ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

№ 12 ФИЗИКА 1984

## ФИЗИКА МАГНИТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 539.2 : 194

*РЯБУШКИН Д. С., СЕРГЕЕВ Н. А.*

# ИССЛЕДОВАНИЕ МЕДЛЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДВИЖЕНИЙ ПО ФОРМЕ СОЛИД-ЭХА

Предложен новый подход к исследованию медленных молекулярных движений в твердых телах по форме солид-эха. Показано, что и в случае наличия в твердом теле молекулярной подвижности солид-эхо позволяет восстановить форму сигнала спада свободной индукции.

К актуальным проблемам импульсного ядерного магнитного резонанса (ЯМР) относятся задачи, связанные с выяснением влияния молекулярной подвижности на характер откликов ядерных спиновых систем. Решение подобных задач представляет интерес не только с точки зрения теории, разработки новых вычислительных методов, но и с точки зрения практического их использования, поскольку одной из основных областей применения метода ЯМР является исследование атомной и молекулярной подвижности в твердых телах.

В настоящей работе исследуется влияние молекулярной подвижности на форму и характер затухания откликов ядерной спиновой системы на действие двухимпульсной последовательности $90°—\tau—90°_{90°}$.

В 1962 году Паулс и Мэнсфилд показали, что если к спиновой системе в момент времени $\tau$ после действия первого 90°-импульса приложить второй 90°-импульс, сдвинутый по фазе относительно первого на 90°, то в момент $2\tau$ наблюдается эхо, которое получило название солид-эхо [1, 2]. Это эхо в отличие от классического эха Хана [3], наблюдаемого в жидкостях, и квадрупольного в твердых телах [4, 5] обусловлено однородными диполь-дипольными взаимодействиями. В [1, 2] было показано, что при малых $\tau$ форма солид-эха достаточно хорошо воспроизводит форму спада свободной индукции (ССИ) на малых временах, включая и $\tau\to 0$. Это очень важно с практической точки зрения, поскольку начальный участок ССИ обычно не регистрируется из-за «мертвого» времени приемника. В то же время самая надежная и полезная информация о поведении спиновой системы получается из рассмотрения начального участка ССИ.

Анализ формы солид-эха ограничивался в [1, 2] случаем «жесткой» решетки. При исследовании молекулярных движений в твердых телах по форме ССИ также возникают проблемы, связанные с «мертвым» временем приемника. Можно предполагать, что исследование молекулярных движений по форме солид-эха позволит и в этом случае обойти проблему «мертвого» времени.

Задачу о форме сигнала солид-эха в спиновых системах с молекулярной подвижностью будем решать, используя метод релаксационных уравнений (случайных траекторий) [6, 7]. Ранее этот метод был нами использован для анализа формы ССИ в твердых телах с молекулярной подвижностью [8].

Форма сигнала солид-эха $V(\tau+t)$ определяется выражением

$$V(\tau+t) = \mathrm{Sp}\{<\rho(\tau+t)> I_x\}/\mathrm{Sp}(I_x^2), \tag{1}$$

где $<\rho(\tau+t)>$—усредненная по случайному движению матрица плотности, описывающая поведение спиновой системы в момент времени $(\tau+t)$; $t$ — время после действия второго импульса.

В нулевой момент времени матрица плотности $\rho(0^-)$ пропорциональна $z$-составляющей полного ядерного спина [9]:

$$\rho(0^-) \sim I_z. \tag{2}$$

После действия первого 90°-импульса, приложенного вдоль оси $Y$ во вращающейся системе координат (ВСК), матрица плотности принимает вид:

$$\rho(0^+) \sim e^{i\frac{\pi}{2}I_y} I_z e^{-i\frac{\pi}{2}I_y} = I_x. \tag{3}$$

В промежутке между действиями двух импульсов ($0^+$—$\tau$) эволюция матрицы плотности описывается уравнением Лиувилля:

$$\frac{dI_x(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar}[H(t),\ I_x]. \tag{4}$$

Здесь $H(t)$ — гамильтониан, описывающий взаимодействия в ядерной спиновой системе (спин-спиновый гамильтониан).

В общем случае решение уравнения (4) представляет собой трудную математическую задачу. Однако, как показано в [10—12], для молекулярных движений, описываемых случайным марковским процессом, уравнение (4) может быть сведено к следующему уравнению для неполного среднего $\bar{I}_x(\Omega_i,\ t)$:

$$\frac{d\bar{I}_x(\Omega_i,\ t)}{dt} = \frac{i}{\hbar}[H(\Omega_i),\ \bar{I}_x(\Omega_i,\ t)] + \sum_j W_{ij}\bar{I}_x(\Omega_j,\ t), \tag{5}$$

где $\Omega_i$ $(i=1,\ 2,\ldots,\ n)$ — пространственные конфигурации, которые спиновая система «посещает» в результате молекулярного движения, и $W_{ij}(i\neq j)$ — вероятность перехода спиновой системы от конфигурации $\Omega_i$ к $\Omega_j$. Величина $\bar{I}_x(\Omega_i,\ t)$ получена в результате усреднения $I_x(t)$ по случайным траекториям, у которых один конец траектории $(\Omega_i)$ фиксирован.

Для многоспиновых систем найти точное решение уравнения (5) не представляется возможным. Поэтому мы будем искать его в виде ряда Тейлора по степеням $t$:

$$\bar{I}_x(\Omega_i,\ t) = \sum_{m=0}^{\infty}\frac{1}{m!}\frac{d^m\bar{I}_x(\Omega_i,\ t)}{dt^m}\bigg|_{t=0}\cdot t^m =$$

$$= \bar{I}_x(\Omega_i,\ 0) + At + \frac{1}{2}Bt^2 + \frac{1}{6}Ct^3 + \frac{1}{24}Dt^4 + \ldots . \tag{6}$$

В момент времени $\bar{\tau}$ к спиновой системе прикладывается второй 90°-импульс, сдвинутый по фазе на 90° относительно первого импульса (направленный вдоль оси $X$ во ВСК). Матрица плотности после действия второго импульса будет пропорциональна

$$\bar{\rho}(\Omega_i,\ \overset{+}{\tau}) \sim \tilde{I}_x(\Omega_i,\ 0) + \tilde{A}\tau + \frac{1}{2}\tilde{B}\tau^2 + \frac{1}{6}\tilde{C}\tau^3 + \frac{1}{24}\tilde{D}\tau^4 + \ldots, \tag{7}$$

где

$$\tilde{R} = e^{i\frac{\pi}{2}I_x} R e^{-i\frac{\pi}{2}I_x}. \tag{8}$$

После окончания действия второго радиочастотного импульса развитие во времени матрицы плотности вновь определяется гамильтонианом $H(t)$ и описывается уравнением (5) с начальным условием, определяемым выражением (7). Решение уравнения (5) также будем искать в виде ряда Тейлора по $t$:

$$\bar{\rho}(\Omega_i, \tau + t) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \frac{d^m \bar{\rho}(\Omega_i, \tau + t)}{dt^m}\bigg|_{t=0} \cdot t^m. \tag{9}$$

Производные $d^m\bar{\rho}(\Omega_i, \tau + t)/dt^m|_{t=0}$ находятся из релаксационного уравнения (5) с учетом начального условия (7). Окончательное выражение для $<\rho(\tau + t)>$ находится путем усреднения $\bar{\rho}(\Omega_i, \tau + t)$ по $\Omega_i$:

$$<\rho(\tau + t)> = \sum_i \bar{\rho}(\Omega_i, \tau + t). \tag{10}$$

После несложных, но громоздких выкладок получим следующее выражение для формы сигнала солид-эха:

$$\begin{aligned} V(\tau + t) = \Big[ 1 - \frac{1}{2!} M_2 (t - \tau)^2 + \frac{1}{4!} M_4 (t - \tau)^4 + \ldots \Big( -\frac{6}{4!} M_{4x} t^2 \tau^2 \Big) + \\ + \ldots \Big) \Big] - \frac{1}{3!} \sum_{i,j} P_j W_{ij} [F_{ii} + F_{ij}] (t^3 - 3t^2\tau - 3\tau^2 t + \tau^3) - \\ - \frac{1}{4!} \sum_{i,j,\kappa} P_\kappa W_{ij} W_{j\kappa} [F_{ii} + F_{ij} + F_{i\kappa}] (t^4 - 4t^3\tau - 4t\tau^3 - 6t^2\tau^2 + \tau^4) + \ldots, \end{aligned} \tag{11}$$

где

$$F_{ij} = \mathrm{Sp}\,\{[H(\Omega_i),\ [H(\Omega_j),\ I_x]\, I_x]\}/\hbar^2\, \mathrm{Sp}\,(I_x^2), \tag{12}$$

а $M_2$ и $M_4$ — второй и четвертый моменты линии поглощения ЯМР «жесткой» решетки [13]; $M_{4x}$ — поправочный член, описывающий затухание амплитуды солид-эха [2].

Обычно в диамагнитных твердых телах основным взаимодействием, определяющим спиновую динамику, является диполь-дипольное взаимодействие между магнитными моментами ядер. В этом случае гамильтониан взаимодействия $H$ имеет вид

$$H = \sum_{\kappa > l} b_{\kappa l} (\boldsymbol{I}_\kappa \cdot \boldsymbol{I}_l - 3 I_{\kappa z} I_{lz}) \frac{\gamma^2 \hbar^2}{2}, \tag{13}$$

где

$$b_{\kappa l} = R_{\kappa l}^{-3} (3 \cos^2 \vartheta_{\kappa l} - 1), \tag{14}$$

$R_{\kappa l}$ — радиус-вектор, соединяющий $\kappa$-е и $l$-е ядра; $\vartheta_{\kappa l}$ — угол между вектором внешнего магнитного поля $\mathrm{H}_0$ и $\boldsymbol{R}_{\kappa l}$.

Подставляя (14) в (12) и вычисляя шпуры от произведений спиновых операторов, получим:

$$F_{ij} = -\frac{3}{4} \gamma^4 \hbar^2 I (I + 1) \frac{1}{N} \sum_{\kappa \neq l} b_{\kappa l}(\Omega_i)\, b_{\kappa l}(\Omega_j). \tag{15}$$

В качестве примера использования выражения (11) рассмотрим модель молекулярной подвижности, согласно которой $P_i = 1/n$ и $W_{ij}(i \neq j) = 1/n\tau_c$, $\tau_c$ — время корреляции, характеризующее случайный молекулярный процесс. Этой модели, в частности, соответствует модель реориентационной подвижности молекул в твердом теле. Тогда для $V(\tau + t)$ находим:

$$V(\tau+t) = V_{\text{П-С}}(\tau+t) + \frac{1}{3!}\frac{\Delta M_2}{\tau_c}(t^3 - 3t^2\tau - 3\tau^2 t + \tau^3) -$$
$$-\frac{1}{4!}\frac{\Delta M_2}{\tau_c^2}(t^4 - 4t^3\tau - 4t\tau^3 - 6t^2\tau^2 + \tau^4) + \ldots . \qquad (16)$$

Здесь $\Delta M_2 = M_{2ж.р} - M_{2подв}$, $M_{2ж.р}$ — второй момент линии поглощения ЯМР „жесткой“ решетки ($\tau_c \gg M_2^{-1/2}$) и $M_{2подв}$ — второй момент, суженной движением формы линии ЯМР ($\tau_c \ll M_2^{-1/2}$); $V_{\text{П-С}}(\tau+t)$ — выражение, полученное ранее Паулсом и Стрейнджем для случая, когда $\tau_c \to \infty$ [2].

Если обозначить $(t-\tau)$ через $t'$, то из выражения (16) для формы сигнала солид-эха получим:

$$V(t'+2\tau) = 1 - \frac{1}{2!}M_2 t'^2 + \frac{1}{3!}\frac{\Delta M_2}{\tau_c}t'^3 + \frac{1}{4!}M_4 t'^4 -$$
$$-\frac{1}{4!}\frac{\Delta M_2}{\tau_c^2}t'^4 + \ldots \qquad (17)$$
$$-\frac{2}{3}\frac{\Delta M_2}{\tau_c}\tau^3 - \frac{\Delta M_2}{\tau_c}\tau^2 t' + \frac{1}{2}\frac{\Delta M_2}{\tau_c^2}(\tau^4 + 2\tau^3 t' + \tau^2 t'^2) -$$
$$-\frac{6}{4!}M_{4x}(\tau + t')^2\tau^2 + \ldots .$$

В [8] рассматривался вопрос о вычислении ССИ в спиновых системах с реориентационной подвижностью и получено следующее выражение для формы ССИ $G(t)$:

$$G(t) = 1 - \frac{M_2}{2!}t^2 + \frac{\Delta M_2}{3!\tau_c} + \frac{M_4}{4!}t^4 - \frac{\Delta M_2}{4!\tau_c^2}t^4 + \ldots . \qquad (18)$$

Из сравнения выражений (17) и (18) следует, что при малых $\tau$, $t'$ форма сигнала солид-эха воспроизводит форму сигнала ССИ на малых временах и тем самым методика солид-эха позволяет и в случае наличия в твердом теле молекулярной подвижности решить проблему «мертвого» времени.

Для проверки полученных выше выражений нами был проведен расчет формы сигнала солид-эха для простой модели: двухспиновая система ($I_1 = I_2 = 1/2$), «прыгающая» по двум неэквивалентным положениям. Эта задача имеет точное решение и представляет, на наш взгляд, не только академический интерес. В результате вычислений получены следующие выражения для $V(\tau+t)$:

1) $\kappa > 0$

$$V(\tau+t) = \frac{4}{\kappa}e^{-(\tau+t)/2\tau_c}\cdot\cos\left[\frac{1}{2}(a_1+a_2)(\tau-t)\right]\times \qquad (19)$$
$$\times\left[(a_1-a_2)^2\cdot\cos\frac{1}{2}\sqrt{\kappa}(\tau-t) - \frac{1}{\tau_c^2}\cos\frac{1}{2}\sqrt{\kappa}(t+\tau) + \right.$$
$$\left. + \frac{\sqrt{\kappa}}{\tau_c}\sin\frac{1}{2}\sqrt{\kappa}(\tau+t)\right];$$

2) $\kappa < 0$

$$V(\tau+t) = -\frac{4}{\kappa}e^{-(\tau+t)/2\tau_c}\cdot\cos\left[\frac{1}{2}(a_1+a_2)(\tau-t)\right]\times$$
$$(20)$$

$$\times\left[-(a_1-a_2)^2 \operatorname{ch}\frac{1}{2}\sqrt{-\kappa}(\tau-t)+\frac{1}{\tau_c^2}\operatorname{ch}\frac{1}{2}\sqrt{-\kappa}(\tau+t)+\right.$$
$$\left.+\frac{1}{\tau_c}\sqrt{-\kappa}\operatorname{sh}\frac{1}{2}\sqrt{-\kappa}(\tau+t)\right].$$

Здесь $\kappa=(a_1-a_2)^2-\frac{1}{\tau_c^2}$;

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

Для предельных случаев, когда $\tau_c\to\infty$ (отсутствует молекулярное движение) и $\tau_c\to 0$ (быстрые молекулярные движения), из выражений (19) и (20) получим:

$$\tau_c\to\infty: V(\tau+t)=\frac{1}{2}[\cos a_1(\tau-t)+\cos a_2(\tau-t)];$$

$$\tau_c\to 0: V(\tau+t)=\cos\left[\frac{1}{2}(a_1+a_2)(\tau-t)\right].$$

Раскладывая (19) и (20) в ряд Тейлора по $\tau$ и $t$, находим:

$$V(\tau+t)=1-\frac{(t-\tau)^2}{2!}\left[\frac{a_1^2+a_2^2}{2}\right]+\frac{(t-\tau)^4}{4!}\left[\frac{a_1^4+a_2^4}{2}\right]-$$
$$-\frac{1}{2}W(a_1-a_2)^2\left[-\frac{t^3}{6}+\frac{t^2\tau}{2}+\frac{t\tau^2}{2}-\frac{\tau^3}{6}\right]+ \qquad (21)$$
$$+\frac{1}{24}W^2(a_1-a_2)^2(-t^4+4t^3\tau+6t^2\tau^2+4t\tau^3-\tau^4),$$

что полностью совпадает с выражением (16) и тем самым подтверждает правильность полученных результатов для многоспиновой системы с молекулярной подвижностью.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Powles J. G., Mansfield P. Phys. Lett., 1962, **2**, 58.
2. Powles J. G., Strange J. H. Proc. Phys. Soc., 1963, **6**, 82.
3. Hahn E. L. Phys. Rev., 1950, **80**, 580.
4. Solomon I. Phys. Rev., 1958, **110**, 61.
5. Mansfield P., Mahlaughlin D. E., Butterworlh J. J. Phys. C, 1970, **3**.
6. Корст Н. Н., Анциферова Л. И. УФН, 1978, **126**, 67.
7. Александров И. В. Теория магнитной релаксации. М., Наука, 1975.
8. Сергеев Н. А., Рябушкин Д. С. Изв. вузов, Физика, 1982, № 7, 48.
9. Хеберлен У., Меринг М. ЯМР высокого разрешения в твердых телах. М., Мир, 1980.
10. Корст Н. Н. ТМФ, 1971, **6**, 265.
11. Kubo R. J. Phys. Soc. Japan, Suppl, 1969, **26**, 1.
12. Johnson C. J. Chem. Phys., 1964, **41**, 3277.
13. Van Vleck J. N. Phys. Rev., 1948, **74**, 1148.


Симферопольский госуниверситет
им. М. В. Фрунзе

Поступила в редакцию
18 июля 1983 г.