Письма в ЖЭТФ, том 34, вып.4, стр. 165 – 168 *20 августа 1981 г.*

ТЕОРИЯ МНОГОИМПУЛЬСНОГО СПИН-ЛОКИНГА В ЯДЕРНОМ КВАДРУПОЛЬНОМ РЕЗОНАНСЕ

Б.Н.Провоторов, А.К.Хитрин

Дано теоретическое объяснение впервые наблюдавшимся [1, 2] многоимпульсным спектрам в ядерном квадрупольном резонансе.

В последнее время большое развитие получили многоимпульсные методы ЯМР. Они с большим успехом применялись для получения спектров высокого разрешения в твердых веществах и для изучения молекулярных движений. В работах [1, 2] метод многоимпульсного спин-локинга [3] был применен для наблюдения квадрупольного резонанса ядер ^{14}N. Была обнаружена последовательность эхо, затухающая на временах ~ 1 сек, т.е. на временах много бо́льших характерного времени диполь-дипольных взаимодействий T_2, что позволило существенно увеличить эффективную чувствительность эксперимента [1].

Механизм образования эхо был объяснен на основе простой модели с двумя спинами [4]. Такой подход, однако, не может описать поведение макроскопической спиновой системы на больших временах, где существенную роль играют многоспиновые процессы [5].

В настоящей работе с помощью метода канонических преобразований [5] проводится теоретическое исследование динамики спиновой системы с сильным квадрупольным взаимодействием в условиях многоимпульсного спин-локинга на временах $t >> T_2$.

Рассмотрим кристаллический образец, сдоержащий ядра со спином 1, в котором градиенты электрического поля одинаковы на всех ядрах. Гамильтониан квадрупольного взаимодействия

$$\hat{\mathcal{H}}_Q = \frac{1}{3}\omega_Q [3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2)] \qquad (1)$$

с помощью операторов [6]

$$\hat{I}_{p,1} = \frac{1}{2}\hat{I}_p, \quad \hat{I}_{p,2} = \frac{1}{2}(\hat{I}_q\hat{I}_r + \hat{I}_r\hat{I}_q), \quad \hat{I}_{p,3} = \frac{1}{2}(\hat{I}_r^2 - \hat{I}_q^2), \qquad (2)$$

где $p, q, r = x, y, z$ или их циклическая перестановка, может быть записан в виде [4]

$$\hat{\mathcal{H}}_Q = -\omega_Q(1-\eta/3)\hat{I}_{y,3} - \frac{1}{3}\omega_Q(1+\eta)(\hat{I}_{z,3} - \hat{I}_{x,3}). \qquad (3)$$

Пусть система облучается импульсами на частоте $\omega_y = -\omega_Q(1-\eta/3)$. Взаимодействие с РЧ полем имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}}_1 = \hat{\mathbf{I}}\mathbf{n} f(t)\sin\omega_y t, \qquad (4)$$

где $\mathbf{n}$ – направление оси РЧ катушки, а $f(t)$ – импульсная функция [7]. Используя (3) и соотношение $[\hat{I}_{p,i}, \hat{I}_{q,3} - \hat{I}_{r,3}] = 0$ можно легко получить секулярную часть $\hat{\mathcal{H}}_1$ относительно $\hat{\mathcal{H}}_Q$ [4]

$$\hat{\mathcal{H}}_1^{\text{сек}} = \hat{I}_{y,2} f(t)\cos\theta, \qquad (5)$$

здесь θ – угол между направлением $\mathbf{n}$ и осью y. Секулярную относительно $\hat{\mathcal{H}}_Q$ часть диполь-дипольного взаимодействия можно представить в виде

$$\hat{\mathcal{H}}_d^{\text{сек}} = \sum_{i \neq j} \frac{\gamma^2\hbar^2}{r_{ij}^3} \sum_{p=x,y,z} a_{ij}^p (I_{p,1}^i I_{p,1}^j + I_{p,2}^i I_{p,2}^j), \qquad (6)$$

здесь $a^p_{ij} = 1 - 3\cos^2\gamma^p_{ij}$; γ^p_{ij} — угол между $\mathbf{r}_{ij}$ и осью p. В представлении взаимодействия по $\hat{\mathcal{H}}_Q$ гамильтонианы задачи имеют вид

$$\hat{\mathcal{H}}(t) = \hat{\mathcal{H}}_1^{\text{сек}} + \hat{\mathcal{H}}_d^{\text{сек}} \tag{7}$$

(здесь мы опустили быстро осциллирующие несекулярные члены).

Если пренебречь длительностью импульсов, то импульсная функция может быть записана как

$$f(t) = \phi_0\,\delta(t) + \phi\sum_{k=0}^{\infty}\delta(\tau + 2k\tau - t). \tag{8}$$

$\hat{\mathcal{H}}_d^{\text{сек}}$ удобно представить в виде

$$\hat{\mathcal{H}}_d^{\text{сек}} = \sum_{n=-2}^{2}\hat{\mathcal{H}}_d^n, \qquad [\hat{I}_{y,2}, \hat{\mathcal{H}}_d^n] = n\hat{\mathcal{H}}_d^n. \tag{9}$$

Начальная матрица плотности $1 - a_0\hat{\mathcal{H}}_Q$ после первого подготовительного импульса переходит в [4]

$$\rho_+ = 1 + a_0\omega_Q(1 - \eta/3)\{\hat{I}_{y,3}\cos(\phi_0\cos\theta) - \hat{I}_{y,2}\sin(\phi_0\cos\theta)\} + \\ + a_0\frac{\omega_Q}{3}(1+\eta)(\hat{I}_{z,3} - \hat{I}_{x,3}). \tag{10}$$

Дальнейшая эволюция матрицы плотности определяется гамильтонианом

$$\hat{\mathcal{H}}(t) = \hat{I}_{y,2}\,\phi\cos\theta\sum_{k=0}^{\infty}\delta(\tau + 2k\tau - t) + \sum_{n=-2}^{2}\hat{\mathcal{H}}_d^n. \tag{11}$$

Из (11) видно [7], что за время порядка T_2 в системе установится квазиравновесие вида

$$\rho_{\text{ст}} = 1 - \alpha_{\text{ст}}\hat{I}_{y,2} - \beta_{\text{ст}}\hat{\mathcal{H}}_d^0 - \gamma_{\text{ст}}(\hat{I}_{z,3} - \hat{I}_{x,3}), \tag{12}$$

$$\alpha_{\text{ст}} = a_0\,\omega_Q(1 - \eta/3)\sin(\phi_0\cos\theta), \quad \beta_{\text{ст}} = 0, \quad \gamma_{\text{ст}} = a_0\frac{\omega_Q}{3}(1+\eta).$$

Отсюда, учитывая (5) легко видеть, что амплитуда наблюдаемого сигнала на временах $\sim T_2$ пропорциональна $\cos\theta\sin(\phi_0\cos\theta)$. На временах $t \gg T_2$ $\gamma = \text{const}$, а α и β медленно меняются под воздействием модулированного РЧ импульсами диполь-дипольного взаимодействия.

Чтобы найти скорость этого изменения, удобно провести каноническое преобразование уравнения для матрицы плотности [5]. В приведенных в работе [5] преобразованиях для нашей задачи следует только операторы проекции спина $\hat{I}_p$ ($p = x, y, z$) заменить на операторы (2). Переходя после выполнения канонических преобразований в систему координат с эффективным полем [7] $\omega_e = \phi\cos\theta/2\tau$ получим, что

эволюция матрицы плотности определяется уравнением

$$\frac{d\rho}{dt} = -i\left[-\omega_e \hat{I}_{y,2} + \hat{\mathcal{H}}_d^0 + \sum_{n,m} \left(e^{im\pi t/\tau} \hat{R}_m^n + e^{-im\pi t/\tau} \hat{R}_m^{-n}\right), \rho\right]$$

$$[\hat{I}_{y,2}, \hat{R}_m^n] = n\hat{R}_m^n, \tag{13}$$

где в сумме по n, m необходимо учитывать ближайшие резонансные процессы, определяемые условием

$$n\omega_e = m\pi/\tau, \tag{14}$$

а резонансный член $\hat{R}_m^n$ вызывает поворот n спинов, сопровождающийся поглощением m квантов частоты π/τ.

Огибающая затухающей последовательности эхо определяется уменьшением величины $a(t)$ со временем, а ее изменение во времени вычисляется с помощью приведенных в [7] кинетических уравнений для $a(t)$ и $\beta(t)$, учитывающих влияние всех необходимых резонансов. Для монокристалла огибающая экспоненциально зависит от времени и декремент затухания $\sim\tau^4$ при $\phi \cos\theta = \pi/2$ и τ^6 при $\phi \cos\theta = 2\pi/5, \pi/3$.

Приближенный расчет для порошка показал, что характерное время огибающей зависит от τ как τ^{-4}. Эти выводы удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными по порошку $NaNO_2$, приведенными в работе [1] (эксперимент и расчет проводились для $\phi = \pi/2$).

В заключение авторы выражают благодарность Г.Е.Карнауху и В.Л.Туровцу за помощь в работе.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
12 мая 1981 г.

Литература

[1] Marino R.A., Klainer S.M. J. Chem. Phys., 1977, 67, 3388.
[2] Osokin D.Ya. Phys. Stat. Sol. (b), 1981, 102, 681.
[3] Ostroff E.D., Waugh J.S. Phys. Rev. Lett., 1966, 16, 1097.
[4] Cantor R.S., Waugh J.S. J. Chem. Phys., 1980, 73, 1054.
[5] Провоторов Б.Н., Фельдман Э.Б. ЖЭТФ, 1980, 79, 2206.
[6] Vega S., Pines A. J. Chem. Phys., 1977, 66, 5624.
[7] Иванов Ю.Н., Провоторов Б.Н., Фельдман Э.Б. ЖЭТФ, 1978, 75, 1847.