других последовательностей для его экспериментального изучения и позволяет опустить из рассмотрения вторую часть матрицы плотности. Мы опустим из рассмотрения также первый член квадрупольного гамильтониана в выражении (5), коммутирующего со всеми остальными членами полного гамильтониана. Его влияние может быть определено на последующем этапе, хотя очевидно, что оно выразится в расхождении изохромат с частотой расстройки. Для оставшихся членов гамильтониана и части матрицы плотности, относящейся к первому спину $\rho_1 = \omega_{pq} S_y^{pq} \mathbf{1}$, решение квантового уравнения Лиувилля для pq -подпространства имеет вид

$$\rho_2 \sim \omega_{pq1} [S_y S_e \cos(\omega_e t) + (-S_x S_e c_\delta + S_z S_x c_\Omega) \sin(\omega_e t)], \quad (9)$$

где $\omega_e = (\Omega_{pq}^2 + \delta^2)^{1/2}$ — эффективная частота прецессии, $c_\delta = \delta/\omega_e$ и $c_\Omega = \Omega_{pq}/\omega_e$ — направляющие косинусы оси вращения. Здесь и далее мы не будем ставить верхние индексы у операторов, при этом предполагается, что, если не будет оговорено особо, они относятся к pq -подпространству.

Приложение к спиновой системе второго импульса (180° -го) приводит к формированию сигнала эха. Матрица плотности, описывающая эволюцию наблюдаемой $S_y S_e$ после второго импульса, может быть записана как

$$\rho_3 = \omega_{pq1} S_y S_e \{ - [c_\delta^2 \cos(\omega_e(t - \tau)) + c_\Omega^2 \cos(\omega_e(t + \tau))] \cos(\Delta(t - \tau)) + c_\delta \sin(\omega_e(t - \tau)) \sin(\Delta(t - \tau)) \}. \quad (10)$$

Таким образом, при $\delta = 0$, что соответствует приближению спиновых пакетов [11], формула (10) дает сигнал эха, затухающий со временем $T_2 = 1/\Omega_{pq}$, при $\Omega_{pq} = 0$ получается полное восстановление первоначальной поперечной намагниченности, в общем же случае происходит частичная рефокусировка изохромат, определяемая отношением направляющих косинусов, и затухание сигнала эха со временем, зависящим как от Ω_{pq} , так и от δ . Следовательно, измерение времени спин-спиновой релаксации в системах с неоднородно уширенным спектром с помощью обычных методик (двухимпульсной последовательности Хана) может привести к неверным результатам. Для другой части матрицы плотности ρ_{2r} явный вид решения квантового уравнения Лиувилля имеет более сложный характер и описывает два вращения с частотами

$$\omega_{e1,2} = \{ \delta^2 + (\Omega_{qr}^2 + \Omega_{rp}^2) / 2 \pm [\delta^4 + \delta^2 (\Omega_{qr}^2 + \Omega_{rp}^2) + \Omega_{qr}^2 \Omega_{rp}^2]^{1/2} \}^{1/2} / 2^{1/2}. \quad (11)$$

Очевидно, что разница этих двух частот определяется асимметрией тензора диполь-дипольных взаимодействий. При $\Omega_{qr}^2 = \Omega_{rp}^2$ одна частота обращается в нуль, а вторая становится равной ω_e в выражении (9).

3. НЕСТАЦИОНАРНАЯ НУТАЦИЯ В ЭФФЕКТИВНОМ ПОЛЕ

В экспериментах, описанных в работах [4–6], использовалась многоимпульсная последовательность с альтернирующими фазами

$$\varphi_y(\tau_1 - \psi_x - 2\tau_1 - \psi_{-x} - \tau_1)_n, \quad (12)$$

где φ_y — угол поворота вектора ядерной намагниченности подготовительным импульсом, приложенным вдоль оси y во вращающейся системе координат, $\psi_x(\psi_{-x})$ — угол поворота импульсом последовательности, приложенным вдоль оси $x(-x)$, $\tau_1(2\tau_1)$ — интервал между импульсами, n — число циклов.

В первом приближении (δ -образных импульсов) можно использовать обычную методику вычисления средних гамильтонианов [1–3]. Так как в экспериментах использовалась 180° -я последовательность, гамильтониан неоднородного уширения усредняется до нуля, а дипольный гамильтониан как тензор второго ранга, преобразуемый импульсами на удвоенный угол, остается без изменений. В результате получается, что нестационарная нутация в эффективном поле представляет собой сигнал индукции, затухание которого определяется гамильтонианом диполь-дипольных взаимодействий. Однако это приближение не описывает ни зависимость периода осцилляций нестационарной нутации от длительности импульсов и интервала между ними, ни формирования сигналов эха в эффективном поле после инверсии фазы радиочастотных импульсов в последовательности. Следовательно, для описания экспериментальных результатов [4–6] нельзя пренебрегать гамильтонианом неоднородного уширения во время действия импульсов. В этом случае обычная методика вычисления среднего гамильтониана [1] неприменима, так как пропагаторы импульсов уже не представляют унитарного преобразования. Поэтому в дальнейшем будет использован переход в представление взаимодействия по каждому спину (6). В этом представлении отсутствует гамильтониан неоднородного уширения, а гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия и гамильтониан взаимодействия с радиочастотным полем становятся зависящими от времени.

Для 180° -ой последовательности в выражении для дипольного гамильтониана (6) можно оставить только первый член. Гамильтониан взаимодействия с радиочастотным полем в этом случае записывается в виде

$$H_1 = \omega_1 (S_x 1 \cos(\Delta_1 t) + 1 S_x \cos(\Delta_2 t) - S_y 1 \sin(\Delta_1 t) - 1 S_y \sin(\Delta_2 t)), \quad (13)$$

где $\Delta_1 = \omega_{pq1} - \omega_0$, $\Delta_2 = \omega_{pq2} - \omega_0$, ω_0 — частота радиочастотного поля и ω_1 — его амплитуда.

Средние за цикл последовательности (t_c) дипольный гамильтониан и гамильтониан взаимодействия с радиочастотным полем имеют вид

$$\begin{aligned} \bar{H}_D^{(0)} &= \frac{2\Omega \sin(\delta t_c)}{\delta t_c} [(S_y S_y + S_x S_x) \cos(\delta t_c) + (S_x S_y - S_y S_x) \sin(\delta t_c)] = \frac{2\Omega \sin(\delta t_c)}{\delta t_c} \times \\ &\times \exp[i(S_z S_e \Delta_1 + S_e S_z \Delta_2) t_c] (S_y S_y + S_x S_x) \exp[-i(S_e S_z \Delta_2 + S_z S_e \Delta_1) t_c], \quad (14) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{H}_1^{(0)} = \frac{4\omega_1 t_p}{t_c} & [\sin(\Delta_1 \tau) (S_y S_e \cos(2\Delta_1 \tau) + S_x S_e \sin(2\Delta_1 \tau)) + \sin(\Delta_2 \tau) (S_e S_y \cos(2\Delta_2 \tau) + \\ & + S_e S_x \sin(2\Delta_2 \tau))] = \frac{4\omega_1 t_p}{t_c} \exp [i(S_z S_e \Delta_1 + S_e S_z \Delta_2) t_c] (S_y S_e \sin(\Delta_1 \tau) + \\ & + S_e S_y \sin(\Delta_2 \tau)) \exp [-i(S_z S_e \Delta_1 + S_e S_z \Delta_2) t_c]. \end{aligned} \quad (15)$$

Если перейти в новую систему координат, определяемую пропагатором

$$P = \exp[-i(S_z S_e \Delta_1 + S_e S_z \Delta_2) t_c],$$

то получим

$$\begin{aligned} \bar{H}_D = \frac{2\Omega \sin(\delta t_c)}{\delta t_c} (S_x S_x + S_y S_y) & = \Omega_1 (S_x S_x + S_y S_y), \\ \bar{H}_1 = \frac{4\omega_1 t_p}{t_c} (S_y S_e \sin(\Delta_1 \tau) + S_e S_y \sin(\Delta_2 \tau)) & = \omega_{1a} (S_y S_e + S_e S_y) + \omega_{1b} (S_y S_e - S_e S_y), \end{aligned} \quad (16)$$

где $\tau = t_c/4$.

Суммарный гамильтониан состоит из двух коммутирующих друг с другом членов $S_y S_e + S_e S_y$ и $S_y S_e - S_e S_y$, каждый из которых не коммутирует с третьим $S_x S_x + S_y S_y$. Если сделать еще одно преобразование с пропагатором

$$P_1 = \exp [i(S_z S_x + S_x S_z) \alpha] \exp [i(S_z S_x - S_x S_z) \beta],$$

где

$$\sin \alpha = 2\omega_{1a}/\omega_{e1}, \quad \omega_{e1} = 2\sqrt{\omega_{1a}^2 + \Omega_1^2/4}, \quad \sin \beta = 2\omega_{1b}/\omega_{e2}, \quad \omega_{e2} = 2\sqrt{\omega_{1b}^2 + \Omega_1^2/4},$$

то гамильтониан (16) преобразуется к сумме коммутирующих членов:

$$H = 2 [\Omega_1 S_y S_y + S_x S_x (\omega_{e1} + \omega_{e2}) + S_z S_z (\omega_{e2} - \omega_{e1})]. \quad (17)$$

Таким образом, для получения решения необходимо преобразовать начальную матрицу плотности с помощью пропагаторов P и P_1 , найти решение квантового уравнения Лиувилля с гамильтонианом (17) и выполнить обратное преобразование. Все эти операции очень длинные и не могут быть представлены в журнальной статье (лучше их выполнять на компьютере с помощью одного из языков компьютерной алгебры). Поэтому ниже будут приведены только конечные результаты.

А. Последовательность (12) без подготовительного импульса

Начальная матрица плотности (больцмановская матрица плотности в высокотемпературном приближении) для первого спина пропорциональна $\omega_{pq1} S_z S_e$ и $\omega_{pq2} S_e S_z$ — для второго спина. Вклад в наблюдаемую $S_x S_e$ от первого спина равен

$$\begin{aligned} \rho_1 \sim S_x S_e [(\sin \alpha + \sin \beta) \sin(\omega_{e1} + \omega_{e2}) t_e + \\ + (\sin \alpha - \sin \beta) \sin(\omega_{e1} - \omega_{e2}) t_e] \cos \Omega_1 t_e \cos(\Delta_1 t_c/2). \end{aligned} \quad (18)$$

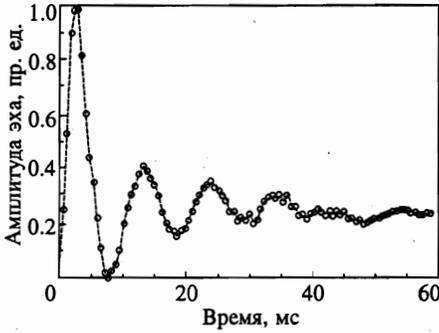


Рис. 1

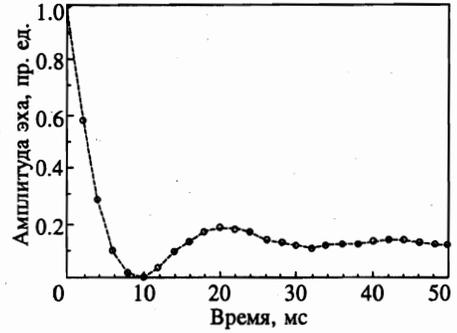


Рис. 2

Рис. 1. Огибающая сигналов эха в многоимпульсной последовательности с альтернирующими фазами (12) для случая $\varphi = 0, \psi = \pi, \tau = 0.3 \text{ мс}, t_p = 50 \text{ мкс}$

Рис. 2. Огибающая сигналов эха в многоимпульсной последовательности с альтернирующими фазами, $\varphi = \pi/2, \psi = \pi, \tau = 0.5 \text{ мс}, t_p = 50 \text{ мкс}$. Выборки сигнала проводились один раз в цикле

Вклад от второго спина

$$\rho_2 \sim S_x S_e \sin(\Omega_1 t_e) \cos(\Delta_2 t_c / 2) \sin(\omega_{e1} t_e) \sin(\omega_{e2} t_e) \sin(\alpha + \beta), \quad (19)$$

где $t_e = nt_c$ — эффективное дискретное время. Из этих выражений следует, что происходит обмен когерентностями между спинами. Вклад второго спина в поперечную намагниченность первого спина равен нулю, если $\Omega = 0$. Экспериментальная кривая нестационарной нутации, полученная с помощью последовательности (12) без подготовительного импульса [6], приведена на рис. 1. Она представляет собой затухающие синусоидальные колебания и качественно согласуется с полученными выражениями (18) и (19). Затухание определяется величиной гамильтониана диполь-дипольных взаимодействий (множитель $\cos(\Omega_1 t_e)$) и перемешиванием колебаний с комбинациями частот ω_{e1} и ω_{e2} .

В. Последовательность (12) с 90°-ым подготовительным импульсом

Начальная матрица плотности после 90°-го импульса пропорциональна $S_x S_e$ и $S_e S_x$ для первого и второго спинов соответственно. Первый спин создает наблюдаемую когерентность

$$\rho_1 \sim S_x S_e \{ \cos(\Omega_1 t_e) [\cos(\omega_{e1} t_e) \cos(\omega_{e2} t_e) + \sin(\omega_{e1} t_e) \sin(\omega_{e2} t_e) \cos(\alpha + \beta)] \times \cos^2(\Delta_1 t_c / 2) + (\cos^2 \alpha \cos(\omega_{e1} t_e) + \cos^2 \beta \cos(\omega_{e2} t_e)) \sin^2(\Delta_1 t_c / 2) \}. \quad (20)$$

Вклад от второго спина равен

$$\rho_2 \sim S_x S_e \{ \sin(\Omega_1 t_e) [- \sin(\omega_{e1} t_e) \cos(\omega_{e2} t_e) \cos \alpha + \cos(\omega_{e1} t_e) \sin(\omega_{e2} t_e) \cos \beta] \cos(\Delta_1 t_c / 2) \cos(\Delta_2 t_c / 2) + (- \cos^2 \alpha \cos(\omega_{e1} t_e) + \cos^2 \beta \cos(\omega_{e2} t_e) - \sin^2 \alpha + \sin^2 \beta) \sin(\Delta_1 t_c / 2) \sin(\Delta_2 t_c / 2) \}. \quad (21)$$

Экспериментальная кривая [6] для этого случая приведена на рис. 2 и, согласно полученным выражениям, представляет собой затухающие косинусоидальные колебания.

4. ЭХО В ЭФФЕКТИВНОМ ПОЛЕ

Сигналы эха в эффективном поле формируются с помощью многоимпульсной последовательности [4–6]

$$\varphi_y - (\tau_1 - \psi_x - 2\tau_1 - \psi_{-x} - \tau_1)_n - (\tau_1 - \psi_{-x} - 2\tau_1 - \psi_x - \tau_1)_N. \quad (22)$$

Следовательно, для его анализа необходимо рассмотреть все возникающие под воздействием средних гамильтонианов (14) и (15) когерентности (за время $\tau_e = nt_c$) и их обратную эволюцию после инверсии фазы радиочастотного поля в последовательности. Для этой части последовательности средний гамильтониан (15) меняет знак. Подготовительный импульс φ_y возбуждает поперечную намагниченность $S_x S_e$, далее под воздействием суммы гамильтонианов (14) и (15) из нее образуются ортогональная синфазная когерентность $S_y S_e$, две антифазные когерентности $S_x S_z$ и $S_y S_z$ и двухквантовые когерентности $S_x S_y$ и $S_y S_x$. После инверсии фазы вклад в наблюдаемую когерентность $S_x S_e$ дают дополнительно антифазная когерентность $S_x S_z$ и ортогональная синфазная когерентность $S_y S_e$. Согласно (14) и (15), на первом этапе происходят вращения с комбинациями трех частот Ω_1 , ω_{e1} и ω_{e2} . После обращения фазы происходит схождение когерентности на одной частоте и расхождение на другой. Наблюдаемая когерентность $S_x S_e$ и антифазная когерентность $S_x S_z$ дают члены, расходящиеся с частотой Ω_1 и сходящиеся на частотах $(\omega_{e1} - \omega_{e2})$ и $(\omega_{e1} + \omega_{e2})$ соответственно:

$$\begin{aligned} \rho(S_x S_e) \sim & \cos^2(\Delta_1 t_c / 2) \cos^2 [(\alpha + \beta) / 2] \sin \alpha \sin \beta \times \\ & \times \cos [\Omega_1 (t_e + \tau_e)] \cos [(\omega_{e1} - \omega_{e2})(t_e - \tau_e)], \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \rho(S_x S_z) \sim & \sin^2(\Delta_1 t_c / 2) \cos^2 [(\alpha + \beta) / 2] \sin \alpha \sin \beta \times \\ & \times \cos [\Omega_1 (t_e + \tau_e)] \cos [(\omega_{e2} + \omega_{e2})(t_e - \tau_e)]. \end{aligned} \quad (24)$$

Этот сигнал затухает с эффективным временем спин-спиновой релаксации $T_{2e} = 1/\Omega_1$. Ортогональная синфазная когерентность дает вклад, полностью сходящийся на частотах ω_{e1} и ω_{e2} . Таким образом, в данном эксперименте время затухания сигналов эха не зависит от неоднородного уширения, что позволяет рекомендовать описанную выше методику для измерения времени диполь-дипольных взаимодействий в системах с неоднородно уширенным спектром. Спад огибающей сигналов эха, полученный с помощью последовательности (22), приведен в [6] на рис. 4. Время затухания составляет около 20 мс, в то время как T_2 в этом образце, измеренное с помощью двухимпульсной методики Хана, равно 7 мс.

Другой подход к анализу сигналов эха в эффективном поле заключается в расчете среднего гамильтониана для «суперцикла», состоящего из двух циклов с инверсными фазами. С помощью такой последовательности

$$\varphi_y - (\tau - \psi_x - 2\tau - \psi_{-x} - \tau)_n - [(\tau - \psi_{-x} - 2\tau - \psi_x - \tau)_{2n} - (\tau - \psi_x - 2\tau - \psi_{-x} - \tau)_{2n}]_N \quad (25)$$

получены многократные сигналы эха в эффективном поле [5, 6]. Рассчитанный таким образом средний гамильтониан будет описывать огибающую сигналов эха в этой последовательности. Дипольный гамильтониан (14) в этом случае не изменяется, а гамильтониан взаимодействия с радиочастотным полем (15) преобразуется к виду

$$\begin{aligned} \bar{H}_1^{(0)} &= \frac{4\omega_1 t_p}{t_c} \left[\frac{\sin^2(\Delta_1 t_c/4)}{\cos(\Delta_1 \tau)} (S_x S_e \cos(\Delta_1 t_c/2) + S_y S_e \sin(\Delta_1 t_c/2)) + \right. \\ &+ \left. \frac{\sin^2(\Delta_2 t_c/2)}{\cos(\Delta_2 \tau)} (S_e S_x \cos(\Delta_2 t_c/2) + S_e S_y \sin(\Delta_2 t_c/2)) \right] = \\ &= \frac{4\omega_1 t_p}{t_c} \exp [i(S_z S_e \Delta_1 + S_e S_z \Delta_2) t_c] \left(S_x S_e \frac{\sin^2(\Delta_1 t_c/4)}{\cos(\Delta_1 \tau)} + \right. \\ &+ \left. S_e S_x \frac{\sin^2(\Delta_2 t_c/4)}{\cos(\Delta_2 \tau)} \right) \exp [-i(S_z S_e \Delta_1 + S_e S_z \Delta_2)], \end{aligned} \tag{26}$$

где t_c теперь обозначает длительность всего «суперцикла». Этот гамильтониан описывает нестационарную нутацию в эффективном поле многоимпульсной последовательности (22) при условии, что стробирование сигнала производится один раз за «суперцикл». По форме он близок к выражению (15) и отличается только коэффициентами перед операторами и самими операторами, в которых S_y заменяется на S_x .

Соответственно и решение квантового уравнения Лиувилля близко по форме выражению (21)

$$\begin{aligned} \rho \sim S_x S_e \{ \cos(\Omega_1 t_e) [\cos(\omega_{e1} t_e) \cos(\omega_{e2} t_e) + \sin(\omega_{e1} t_e) \sin(\omega_{e2} t_e) \cos(\alpha + \beta)] + \\ + \cos^2 \alpha \cos(\omega_{e1} t_e) + \cos^2 \beta \cos(\omega_{e2} t_e) + \sin^2 \alpha + \sin^2 \beta \} \sin(\Delta_1 \tau). \end{aligned} \tag{27}$$

Эти закономерности отражает экспериментальная кривая рис. 3 [6], огибающая которой демонстрирует двухэкспоненциальный спад. Быстрая экспонента вероятно определяется временем T_{2e} , а медленная — формированием многоспиновой когерентности.

Вклад от второго спина проявляет тот же характер, но здесь выражения типа $\cos(\omega(t_e - \tau_e))$ заменяется на $\sin(\omega(t_e - \tau_e))$. Вероятно этим объясняется «спаривание» сигналов эха, наблюдаемое на рис. 3.

Для перехода к многочастичной задаче необходимо выполнить усреднение полученных выражений для матрицы плотности по дипольным и квадрупольным частотам с

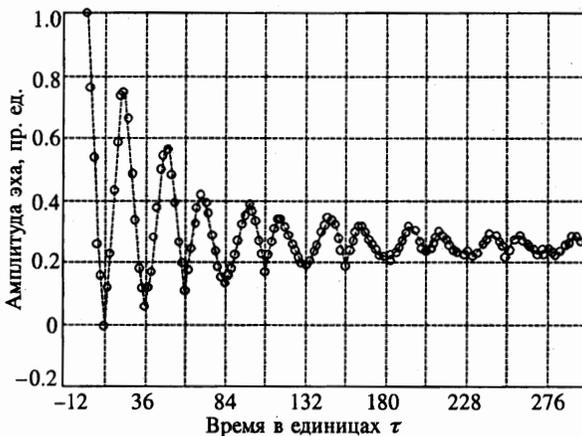


Рис. 3. Многократные сигналы эха в эффективном поле, полученные с помощью последовательности (26) для $\tau = 0.3$ мс, $t_p = 50$ мкс, $n = 3$; сеткой отмечены точки инверсии фазы

соответствующими функциями распределения. Разумеется, в этом случае решение ни в коей мере не становится более «многочастичным». Однако приближения здесь не более грубые, чем в широко распространенных методах, использующих вычисление второго момента или итерационную процедуру (если она ограничена двумя итерациями) [7]. В обоих случаях вычисляется двойной коммутатор, что соответствует расщеплению уравнений до возбуждения трехспиновой когерентности [16].

Хороший обзор методов описания нестационарной нутации в ЭПР в твердом теле, где необходимо учитывать большое неоднородное уширение, приведен в [19]. Здесь предпочтение отдается феноменологическому описанию с использованием уравнения Блоха вместо уравнения Лиувилля. В приближении спиновых пакетов нестационарная нутация представляет собой затухающие со временем T_2 колебания с частотой, равной амплитуде микроволнового поля ω_1 :

$$M_y(t) = M_z(0) \sin(\omega_1 t) \exp(-t/T_2)$$

при условии, что начальная намагниченность направлена вдоль оси z . Этот подход может быть использован и для интерпретации нестационарной нутации в эффективном поле многоимпульсных последовательностей, так как средние гамильтонианы (14), (15), (26) формально (по операторам) аналогичны гамильтониану, описывающему нестационарную нутацию в стационарном микроволновом поле в ЭПР. Для сравнения полезно рассмотреть также сигналы нестационарной нутации и эха в эффективном поле однофазной многоимпульсной последовательности

$$\varphi_x - (\tau - \psi_x - \tau)_n. \quad (28)$$

Средний гамильтониан для этой последовательности записывается в виде

$$\begin{aligned} \bar{H}_1^{(0)} &= \frac{2\omega_1}{t_c} \left[\frac{\sin(\Delta_1 t_p)}{\Delta_1} (S_x S_e \cos(\Delta_1 \tau) + S_y S_e \sin(\Delta_1 \tau)) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\sin(\Delta_2 t_p)}{\Delta_2} (S_e S_x \cos(\Delta_2 \tau) + S_e S_x \sin(\Delta_2 \tau)) \right] \simeq \\ &\simeq \frac{2\omega_1 t_p}{t_c} \exp[i(S_z S_e \Delta_1 + S_e S_z \Delta_2) t_c] (S_x S_e + S_e S_x) \exp[-i(S_z S_e \Delta_1 + S_e S_z \Delta_2) t_c], \quad (29) \end{aligned}$$

а экспериментальные кривые нестационарной нутации и сигнала эха, возникающие после инверсии фазы, приведены на рис. 1 и 2 в работе [4]. Частота осцилляций в этом случае, равная $2\omega_1 t_p / t_c$, максимальна, меньше для последовательности с альтернирующими фазами (12) $4\omega_1 t_p \sin(\Delta_{1,2} \tau) / t_c$ (рис. 2) и еще меньше для суперцикла последовательности (22) $4\omega_1 t_p \sin^2(\Delta_{1,2} t_c / 4) / t_c \cos(\Delta_{1,2} \tau)$ (рис. 3), на котором осцилляции практически не наблюдаются.

Все эксперименты, на которые сделаны ссылки, выполнены на монокристаллических образцах нитрита натрия NaNO_2 (ЯКР ^{14}N) при температуре 77К на переходе $+ \leftrightarrow 0$. Более подробное описание экспериментальных методик приведено в оригинальных работах [4–6].

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретическое рассмотрение сигналов эха и нестационарной нутации в эффективном поле многоимпульсных последовательностей, полученных экспериментально

и описанных в предыдущих работах [4–6], показало, что предложенная методика может быть использована для экспериментального определения истинного времени спиновой релаксации в спиновых системах с неоднородно уширенным спектром. Как следует из результатов экспериментов, времена спада огибающей сигналов эха и затухания нестационарной нутации в эффективном поле в несколько раз превышают время спада огибающей сигналов обычного эха, измеренное с помощью двухимпульсной методики Хана. Это объясняется тем, что в системах с неоднородно уширенным спектром дипольный резервуар уже не представляется интегралом движения, его место занимает сумма дипольного гамильтониана и гамильтониана, описывающего расщепление уровней взаимодействующих спинов. Как следствие этого время спада поперечной намагниченности, измеренное методом Хана, определяется значениями обоих этих гамильтонианов. Многоимпульсная последовательность разделяет эти гамильтонианы, перенося неоднородное уширение в подпространство внешнего радиочастотного поля. В результате может быть выбрано представление, в котором дипольный гамильтониан (хотя и масштабированный) становится интегралом движения.

Таким образом, осцилляции нестационарной нутации определяются средним гамильтонианом радиочастотного поля (с учетом неоднородного уширения), а их затухание — гамильтонианом диполь-дипольных взаимодействий. Инверсия фазы радиочастотного поля приводит к формированию эха, при этом изохроматы, вызывающие осцилляции, рефокусируются.

Количественное сравнение полученных результатов с экспериментом требует отдельного рассмотрения после анализа нестационарной нутации в эффективном поле в другом подпространстве. Для этого требуется выполнить усреднения по дипольным и квадрупольным частотам. Наибольший интерес вызывает наблюдаемая экспериментально нестационарная нутация в последовательности со 180° -ми импульсами и нулевым подготовительным импульсом. Вероятно эти сигналы обусловлены взаимной корреляцией дипольных и квадрупольных частот по объему образца. Если это так, то предлагаемая методика может оказаться полезным инструментом для изучения внутренней структуры (однородности) кристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-03-33911).

Литература

1. Дж. Уо, *Новые методы ЯМР в твердых телах*, Мир, Москва (1978).
2. У. Хеберлен, М. Меринг, *ЯМР высокого разрешения в твердых телах*, Мир, Москва (1980).
3. D. Ya. Osokin, *Phys. Stat. Sol. (b)* **102**, 681 (1980).
4. В. Л. Ермаков, Р. Х. Курбанов, Д. Я. Осокин, В. А. Шагалов, *Письма в ЖЭТФ* **54**, 464 (1991).
5. Д. Я. Осокин, Р. Х. Курбанов, В. А. Шагалов, *Письма в ЖЭТФ* **62**, 289 (1995).
6. D. Ya. Osokin and V. A. Shagalov, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **10**, 63 (1997).
7. М. Гольдман, *Спиновая температура и ЯМР в твердых телах*, Мир, Москва (1972), с. 301, 113, 304.
8. В. А. Ацаркин, *Динамическая поляризация ядер в твердых диэлектриках*, Наука, Москва (1980).
9. Г. Р. Хуцишвили, *ЖЭТФ* **50**, 1641 (1966).

10. К. М. Салихов, А. Г. Семенов, Ю. Д. Цветков, *Электронное спиновое эхо и его применение*, Наука, Новосибирск (1976).
11. Я. С. Лебедев, В. И. Муромцев, *ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов*, Химия, Москва (1972).
12. А. М. Portis, *Phys. Rev.* **91**, 1071 (1953).
13. И. А. Сафин, Д. Я. Осокин, *Ядерный квадрупольный резонанс в соединениях азота*, Наука, Москва (1977), с. 25.
14. Р. Эрнст, Дж. Боденхаусен, А. Вокаун, *ЯМР в одном и двух измерениях*, Мир, Москва (1990), с. 57.
15. Д. Я. Osokin, *J. Molec. Struct.* **83**, 243 (1982).
16. M. Munowitz, *Coherence and NMR*, A Wiley-Interscience publication (1988), p. 39.
17. M. Matti Maricq, *Phys. Rev. B* **33**, 4501 (1986).
18. V. L. Ermakov and D. Ya. Osokin, *Molec. Phys.* **53**, 1335 (1984).
19. D. Stehlik, C. H. Bock, and M. C. Thurnauer, in *Advanced EPR in Biology and Biochemistry*, ed. by A. J. Hoff, Amsterdam (1989).