УДК 537.635

ДВУХИМПУЛЬСНЫЕ ЭХО ЯМР В ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ ТВЁРДЫХ ТЕЛАХ

Рябушкин Д.С.[1], Сергеев Н.А.[2]

В статье исследованы особенности формирования двухимпульсных откликов ЯМР в гетероядерных твёрдых телах, содержащих два сорта магнитных ядер

Ключевые слова: двухимпульсные отклики, ЯМР, гетероядерные тела

При воздействии на спиновую систему двух коротких и мощных радиочастотных импульсов удаётся наблюдать интересное физическое явление, получившее название эха. Исследование формы и характера затухания данного сигнала позволяет получать важную информацию о строении твёрдого тела, особенностях внутренних взаимодействий, наличии в нём того или иного типа внутренних молекулярных движений и т.п.

Вследствие многочастичности реальных систем общая задача вычисления двухимпульсного отклика не имеет точного решения, поэтому на практике используются различные приближённые подходы. Выбор того или иного метода анализа определяется особенностями конкретного образца. В частности, наибольшее распространение получили следующие методики.

1. Точное решение задачи для простых модельных систем, например, для двух спинов, связанных диполь-дипольным взаимодействием, или выделенного квадрупольного ядра.

2. Представление сигнала в виде степенного ряда по времени, в котором каждое последующее слагаемое намного меньше предыдущего. Этот способ наиболее полезен при исследовании начального участка отклика, однако даёт резкие расхождения с экспериментом на больших временах.

3. Установление a priori закона распределения локальных полей на ядрах с последующим приближённым решением задачи. В простейшем случае выбирается гауссова функция распределения, а молекулярный процесс считается марковским.

4. Использование компьютерных расчётов, позволяющих в численном виде анализировать поведение достаточно сложных систем.

5. Применение аппроксимирующих функций. Этот метод позволяет выражать отклик системы через моменты линии поглощения, т.е. величины, которые могут быть вычислены точно.

В настоящей работе используются первые три метода в приложении к гетероядерным спиновым системам, включающим два сорта ядер - резонирующие и нерезонирующие (соответственно I и S). Считается, что гетероядерные взаимодействия превышают гомоядерные взаимодействия. Указанное допущение позволяет воздействовать на ядерную спиновую систему серией импульсов,

---

[1] Кафедра экспериментальной физики

[2] Institute of Physics, Szczecin University, Wielkopolska str. 15, 70-451 Szczecin, Poland

частоты заполнения которых различны и близки к ларморовским частотам ядер I и S. Наблюдающееся при этом эхо обладает тем преимуществом перед одночастотными сигналами, что нерезонансные импульсы не приводят к появлению проблемы ”мёртвого” времени и таким образом появляется возможность регистрации сигнала сразу после окончания действия импульса.

Рассмотрим формирование эха на примере последовательности 90°_I - τ - 180°_S, где 90°_I и 180°_S - радиочастотные импульсы, действующие во вращающейся системе координат на спины соответствующего сорта, τ - временной интервал между импульсами. Принимается, что подаваемые импульсы имеют нулевую длительность и потому действуют как операторы поворота.

Гамильтониан системы представим в виде:

$$\square = \square_{II} + \square_{IS} + \square_{SS},$$

где $\square_{II}$, $\square_{IS}$, $\square_{SS}$ - секулярные части гамильтонианов диполь-дипольных взаимодействий (считается, что внешнее поле является сильным). Индексы указывают, спины какого сорта участвуют во взаимодействии.

Для решения задачи воспользуемся формализмом матрицы плотности – приёмом, хорошо отработанным в теории импульсного магнитного резонанса. В этом случае сигнал отклика можно представить в виде

$$V(t+\tau) = S\square(<\rho(t)> I_X),$$

где $<\rho(t)>$ – матрица плотности системы во вращающейся системе координат, усреднённая по случайному движению.

Для определения $<\rho(t)>$ воспользуемся стохастическим уравнением Лиувилля:

$$\rho(\Omega_i,t)' = i[\rho(\Omega_i,t), \square(\Omega_i)] + \Sigma W_{ij}\rho(\Omega_j,t)$$

Здесь Ω_i является обозначением набора решёточных переменных, определяющих равновесную конфигурацию с номером i, $\rho(\Omega_i,t)$ задаёт матрицу плотности в решёточной конфигурации Ω_i, $\square(\Omega_i)$ – соответствующий гамильтониан, W_{ij} – вероятность перескока системы в единицу времени из Ω_i в Ω_j. В левой части уравнения стоит частная производная по времени, суммирование производится по всем возможным конфигурациям. В качестве начального условия используется

$$\rho(\Omega_i,0) = \square_i I_X,$$

где $\square_i$ – вероятность нахождения системы в конфигурации Ω_i.

Представляя матрицу плотности в виде бесконечного степенного ряда по времени и решая стохастическое уравнение Лиувилля, находим:

$$V(t+\tau) = 1 - \square_{2IS}\cdot(t-\tau)^2/2! - \square_{2II}\cdot(t+\tau)^2/2! + \square_{4IS}\cdot(t-\tau)^4/4! + \square_{4II}\cdot(t+\tau)^4/4! +..,$$

где $\square_{2IS}$, $\square_{2II}$, $\square_{4IS}$, $\square_{4II}$ – гетероядерный и гомоядерный вклады во второй и четвёртый моменты линии поглощения спинов I, t – текущее время, отсчитываемое от момента окончания второго импульса.

Из полученной формулы следует, что гомоядерные взаимодействия приводят к подавлению эха и потому необходимым условием возникновения сигнала является неравенство $\square_{2IS} >> \square_{2II}$. В том случае, когда ядра I являются редкими, из найденного выражения следует хорошо известный результат для жёсткой кристаллической решётки [1]. Кроме того, возникают дополнительные слагаемые, описывающие влияние подвижности спинов на форму эха.

Предположим, что в результате внутренних движений спины I посещают N_I, а спины S – N_S положений равновесия, причём соответствующие времена корреляции равны τ_I и τ_S. Допустим также, что вероятность перескока системы из одного равновесного положения в другое не зависит от начального и конечного состояний. Тогда находим для отклика:

$$V(t+\tau) - V_{\square}(t+\tau) = \Delta\square_2\cdot(t^3 - 3t^2\cdot\tau - 3t\cdot\tau^2 + \tau^3)/(3!\cdot\tau_{\square}) -$$
$$- \Delta\square_2\cdot(t^4 - 4t^3\tau - 6\,t^2\tau^2 - 4t\tau^3 + \tau^4)/(4!\cdot\tau_{\square}^2),$$

где $V_{\square}(t+\tau)$ – сигнал, наблюдаемый в жёсткой кристаллической решётке, $\Delta\square_2$ – разность вторых моментов линий поглощения жёсткой и подвижной систем, величина $\tau_{\square}$ определяется соотношением

$$\tau_{\square}^{-1} = \tau_I^{-1} + \tau_{\square}^{-1}$$

Для проверки полученных результатов был произведён точный расчёт формы эха для частицы I, прыгающей в двухминимумном потенциале, причём её ближайшими соседями являются частицы сорта S. Подобная ситуация реализуется, например, во фторапатите [2].

Методом случайных траекторий получен следующий результат:

$$V(t+\tau) = \square\square\square[-W\cdot(t+\tau)]\cdot[\square^2\cdot\square\square sk^{1/2}(t-\tau) - W^2\cdot\square\square sk^{1/2}(t+\tau) + W\cdot k^{1/2}\cdot\sin k^{1/2}(t+\tau)]/(2k) + \square\square s\square_+(t-\tau)/2,\ k>0,$$

$$V(t+\tau) = \square\square\square[-W(t+\tau)]\cdot[\square^2\cdot\square hk^{1/2}(t-\tau) - W^2\cdot\square hk^{1/2}(t+\tau) - W\cdot k^{1/2}\cdot\mathrm{sh}\,k^{1/2}(t+\tau)]/ /(2k) + \square\square s\square_+(t-\tau)/2,\ k<0,$$

где введены следующие обозначения:

$$\square = (A + \square)/2,\ \square_+ = (A - \square)/2,$$
$$A = \gamma_I\cdot\gamma_S\cdot h\cdot(1 - 3\cdot\square\square s^2\upsilon)/r^3,$$
$$\square = \gamma_I\cdot\gamma_S\cdot h\cdot(1 - 3\cdot\square\square s^2\upsilon)/\square^3,$$

W – вероятность перескока системы из одного равновесного положения в другое, υ – угол между внешним постоянным магнитным полем и цепочкой S–I–S, r и $\square$ – соответственно расстояния до ближнего и дальнего соседей частицы I.

Отметим, что указанное точное решение совпадает с выражением, описывающим кинетику спада сигнала первичного электронного спинового эха для модели спектральной диффузии по двум частотам [3]. Факт совпадения результатов, описывающих столь разные эксперименты, объясняется тем, что с математической точки зрения решаемые задачи полностью эквивалентны друг другу.

Разложение полученного выражения в ряд даёт:

$$V(t+\tau) = 1 - [(\square^2 + \square_+^2)/(2\cdot 2!)]\cdot(t-\tau)^2 + [(\square^4 + \square_+^4)/(2\cdot 4!)]\cdot(t-\tau)^4 + \ldots +$$
$$+ W\cdot\square^2\cdot(t^3 - 3t^2\cdot\tau - 3t\cdot\tau^2 + \tau^3)/3 -$$
$$- W^2\cdot\square^2(t^4 - 4t^3\cdot\tau - 6\,t^2\cdot\tau^2 - 4t\cdot\tau^3 + \tau^4)/6,$$

что полностью согласуется с откликом для многочастичной системы.

Если считать, что распределение случайных полей на ядрах близко к распределению Гаусса, а подвижность имеет марковский характер, то удобно воспользоваться методом случайного локального поля. Указанный метод позволяет получить приближённое решение задачи для многочастичной системы в аналитическом виде, что намного облегчает сравнение результатов теории с опытными данными. Кроме того, появляется возможность анализа развития системы на больших временах её эволюции.

Используя данный подход, получаем:

$$V(t+\tau) = G_{II}(t) \cdot \square\square\square(-\underline{\square}_{2IS}\cdot(t-\tau)^2/2! - \underline{\square}_{2II}\cdot(t+\tau)^2/2!)\times$$
$$\times\ \square\square\square(-\Delta\square_{2IS}\cdot\tau_{\square}^{2}\cdot[2\square\square\square(-t/\tau_{\square}) - 3 - \square\square\square(-(t+\tau)/\tau_{\square}) + (t+\tau)/\tau_{\square} + 2\square\square\square(-\tau/\tau_{\square})],$$

где $G_{II}(t)$ − известное выражение для спада свободной прецессии [4]. Разложение в ряд по степеням времени находится в полном согласии с сигналом эхо, полученным методом стохастического уравнения Лиувилля.

Список литературы

1. □□r□□□., □□tsui S. Indir□□tl□ indu□□d N□□ s□in □h□□s in s□lids// □h□s. □□v. □ – 1980. – №9. – □ 3781-3784.

2. Вахрамеев А. М., Сергеев Н. А. Исследование подвижности ионов фтора и гидроксильных групп в апатитах методом ЯМР//Журн. структ. химии – 1978. – №4 – с. 640-647.

3. Салихов К.М., Семёнов А.Г., Цветков Ю.Д. Электронное спиновое эхо и его применение. - Новосибирск: Наука, 1976. – 342 с.

4. Абрагам А. Ядерный магнетизм – Москва: ИЛ, 1963. – 551 с.

Анотація

Рябушкін, Д.С., Сергеев, М.А. Двоімпульсні ехо ЯМР в гетероядерних твердих тілах

У статті досліджені особливості формування двоімпульсних відгуків ЯМР в гетероядерних твердих тілах, містящіх два сорта магнітних ядер.

Ключові слова: двоімпульсні відгуки, ЯМР, гетероядерні тіла

Summ□r□

R□□b□shki□, D.S., S□rg□□v, N.A. □w□-□□ls□N□R □h□i□h□t□r□□□□l□r s□lids

I□ this □□□□r th□ □□□□li□riti□s □f f□r□□ti□□ □f tw□-□□ls□N□R r□s□□□s□s i□ h□t□r□□□□l□r s□lids □□□-t□i□i□g tw□ t□□□s □f □□g□ti□□□□l i □r□i□v□stig□t□d.

K□□w□rds: tw□-□uls□r□s□□ns□s, N□□, h□t□r□nu□l□□r s□lids