

Нестационарные эффекты в многоимпульсном ЯКР азота

В. Т. Михальцевич¹⁾, Т. Н. Рудаков

Thorlock International Ltd., Cannington 6107, WA, Australia

Поступила в редакцию 9 января 2003 г.

Многokратные эха на огибающей сигналов ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) получены в поле многоимпульсных последовательностей в порошкообразных азотсодержащих веществах при комнатной температуре. Эхо сигналы наблюдались в широком диапазоне изменений величин углов поворота импульсов последовательности. Показана возможность получения в поле многоимпульсной последовательности аналога магического эха в ЯМР.

PACS: 76.60.Gv

В ряде публикаций [1–5] сообщалось об экспериментальном наблюдении нестационарных явлений в эффективном поле многоимпульсных последовательностей в ядерном квадрупольном резонансе (ЯКР) азота-14. Описанные в указанных статьях эксперименты проводились на монокристалле NaNO_2 при точном резонансе на частоте перехода $\nu_+ = 4.93125$ МГц при температуре 77 К с последовательностями

$$(\varphi_0)_x - (\tau - \varphi_y - 2\tau - \varphi_{-y} - \tau)_n - [(\tau - \varphi_{-y} - 2\tau - \varphi_y - \tau)_{2n} - (\tau - \varphi_y - 2\tau - \varphi_{-y} - \tau)_{2n}]_N, \quad (1)$$

$$(\varphi_0)_x - (\tau - \varphi_y - 2\tau - \varphi_{-y} - \tau)_n - [(\varphi_1)_{-y} - (\tau - \varphi_y - 2\tau - \varphi_{-y} - \tau)_{2n}]_N, \quad (2)$$

где φ_0 принимает одно из двух значений $\pi/2$ или 0, $\varphi = \varphi_1 = \pi$, во всех случаях, детектирование сигнала производилось в конце каждого двухимпульсного цикла.

Наблюдаемые эффекты проявляют себя в возникновении индукции и эха на огибающей ЯКР сигналов, причем количество эха совпадает с числом суперциклов последовательности N .

В настоящем сообщении мы приводим экспериментальные свидетельства того, что открытые авторами работ [1–5] эффекты носят весьма общий характер. Так, нами получены многократные сигналы эха в целом ряде порошкообразных веществ, значительно различающихся значениями релаксационных постоянных и величинами параметра асимметрии η тензора градиента электрического поля

(ГЭП) при комнатной температуре (20 °С), в частности, в нитрите натрия NaNO_2 на линии $\nu_+ = 4.604$ МГц (рис.1а), в октогене $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_8$ на линии $\nu_+ = 5.302$ МГц (рис.1б) и в гексаметилентетраамине $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ на частоте 3.308 МГц (рис.1с). Сигналы получены с использованием импульсных последовательностей вида (1) и (2) после 200 накоплений при углах поворота импульсов φ_0 , φ и φ_1 , менявшихся в широком диапазоне значений. На рис.2 представлен пример зависимости огибающих ЯКР сигналов от угла поворота φ в последовательности (2) при $\varphi_1 = 1.32\pi$ (удвоенный 90° -импульс в порошке), полученной на переходе ν_+ в NaNO_2 .

Все эксперименты выполнены на спектрометре, включающем консоль “Aplollo” фирмы Tecmag, усилитель мощности производства Electronic Navigation Industries модель А-150, предусилитель Miteq AU-2A-0150-BNC и самодельный датчик, представляющий собой параллельный резонансный контур с добротностью ~ 200 . Масса всех образцов равнялась 60 г.

Для выделения из сигнала компонент, определяемых только подготовительным импульсом, при каждом повторении многоимпульсной последовательности фазы подготовительного импульса и опорного напряжения приемника менялись на противоположные. В такой схеме все компоненты свободной индукции и эхо-сигналы, порожденные импульсами последовательности, отличными от подготовительного, вычитаются, а сигналы эха, связанные с подготовительным импульсом, суммируются. Время повторения последовательностей равнялась $5T_1$, где T_1 – время спин-решеточной релаксации. Время детектирования сигнала в конце каждого цикла 128 мкс.

Проведем краткое теоретическое рассмотрение указанных эффектов, ограниченное примером азотсодержащего монокристаллического образца с $\eta \neq 0$,

¹⁾e-mail: vasily@qrsclences.com

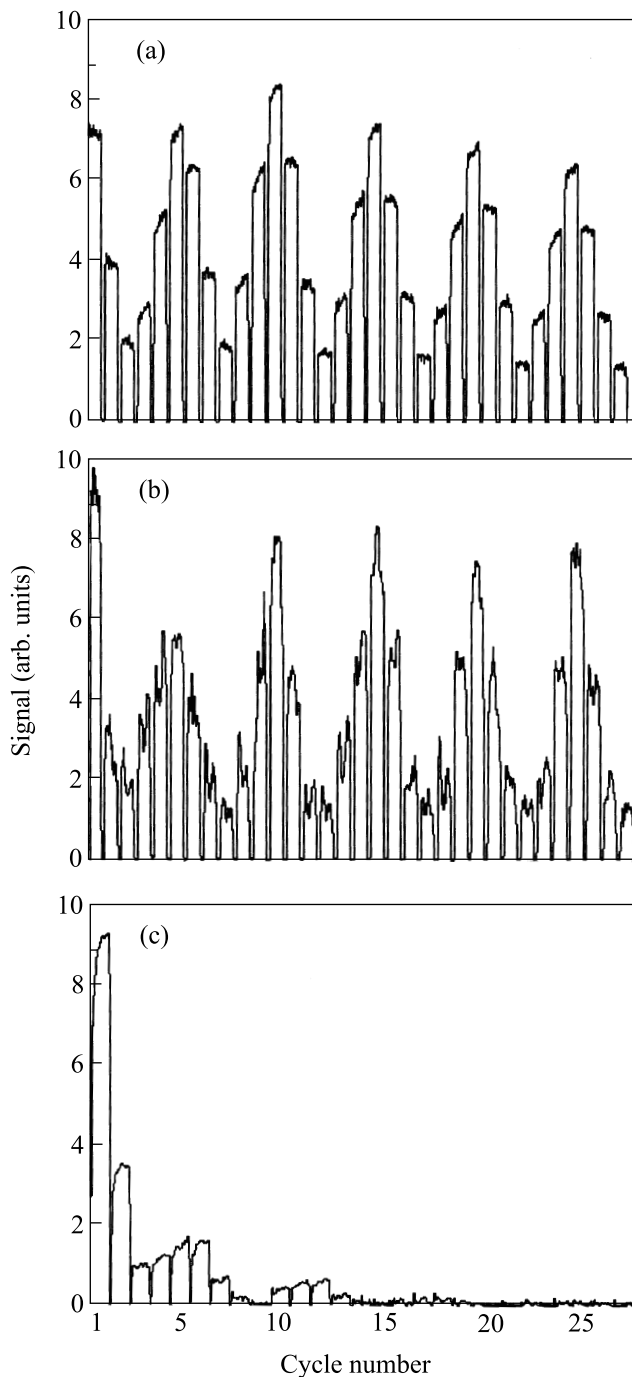


Рис.1. Сигналы индукции и эха в порошкообразных веществах при 20 °С, полученные при облучении последовательностью (2) ($n = 3$, $\varphi_0 = \varphi = 0.66\pi$, $\varphi_1 = 1.32\pi$, $\tau = 128$ мкс), фаза подготовительного импульса которой альтернирует при каждом повторении. (а) Нитрит натрия NaNO_2 , линия ν_+ , число суперциклов $N = 5$. (б) Октоген $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_8$, линия ν_+ , $N = 5$. (в) Гексаметилентетрамин $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, резонансный переход 3.308 МГц, $N = 4$

подвергаемого воздействию упрощенной версии последовательности (2):

$$(\varphi_0)_x - (\tau - \varphi_y - 2\tau - \varphi_{-y} - \tau)_{n_1} - (\varphi_1)_{-y} - (\tau - \varphi_{-y} - 2\tau - \varphi_y - \tau)_{n_2} \quad (3)$$

со значениями углов поворота импульсов $\varphi_0 = \pi/2$, $\varphi = \pi$. Наш анализ будет вестись в рамках двухчастичной модели. Пусть последовательность (3) облучает резонансный переход $\omega_p/2\pi$. В терминах операторов фиктивного спина-1/2 и двухчастичных операторов квадрупольный гамильтониан H_q и секулярная по отношению к H_q часть H_d гамильтониана гомоядерных дипольных взаимодействий (ГДВ) имеют соответственно вид [6]

$$H_q \sim \omega_p S_z^p = \omega_p (2K_x^r + L_z + M_z); \quad (4)$$

$$H_d = 2 \sum_{k=p,q,r} \Omega_k (S_x^k S_x^k + S_y^k S_y^k) \sim \sim \Omega_p K_z^q + (\Omega_q - \Omega_r)(M_z - L_z), \quad (5)$$

где Ω_i – компоненты тензора ГДВ; ω_i – частоты трех резонансных переходов ($i = p, q, r$) ядра азота; двухчастичные операторы K_z^q , M_z и L_z относятся к трем независимым операторным подпространствам K , L и M . Правила коммутации операторов внутри L - и M -операторных подпространств одинаковы и полностью совпадают с аналогичными правилами для стандартного случая спина $I = 1/2$ [6]. Все соотношения для операторов K_l^p идентичны соотношениям для операторов фиктивного спина-1/2 S_l^p с аналогичными индексами. Принимая во внимание равенства [6] $S_l^p = 2K_x^{\lambda_l} + M_l + L_l$ ($l = x, y, z$; $\lambda_x = p, \lambda_y = q, \lambda_z = r$), для начальной матрицы плотности после действия подготовительного импульса φ_0 получаем

$$\rho(0) \sim S_y^p = 2K_x^q + L_y + M_y. \quad (6)$$

В соответствие с теорией Уо средний гамильтониан, аппроксимирующий действие одного цикла $(\tau - \varphi_y - 2\tau - \varphi_{-y} - \tau)$, равен [7]

$$H_{av} = \frac{1}{2}(H_d + \tilde{H}_d) \sim \Omega_p (K_z^q \cos^2 \varphi - K_y^q \sin \varphi \cos \varphi) + (\Omega_q - \Omega_r)((M_z - L_z) \cos^2(\varphi/2) - (M_y - L_y) \sin(\varphi/2) \cos(\varphi/2)), \quad (7)$$

$$\tilde{H}_d = \exp(-i\varphi S_y^p) H_d \exp(i\varphi S_y^p).$$

Действие последовательности (3) на спин-систему описывается матрицей плотности вида ($t_c = 4\tau$)

$$\rho((n_1 + n_2)t_c) = \exp(-in_2 t_c H_{av}) \exp(iS_y^p \varphi_1) \exp(-in_1 t_c H_{av}) \rho(0) \times \exp(in_1 t_c H_{av}) \exp(-iS_y^p \varphi_1) \exp(in_2 t_c H_{av}). \quad (8)$$

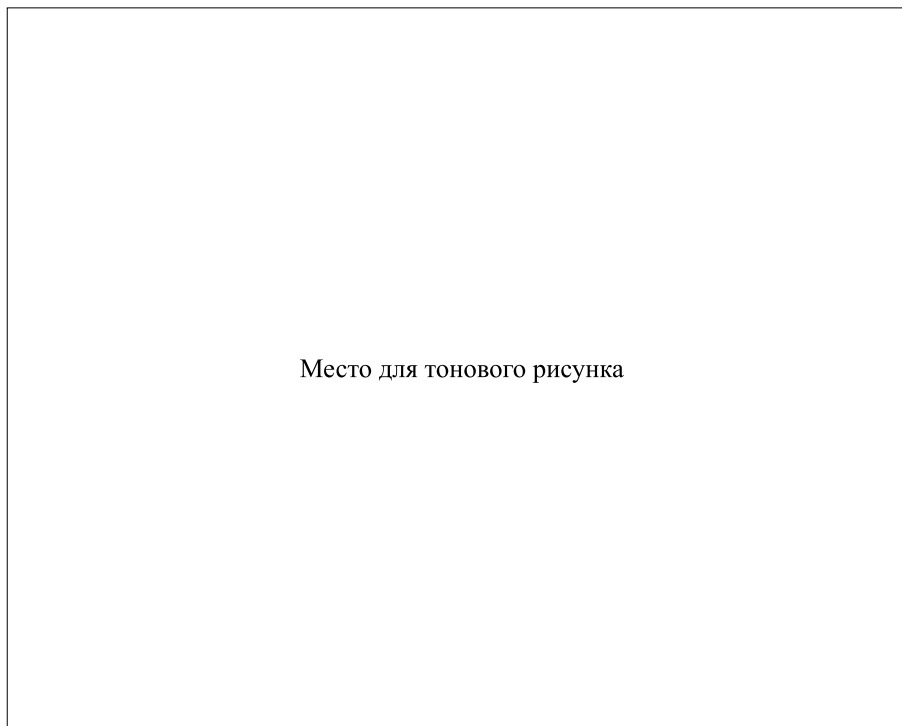


Рис.2. Амплитуда ЯКР сигналов в порошке NaNO_2 на линии $\nu_+ = 5.302$ МГц при воздействии последовательности (2) ($n = 3$, $N = 5$, $\varphi_1 = 2\varphi_0 = 1.32\pi$) как функция угла поворота и номера цикла последовательности

Полагая $\varphi = \pi$, получаем выражение для огибающей ЯКР сигналов

$$M \sim \text{Tr}(\rho(n_1 t_c), S_x^p + iS_y^p) = \cos(n_1 \Omega_p t_c) \times \cos(n_2 \Omega_p t_c) - \cos(2\varphi_1) \sin(n_1 \Omega_p t_c) \sin(n_2 \Omega_p t_c). \quad (9)$$

В случае $\varphi_1 = \pi$ выражение (9) совпадает с выражением для огибающей сигналов, наблюдаемых при воздействии последовательности (1), когда $\varphi = \pi$.

Полученный расчетный результат кардинально отличается от результата работы [5], несмотря на то, что нами использовался аналогичный теоретический подход.

Заметим также, что при использовании последовательности MW-2 и ее модификаций при $\varphi = \pi$ вклад гамильтониана неоднородного уширения в сигнал практически отсутствует, подобно тому, как это происходит в ЯМР [7].

Рассмотрим два частных случая выражения (9).

Для $\varphi_1 = \pi$ намагниченность спин-системы равна

$$M \sim \cos((n_1 + n_2)\Omega_p t_c),$$

а для $\varphi_1 = \pi/2$

$$M \sim \cos((n_1 - n_2)\Omega_p t_c).$$

На рис.3а представлен результат действия последовательности (2) в порошкообразном NaNO_2 при

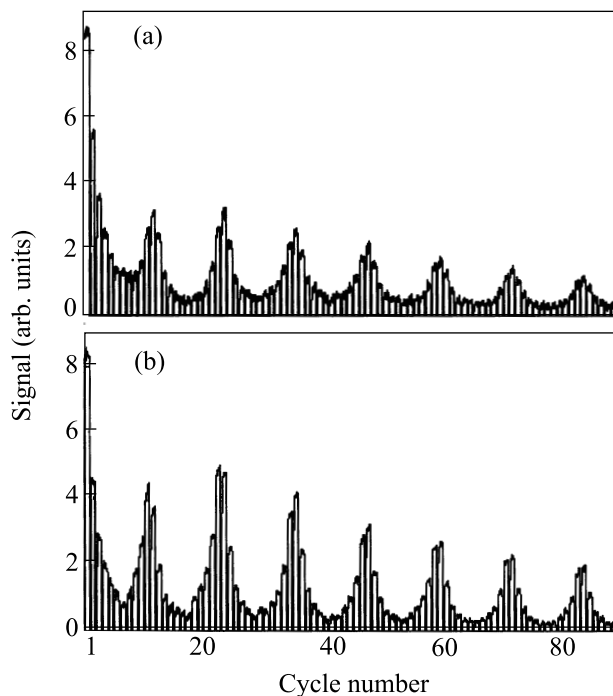


Рис.3. Сигналы индукции и эха в порошкообразном NaNO_2 при 20°C , полученные при облучении последовательностью (2) при $n=5$, $\varphi = 2\varphi_0 = 1.32\pi$ (a) $\varphi_1 = 1.32\pi$; (b) $\varphi_1 = 0.66\pi$

$n = 6$, $\varphi = \varphi_1 = 1.32\pi$, а на рис.3б та же последовательность, но при $\varphi = 2\varphi_1 = 1.32\pi$. Как вид-

но из рисунков, во втором случае эхо-сигналы более чем в 1.5 раза больше. В силу произвольной ориентации главных осей тензора ГДВ в порошке относительно оси РЧ катушки при любом значении всегда существует некоторая порция спинов, для которой с относительно высокой точностью выполняется условие $\Omega_p = \pi/n_1 t_c$ или $\exp(\Omega_p 2n_1 t_c) = 1$, если $1/t_c \ll \|H_d\|$. Эти спины и создают наблюдаемый сигнал в первом случае. Во втором случае в каждом суперцикле последовательности происходит обращение ГДВ, поэтому выполнение условия $\Omega_p = \pi/n_1 t_c$ не является обязательным, и в создании сигнала участвуют значительно больше спинов. Второй случай может рассматриваться как определенного рода аналог магического эха в твердотельном ЯМР [8]. В обоих примерах эффективное время спада огибающей эхо-сигналов примерно одинаково и равно $T_{2e} = 45$ мс. Для сравнения: величина времени спин-решеточной релаксации T_1 для линии ν_+ в порошкообразном NaNO_2 при 20°C равна 90 мс [9].

Отметим, что случай $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ требует отдельно теоретического анализа, поскольку здесь пара-

метр асимметрии $\eta = 0$ и, следовательно, вышеприведенное теоретическое рассмотрение для данного вещества не подходит.

-
1. В. Л. Ермаков, Р. Х. Курбанов, Д. Я. Осокин и др., Письма в ЖЭТФ **54**, 464 (1991).
 2. D. Ya. Osokin, V. L. Ermakov, R. Kh. Kurbanov et al., Z. Naturforsch. **47a**, 439 (1992).
 3. Д. Я. Осокин, Р. Х. Курбанов, В. А. Шагалов, Письма в ЖЭТФ **62**, 289 (1995).
 4. D. Ya. Osokin and V. A. Shagalov, Solid State Nucl. Magn. Reson. **10**, 63 (1997).
 5. Д. Я. Осокин, ЖЭТФ **115**, 1580 (1999).
 6. V. L. Ermakov and D. Ya. Osokin, Mol. Phys. **53**, 1335 (1984).
 7. M. Mehring and V. A. Weberruß, *Object-Oriented Magnetic Resonance*, Academic Press, London, 2001, p. 330.
 8. W. -K. Rhim, A. Pines, and J. S. Waugh, Phys. Rev. Lett. **25**, 218 (1970).
 9. A. N. Garroway, M. L. Buess, J. P. Yesinowski et al., SPIE Substance Detection Systems **2092**, 318 (1993).