

ПСЕВДОЭХО В ЯМР ТВЕРДОГО ТЕЛА

Н.А.Сергеев, А.В.Сапига, Д.С.Рябушкин

Обнаружено синфазное эхо в ЯМР ядер ^{19}F в CaF_2 , поведение которого отличается от известного сигнала солид-эха. Развита теория, объясняющая наблюдаемые особенности синфазного эха.

Известно, что однородные взаимодействия в ядерной спиновой системе (диполь-дипольные, обменные, Сула-Накамуры и др.) могут приводить к формированию двухимпульсного спинового эха¹. Наиболее изученным является так называемое солид-эхо, возникающее в момент времени $t = \tau$ при воздействии на спиновую систему двух импульсов $90_y^0 - \tau - \beta_x^0 - t$, первый из которых является 90° -ым и направленным вдоль оси y во вращающейся системе координат (ВСК), а второй импульс сдвинут по фазе на 90° и осуществляет поворот ядерных спинов на угол β вокруг оси x в ВСК²⁻⁵. Нами обнаружен сигнал эха в CaF_2 (ядерный магнитный резонанс (ЯМР) ядер ^{19}F) при воздействии на систему ядерных спинов синфазной двухимпульсной последовательности $90_y^0 - \tau - \beta_y^0 - t$ (рис.1). Исследования особенностей поведения обнаруженного эха в зависимости от параметров импульсной последовательности τ и β выявили резко отличное поведение синфазного эха от солид-эха. Во-первых, при $\tau \lesssim 55$ мкс положение максимума синфазного эха не зависит от τ и эхо наблюдается при $t \approx 42$ мкс, что не совпадает с моментом времени $t = \tau$ (рис.2а). Во-вторых, зависимость амплитуды синфазного эха от τ не является монотонно затухающей функцией, а имеет максимум при $\tau \approx 40$ мкс (рис. 2б). И наконец, зависимость амплитуды синфазного эха от β имеет вид $\cos\beta \sin^2\beta$, в то время как для сигнала солид-эха эта зависимость $\sim \sin^2\beta$ ⁵. Некоторые из отмеченных особенностей формирования синфазного эха наблюдались ранее в твердых телах, содержащих выделенные спиновые группировки $(\text{CH}_3, \text{NH}_3)$ ⁶⁻⁸ и объяснялись введением фиктивных квадрупольных гамильтонианов, сводя решение задачи к известным результатам по синфазному эху в ЯМР квадрупольных ядер⁹⁻¹¹. В монокристалле CaF_2 нет выделенных спиновых группировок и поэтому обнаруженный сигнал синфазного эха указывает на то, что данное эхо возможно в любых спиновых системах с однородным взаимодействием.

Для объяснения наблюдаемых особенностей формирования эха рассмотрим выражение для сигнала синфазного двухимпульсного отклика, которое можно записать в виде¹

$$E(\tau, t) = \langle I_x(t) | R I_x(\tau) R^{-1} \rangle / \langle I_x | I_x \rangle, \quad (1)$$

где $R = \exp(i\beta I_y)$ – оператор, описывающий действие второго радиочастотного импульса, $|I_x(t)\rangle = \exp(itL)|I_x\rangle$ – матрица плотности ядерной спиновой системы. $L = [\mathcal{H}, \dots]$ – супероператор Лиувилля, \mathcal{H} – гамильтониан взаимодействия спиновой системы. Если ввести ортогональный набор векторов $|k\rangle$ в гильбертовом пространстве спиновых операторов ($|0\rangle = |I_x\rangle$), то вектор состояния $|I_x(t)\rangle$ может быть представлен в виде¹²

$$|I_x(t)\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} G_k(t) |k\rangle, \quad (2)$$

$$G_k(t) = \langle k | I_x(t) \rangle / \langle k | k \rangle. \quad (3)$$

Функции $G_k(t)$ однозначно выражаются через $G_0(t)$, которая описывает форму спада сво-

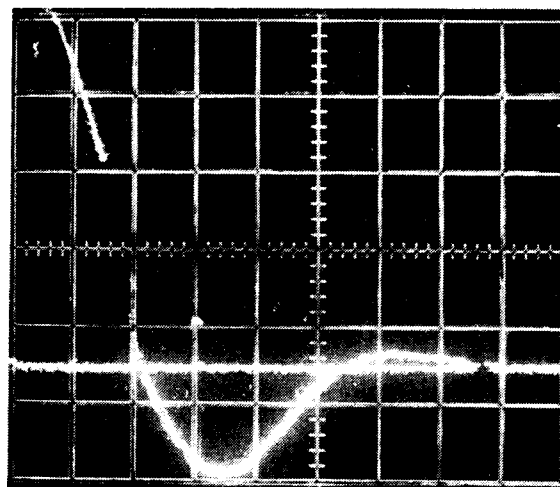
бодной прецессии (ССП), а также моменты M_n спектра ЯМР ¹²

$$-i \frac{dG_0}{dt} = \nu_0^2 G_1,$$

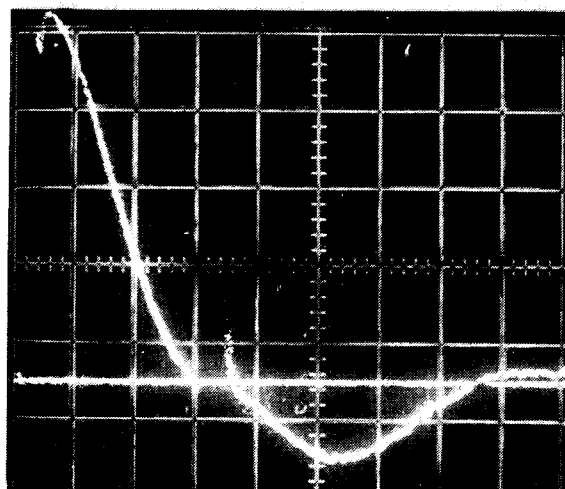
$$-i \frac{dG_1}{dt} = G_0 + \nu_1^2 G_2, \quad (4)$$

$$\dots \dots \dots$$

$$-i \frac{dG_k}{dt} = G_{k-1} + \nu_k^2 G_k$$



$90^\circ \gamma$ $\beta \gamma$ $t = \tau$ t 20 мкс
 a



$90^\circ \gamma$ $\beta \gamma$ $t = \tau$ t 20 мкс
 б

Рис. 1. Синфазное эхо в CaF_2 . Внешнее магнитное поле $B_0 \parallel [111]$, $\beta \approx 55^\circ$. а - $\tau = 30$ мкс, б - $\tau = 60$ мкс. Положение $t = \tau$ отмечено импульсом стробирования

Здесь $\nu_k^2 = \langle k+1 | k+1 \rangle / \langle k | k \rangle$ и, в частности, $\nu_0^2 = M_2$, $\nu_1^2 = (M_4 - M_2^2) / M_2^{12}$. Подставляя (2) в (1) получим

$$E(\tau, t) = \sum_{k, l=\sigma}^{\infty} \frac{\langle k | \tilde{l} \rangle}{\langle 0 | 0 \rangle} G_k(\tau) G_l(t), \quad (5)$$

где $|\tilde{l}\rangle = R | l \rangle R^{-1}$.

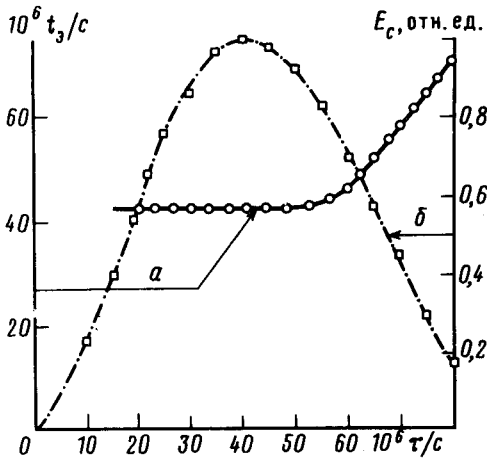


Рис. 2. Зависимости временного положения t_3 (а) и амплитуды E_c (б) синфазного эха в CaF_2 от τ , $\beta \approx 55^\circ$, $B_0 \parallel [111]$

Вычисление начальных коэффициентов $\langle k | \tilde{l} \rangle / \langle 0 | 0 \rangle$ для секулярной части гамильтониана диполь-дипольного взаимодействия¹³ приводит к следующему выражению для сигнала синфазного отклика

$$E(\tau, t) = \cos\beta G_0(t + \tau) + \cos\beta \sin^2\beta M_{4e} G_2(\tau) G_2(t) + \dots, \quad (6)$$

где $M_{4e} = M_{4x} - M_4 + M_2^2$, M_{4x} — поправочный член³.

Функции $G_k(t)$ ($k \geq 0$) при малых t ведут себя как t^k . Поэтому можно ожидать, что при малых τ и t для описания синфазного отклика можно ограничиться лишь несколькими членами ряда (6). В (6) член при $\cos\beta$ описывает ССП, который регистрируется после действия второго импульса. Сигнал синфазного эха определяется выражением

$$E_c(\tau, t) = \cos\beta \sin^2\beta M_{4e} G_2(\tau) G_2(t). \quad (7)$$

При фиксированном τ временное положение t_3 максимума синфазного эха определяется видом функции $G_2(t)$ и, как видно из (7), t_3 не зависит от τ . Поэтому синфазное эхо не является эхом в обычно принятом смысле, когда сигнал эха можно представить в виде функции от $(t - \tau)$, имеющей максимум при $t_3 = \tau$. Особенности этого псевдоэха можно проиллюстрировать, если в качестве $G_0(t)$ взять кривую Гаусса

$$G_0(t) = \exp(-M_2 t^2 / 2). \quad (8)$$

Подставляя (8) в (4) и учитывая, что для кривой Гаусса $\nu_1^2 = 2M_2$ получим

$$G_2(t) = -\frac{1}{2} t^2 G_0(t). \quad (9)$$

Функция $G_2(t)$ имеет максимум при $t_3 = \sqrt{M_2}$ и, как видно из (9), действительно напоминает по виду сигнал эха.

Таким образом выражение (7) описывает все наблюдаемые особенности синфазного псевдоэха: независимость его временного положения от τ , несовпадение максимума эха с моментом времени $t = \tau$, зависимость амплитуды эха от τ , зависимость амплитуды синфазного эха от угла поворота второго радиочастотного импульса β .

В заключение отметим, что как следует из (7) форма синфазного эха определяется функцией $G_2(t)$. В свою очередь, эта функция, как видно из (3) содержит в себе член $\sim \langle [\mathcal{H}, [\mathcal{H}, I_x]] | I_x(t) \rangle$. Следовательно, в отличие от сигнала свободной прецессии, который $\sim \langle I_x | I_x(t) \rangle$, сигнал синфазного эха позволяет наблюдать эволюцию во времени двойного коммутатора $[\mathcal{H}, [\mathcal{H}, I_x]]$, что расширяет экспериментальные возможности метода ЯМР в исследовании динамики однородно уширенных спиновых систем.

Литература

1. Mansfield P. In.: Progr. NMR Spectr., 1971, 8, 41.
2. Powles J.G., Mansfield P. Phys. Lett., 1962, 2, 58.
3. Powles J.G., Strange J.H. Proc. Phys. Soc., 1963, 82, 6.
4. Mansfield P. Phys. Rev., 1965, 137, 961.
5. Hausser R., Siegle G. Phys. Lett., 1965, 19, 356.
6. Allen P.S., Harding W., Mansfield P. J. Phys. C., 1972, 5, L89.
7. Москвич Ю.Н., Сергеев Н.А., Доценко Г.И. ФТТ, 1973, 15, 2854.
8. Moskvich Yu. N., Sergeev N.A., Dotsenko G.I. Phys. Stat. Sol. (a), 1975, 30, 409.
9. Solomon I. Phys. Rev., 1958, 110, 61.
10. Bonera G., Galimberti M. Sol. St. Comm., 1966, 4, 589.
11. Mansfield P., Mac Laughlin D.E., Butterworth J. J. Phys. C., 1970, 3, 107.
12. Lado F., Memory J.D., Parker G. Phys. Rev. B, 1971, 4, 1406.
13. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: ИЛ, 1963.

Симферопольский государственный университет
им. М.В.Фрунзе

Поступила в редакцию
28 декабря 1988 г.