

**ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ТЕРМОДИНАМИКИ,
СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ**

УДК 539.2:194

Д. С. Рябушкин, Н. А. Сергеев, В. С. Федорчук, Ю. Н. Москвич

**МАГИЧЕСКОЕ ЭХО В ЯМР ТВЕРДОГО ТЕЛА
И МЕДЛЕННЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ДВИЖЕНИЯ**

В последние годы для исследования молекулярных движений в твердых телах методом ЯМР широко используются многоимпульсные последовательности [1], что значительно расширило прикладные возможности метода ЯМР и поставило ряд задач, связанных с выяснением поведения ядерных спиновых систем при наличии случайных молекулярных движений и мощных импульсных возмущений.

В работе [2] впервые было показано, что, используя специальным образом «сконструированную» импульсную серию, можно получить эхо в твердых телах на временах $t \approx T_2$ (T_2 — время спин-спиновой релаксации). Это необычное эхо получило название магического [3—5]. Все предыдущие рассмотрения магического эха ограничивались случаем «жесткой» кристаллической решетки. В настоящей работе анализируется магическое эхо в твердых телах с молекулярной подвижностью. Рассмотрение проводится на примере магической серии, предложенной в работе [4] (рис. 1): $(\tau - P_x - 2\tau - P_x - \tau)^n - P_y - 6n\tau$. Здесь P_x и P_y — 90° -ные импульсы, подаваемые соответственно вдоль осей x и y во вращающейся системе координат, n — число циклов в импульсной серии, τ — временной интервал между импульсами.

Рассмотрим спиновую систему, основным взаимодействием в которой является диполь-дипольное взаимодействие. Секулярная часть гамильтониана диполь-дипольного взаимодействия имеет вид [6]

$$\mathcal{H}(t) = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{2} \sum_{i>j} R_{ij}^{-3}(t) [1 - 3\cos^2 \vartheta_{ij}(t)] (3I_{iz}I_{jz} - \mathbf{I}_i \mathbf{I}_j), \quad (1)$$

где γ — гиромагнитное отношение ядер, \mathbf{I}_i — векторный оператор i -го спина, ϑ_{ij} — угол между вектором \mathbf{R}_{ij} , соединяющим ядра i и j , и внешним постоянным магнитным полем \mathbf{H}_0 .

Предполагая, что случайный процесс, описывающий молекулярную подвижность, носит гаусс-марковский характер, и используя разложение Магнуса [1], получим следующее выражение для амплитуды отклика ЯМР в момент времени $6n\tau$:

$$V(6n\tau) = \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[\int_0^{4n\tau} dt' \int_0^{4n\tau} dt'' h(t' - t'') g(t') g(t'') - \right. \right. \\ \left. \left. - 2 \int_0^{4n\tau} dt' \int_{4n\tau}^{6n\tau} dt'' h(t' - t'') g(t') + \int_{4n\tau}^{6n\tau} dt' \int_{4n\tau}^{6n\tau} dt'' h(t' - t'') \right] \right\}, \quad (2)$$

где

$$h(t' - t'') = \text{Sp} \{ \overline{[\mathcal{H}(t'), \mathcal{H}(t''), I_x]} I_x \} / \text{Sp}(I_x^2), \quad (3)$$

чертой сверху обозначено среднее по случайному движению ядер, $g(t')$ — периодическая функция с периодом $t_c = 4\tau$, приведенная на рис. 1.

Представим $g(t)$ в виде разложения в ряд Фурье:

$$g(t) = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^{k+1} \frac{1}{2k+1} \cos(2k+1)\omega t, \quad \omega = \frac{\pi}{2\tau}. \quad (4)$$

Корреляционную функцию $h(t' - t'')$ для простоты выберем в виде

$$h(|t' - t''|) = \bar{M}_2 + \Delta M_2 \exp\{-|t' - t''|/\tau_c\}, \quad (5)$$

где $\Delta M_2 = M_2 - \bar{M}_2$, M_2 и \bar{M}_2 — соответственно вторые моменты «жесткой» и динамической линий ЯМР, τ_c — время корреляции, описывающее молекулярную подвижность.

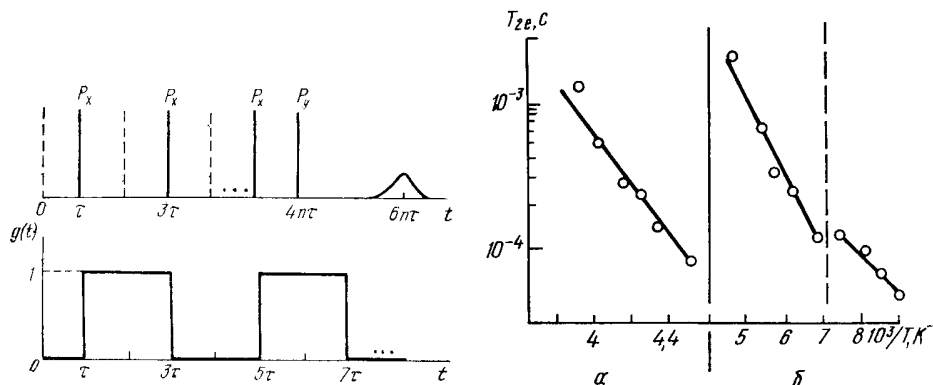


Рис. 1. Схема эксперимента по наблюдению магического эха и вид функции $g(t)$.

Рис. 2. Экспериментальные (точки) и теоретические (сплошные кривые) зависимости T_{2e} от T^{-1} для десмина (а) и циклогексана (б).

Подставляя (4) и (5) в (2) и вычисляя интегралы, получим

$$V(6n\tau) = \exp\left\{-\Delta M_2 \tau_c (2n\tau) \left[\sum_k \frac{m_k^2}{1 + (k\omega\tau_c)^2} + m_0^2 + 1 \right] - \right. \\ \left. - \Delta M_2 \tau_c^2 \left[\left(\sum_k \frac{m_k}{1 + (k\omega\tau_c)^2} \right)^2 [\exp(-4n\tau/\tau_c) - 1] - \sum_k \frac{m_k}{1 + (k\omega\tau_c)^2} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times [\exp(-2n\tau/\tau_c) - 1] [\exp(-4n\tau/\tau_c) - 1] + [\exp(-2n\tau/\tau_c) - 1] \right] \right\}, \quad (6)$$

где $m_k = \frac{2}{\pi} (-1)^{k+1} \frac{1}{2k+1}$, $m_0 = \frac{1}{2}$.

Если $n\tau \gg \tau_c$, то из (6) имеем

$$V(6n\tau) = \exp\{-6n\tau/T_{2e}\}, \quad (7)$$

где

$$T_{2e}^{-1} = \frac{1}{6} \Delta M_2 \tau_c \left(4 - \frac{\text{th } \alpha}{\alpha} \right), \quad \alpha = \frac{\tau}{\tau_c}. \quad (8)$$

Для проверки полученных выражений нами были измерены зависимости T_{2e} от температуры для циклогексана и десмина. Измерения проводились при $n=2$, τ изменялось от 5 до 35 мкс. Из (7) следует, что $T_{2e} = 6n\tau_E$, где τ_E — значение τ , при котором амплитуда эха умень-

шалась в e раз. Тогда из (8) находим

$$[(\Delta M_2)^2 \tau_E^2 n]^{-1} = \frac{1}{\alpha} \left(4 - \frac{\text{th } \alpha}{\alpha} \right). \quad (9)$$

По зависимости $4 - \text{th } \alpha/\alpha$ от α нетрудно определить α , а следовательно, и τ_c . Предполагая, что τ_c удовлетворяет закону Аррениуса $\tau_c = \tau_0 \exp(U/kT)$, по измеренным при разных температурах τ_c находим активационный барьер U .

На рис. 2 приведены экспериментальные и теоретические зависимости T_{2e}^{-1} от T^{-1} . Для циклогексана выбирались следующие параметры: $\Delta M_2 = 1,1 \text{ Э}^2$, $U = 9,3 \text{ ккал/моль}$ в случае высокотемпературной фазы (диффузия), $\Delta M_2 = 19,1 \text{ Э}^2$, $U = 5,4 \text{ ккал/моль}$ в случае низкотемпературной фазы (реориентация); для десмина $\Delta M_2 = 25 \text{ Э}^2$, $U = 8,2 \text{ ккал/моль}$. Из рис. 2 следует, что теоретические и экспериментальные результаты хорошо согласуются.

SUMMARY. Magic echo formation is investigated in solids with heat mobility. The local field method is applied for solving this problem. The type of stochastic function is supposed to be the Gauss-Markov one. The theoretical dependence of time T_{2e} on the inverse temperature is examined on desmine and cyclohexane. Good agreement of the theory and experiment is observed.

1. Хеберлен У., Меринг М. ЯМР высокого разрешения в твердых телах.— М.: Мир, 1980.— 504 с.
2. Schneider H., Schmiedel H. Negative time development of a nuclear spin system.— Phys. Lett. A, 1969, 30, N 5, p. 298—300.
3. Rhim W.-K., Pines A., Waugh J. S. Time-reversal experiments in dipolar coupled spin systems.— Phys. Rev. B, 1971, 3, N 3, p. 684—695.
4. Fenzke D., Rinck W., Schneider H. Measurement of the second moment in NMR using instationary methods.— In: Colloque AMPERE, Krakow: S. n., 1973, p. 156—158.
5. Waugh J. S., Rhim W.-K., Pines A. Spin echoes and Loschmidt's paradox.— Pure and Appl. Chem., 1972, 32, N 1/4, p. 317—324.
6. Абрагам А. Ядерный магнетизм.— М.: Изд-во иностр. лит., 1963.— 551 с.

Симфероп. ун-т им. М. Ф. Фрунзе

Получено 13.07.84

УДК 536.75:519.2

Р. Г. Зарипов

О ФЛУКТУАЦИЯХ ИЗМЕРЯЕМЫХ ВЕЛИЧИН В СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКЕ

В работе [1] предложен общий подход к нахождению границ точности измерения физических величин, основанный на методах термодинамических операторов флуктуаций [2] и несмещенного оценивания математической статистики [3]. При этом предполагалось, что состояние ансамбля систем описывается распределением $\rho = \rho_Q(\omega)$, зависящим от одномерного параметра Q , и измерения проводились при состояниях с конечными вторыми центральными моментами (дисперсиями) для исследуемых величин. Важное следствие данного подхода заключается в том, что точность термодинамического измерения неизбежно ограничивается соотношением неопределенностей

$$D(X) D(P) \geq k^2 \left[E \left(\frac{\partial \Delta X}{\partial Q} \right) \right]^2, \quad (1)$$

аналогичным информационному неравенству Рао — Крамера [3]. Здесь $D(X) = E[(\Delta X)^2]$ и $\Delta X = X - \bar{x}$ — дисперсия и флуктуация произвольной фи-