Письма в ЖЭТФ, том 27, вып. 3, стр. 164 – 168 *5 февраля 1978 г.*

О СПИНОВОЙ ДИНАМИКЕ В МНОГОИМПУЛЬСНЫХ ЯМР ЭКСПЕРИМЕНТАХ

Ю.Н.Иванов, Б.Н.Провоторов, Э.Б.Фельдман

Предложен новый теоретический подход к объяснению сужения многоимпульсных спектров ЯМР в твердом теле. Полученные результаты существенно отличаются от результатов, найденных методом среднего гамильтониана.

Недавно были проведены экспериментальные исследования [1, 2], результаты которых находятся в резком противоречии с существующей теорией многоимпульсного эксперимента — теорией среднего гамильтониана [3]. В связи с этим в этой статье предлагается другой подход к многоимпульсному сужению линий ЯМР.

В качестве примера рассмотрим простейшую импульсную последовательность $90^\circ_y - \tau - (\phi_x - 2\tau -)^n$, где ϕ_x обозначает импульс, поворачивающий спины на угол ϕ вокруг оси x; 2τ — расстояние между импульсами.

В системе координат, вращающейся с ларморовой частотой вокруг оси z уравнение для матрицы плотности спиновой системы $\rho(t)$ имеет вид

$$i\frac{d\rho}{dt} = [-f(t)\hat{S}_x - \hat{\mathcal{H}}^z_d, \rho(t)], \tag{1}$$

где $f(t)$ — импульсная функция, определяемая формулой

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

и $\hat{\mathcal{H}}^z_d$ — секулярная часть диполь-дипольного взаимодействия

$$\hat{\mathcal{H}}^z_d = -(½)\hat{\mathcal{H}}^x_d + \hat{\mathcal{H}}^2_d + \hat{\mathcal{H}}^{-2}_d, \tag{3}$$

где $\hat{\mathcal{H}}^x_d$ и $\hat{\mathcal{H}}^{\pm 2}_d$ — операторы секулярной и несекулярных частей $\hat{\mathcal{H}}^z_d$.

Далее удобно перейти в новую систему координат, где

$$\rho^*(t) = \exp\{-i(\int_0^t f(t')dt' - \omega_1 t)\hat{S}_x\}\,\rho\exp\{i(\int_0^t f(t')dt' - \omega_1 t)\hat{S}_x\},$$

$$i\frac{d\rho^*}{dt} = [\hat{\mathcal{H}}_0 + \tilde{g}(t)\hat{\mathcal{H}}^2_d + \tilde{g}^*(t)\hat{\mathcal{H}}^{-2}_d, \rho^*(t)],$$

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = -\omega_1\hat{S}_x - (½)\hat{\mathcal{H}}^x_d + (\sin\phi/\phi)(\hat{\mathcal{H}}^2_d + \hat{\mathcal{H}}^{-2}_d), \qquad \omega_1 = \phi/2\tau,$$

$$g(t) = \tilde{g}(t) + (\sin\phi/\phi) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n \exp\{-in\pi t/\tau\},$$

$$C_n = (-1)^n \sin\phi/(n\pi + \phi).$$

Пусть сначала $\omega_1 \sim \omega_{лок}$. Поскольку предполагается $\omega_{лок}\tau < 1$, то этот случай соответствует углам $\phi < 1$. Проведем для каждой ненулевой гармоники $g(t)$ каноническое преобразование

$$\tilde{\rho} = \exp\{(-in\pi t/\tau)\hat{S}_x\}\exp\{i\hat{R}_n\}\exp\{(in\pi t/\tau)\hat{S}_x\}\rho^*\exp\{(-in\pi t/\tau)\hat{S}_x\}\times$$

$$\times\exp\{-i\hat{R}_n\}\exp\{(in\pi t/\tau)\hat{S}_x\}, \tag{5}$$

где

$$\hat{R}_n = i\tau\,(C_n \hat{\mathcal{H}}_d^2 - C_n^* \hat{\mathcal{H}}_d^{-2})/(n\pi + \phi).$$

После этого приходим к уравнению

$$i\frac{d\tilde{\rho}}{dt} = [\hat{\mathcal{H}}_0 + a(t)[\hat{\mathcal{H}}^{-2}_d, \hat{\mathcal{H}}^2_d] + b(t)[\hat{\mathcal{H}}^{-2}_d, \hat{\mathcal{H}}^x_d] + c(t)[\hat{\mathcal{H}}^2_d, \hat{\mathcal{H}}^x_d] + \hat{V}(t), \tilde{\rho}], \tag{7}$$

$$a(t), b(t), c(t) \sim \phi\tau/\pi, \quad \hat{V}(t) \sim (\phi\omega_{\text{лок}}\tau/\pi)^2.$$

Отсюда видно, что зависящая от времени часть гамильтониана уменьшается в $\epsilon = \phi\omega_{\text{лок}}\tau/\pi$ раз и может быть учтена по теории возмущений. Из уравнения (7) очевидно также [4], что через время $\sim T_2$ должно установиться квазистационарное состояние с матрицей плотности $\rho_{\text{ст}}$ и

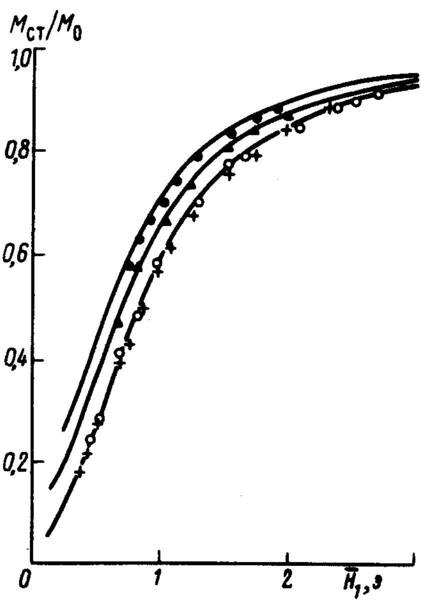
$$\rho_{\text{ст}} = 1 - a_{\text{ст}}\hat{\mathcal{H}}_0, \quad \mathrm{Sp}\,\rho_{\text{ст}}\hat{\mathcal{H}}_0 = \mathrm{Sp}\,\tilde{\rho}(0)\hat{\mathcal{H}}_0, \quad \mathrm{Sp}\,\rho_{\text{ст}} = 1, \tag{8}$$

где $\tilde{\rho}(0)$ матрица плотности $\tilde{\rho}$ в момент времени $t = 0$.

Из (8) находим

$$\frac{M_{\text{ст}}}{M_0} = \frac{a_{\text{ст}}}{a(0)} = \frac{(\phi/2\tau)^2 - 0{,}75\{\cos\phi - (\sin^2\phi/\phi^2)\}\omega^2_{\text{лок}}}{(\phi/2\tau)^2 + \{0{,}25 + 0{,}75(\sin^2\phi/\phi^2)\}\omega^2_{\text{лок}}}, \tag{9}$$

Здесь $\omega^2_{\text{лок}} = \mathrm{Sp}\,(\hat{\mathcal{H}}^z_d)^2/\mathrm{Sp}\,(\hat{S}_z)^2$.



Зависимость $M_{\text{ст}}/M_0$ от среднего поля $\bar{H}_1$ для кристалла CaF_2, ось [111] которого ориентирована вдоль H_0. Сплошные линии рассчитаны по формуле (9) с $H_{\text{лок}} = 0{,}86$ э. Экспериментальные точки для различных ϕ обозначены следующим образом: + : 22,5°; o : 30°; ▲: 45°; ●: 60°

Сравнение формулы (9) с экспериментальными результатами приведено на рисунке и показывает хорошее согласие теории с экспериментом [1, 2]. Отметим также, что формула (9) при $\omega_{\text{лок}}\ \tau << 1$ совпадает с аналогичной формулой работы [1], а теория среднего гамильтониана вообще не в состоянии рассматривать процесс установления стационарного состояния.

Вычисления экспериментально наблюденной [2] зависимости намагниченности $M_x(t)$ в интервалах между импульсами дают

$$M_x(t) = M_x(t + 2\tau),$$

$$M_x(t)/\mathrm{Sp}(S_x)^2 = a_{\text{ст}}(\phi/2\tau) - a_{\text{ст}}\frac{3\sin\phi}{2\phi}\tau\omega^2_{\text{лок}}\left\{(t-\tau)\sin 2(\omega_1 t - \phi) + \right.$$

$$\left. + \tau\sin\phi\left[\frac{\cos(\phi - 2\omega_1 t)}{\sin^2\phi} - \frac{1}{\phi^2}\right]\right\}. \qquad (10)$$

Амплитуда этой намагниченности при малых ϕ пропорциональна $\phi\tau$, что находится в согласии с экспериментом [2]. Зависимость (10) не может быть получена в рамках теории среднего гамильтониана.

Иные результаты получаются при $\omega_1 >> \omega_{\text{лок}}$. В этом случае канонические преобразования (5) должны быть дополнены каноническим преобразованием для нулевой гармоники $g(t)$, которая имеет амплитуду в π/ϕ раз большую, чем у остальных гармоник и учитывалась ранее точно. Спиновая система характеризуется теперь двумя интегралами движения, а ее матрица плотности имеет вид

$$\rho_{\text{ст}} = 1 + a\omega_1\hat{S}_x + 0{,}5\,\beta\hat{\mathcal{H}}^x_d, \qquad \mathrm{Sp}\,\rho_{\text{ст}} = 1. \qquad (11)$$

Условие сохранения $\hat{\mathcal{H}}^x_d$ при $t \sim T_2$ приводит к $\beta = 0$. При этом для $M_{\text{ст}}/M_0$ получается формула, аналогичная (9), в которой коэффициент $(0{,}25 + 0{,}75\sin^2\phi/\phi^2)$ заменен на $0{,}75\sin^2\phi/\phi^2$. Тогда при $\phi = \pi/2$ получаем $M_{\text{ст}} = M_0$. Формула для $M_x(t)$ получается с помощью матрицы плотности (11) и характеризуется амплитудой $\sim \tau^2$.

Обсуждение вопроса о декрементах затухания намагниченности в стационарном режиме удобно начать с рассмотрения случая $\phi \sim \pi/2$. Затухание обусловлено поглощением квантов, создаваемых модулированным импульсами диполь-дипольным взаимодействием. Вследствие поглощения этих квантов происходит разогрев зеемановской части резервуара взаимодействий и уменьшение намагниченности. В этот процесс наибольший вклад вносят наименьшие по частоте ненулевые гармоники. Проводя последовательно два канонических преобразования уравнения (7), задаваемых операторами R_0 и R_{-1}, получаем, что при $\phi \sim \pi/2$ основной вклад в поглощение дает четырехспиновый процесс, а вероятность поглощения равна

$$\frac{1}{T_{2e}} = \frac{\tau^4}{(T_2^\bullet)^5}\exp\left\{-2\left(\frac{\pi}{2} - \phi\right)^2/3\,\omega^2_{\text{лок}}\,\tau^2\right\}, \qquad T_2^\bullet \sim T_2\ . \qquad (12)$$

Эта формула хорошо согласуется с экспериментальными данными [2].

Из (12) видно также, что $1/T_{2e}(\tau)$ содержит в себе существенную особенность по τ. Поэтому теория среднего гамильтониана, исходящая из предположения о возможности разложения функции $1/T_{2e}(\tau)$ в степенной ряд по τ для $\phi \neq \pi/2$ принципиально неправильна.

В заключение отметим, что для малых ϕ во втором порядке теории возмущений по ϵ получается для декремента затухания $1/T_{2e} = \dfrac{\phi^4 \tau^6}{(T_2'')^7} \exp(-\pi^2/36\,\omega_{\text{лок}}^2 \tau^2)$, $T_2'' \sim T_2$. Это выражение удовлетворительно согласуется с экспериментом [1,2].

Авторы выражают искреннюю благодарность Г.Б.Манелису за внимание к работе, а Л.Н. Ерофееву и Б.А.Шумму за полезные обсуждения.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
9 декабря 1977 г.

Литература

[1] W.-K.Rhim., D.P.Burum, D.D.Elleman. Phys. Rev. Lett., 37, 1764, 1976.

[2] Л.Н.Ерофеев, Б.А.Шумм, Письма в ЖЭТФ, (данный номер, стр.16]

[3] J.S.Waugh, C.H.Wang, L.M.Huber, R.L.Vold. J.Chem. Phys., 48, 662, 1968; P.Mansfield, D.Ware. Phys. Lett., 22, 133, 1966.

[4] М.Гольдман. Спиновая температура и ЯМР в твердых телах, М., изд. Мир, 1972.