

МОДУЛЯЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В МНОГОИМПУЛЬСНЫХ ЯМР ЭКСПЕРИМЕНТАХ

Л.Н.Ерофеев, А.И.Сосиков, А.К.Хитрин

Рассмотрено совместное воздействие многоимпульсной последовательности и модуляции внешнего поля на спиновую систему. Впервые экспериментально получен сигнал спин-локинга в дважды вращающейся системе координат (ДВСК) в многоимпульсных ЯМР экспериментах.

Спиновую систему, облучаемую сильным РЧ полем, удобно описывать во вращающейся системе координат (ВСК), в которой действует эффективное поле ¹. При воздействии на систему периодической последовательности РЧ импульсов также можно определить соответствующее эффективное поле ². Если при этом приложить перпендикулярное ему дополнительное переменное поле с частотой, близкой к частоте ларморовской прецессии спинов в эффективном поле, то возникает резонанс в эффективном поле. Такое дополнительное переменное поле можно создать например, за счет модуляции постоянного магнитного поля.

Различаются два случая. 1) Если амплитуда модуляции меньше эффективных дипольных взаимодействий, то модуляция будет приводить к монотонному изменению проекции намагниченности на эффективное поле. Такой случай может быть описан с помощью теории насыщения ³. 2) Если амплитуда модуляции больше эффективных дипольных взаимодействий, то намагниченность будет прецессировать в системе координат с двойным вращением (ДВСК) ⁴ вокруг направления нового эффективного поля. Так как эффективные дипольные взаимодействия в таких экспериментах могут быть много меньше исходных дипольных взаимодействий ⁵, можно наблюдать прецессию намагниченности в очень слабых эффективных полях.

Сигнал ЯМР в эффективном поле, создаваемом с помощью непрерывного облучения, наблюдался в ⁶, причем исследовалась продольная относительно постоянного магнитного поля компонента намагниченности на относительно низкой частоте эффективного поля. В многоимпульсных экспериментах намагниченность **измеряется** в интервалах между импульсами непосредственно на высокой частоте, что обеспечивает высокую чувствительность.

Для создания дополнительного переменного магнитного поля с частотой 1 – 30 кГц и амплитудой до 0,2 Э в датчике многоимпульсного ЯМР спектрометра ⁷ были установлены дополнительные катушки с осью, параллельной направлению постоянного магнитного поля. В качестве многоимпульсной последовательности была выбрана последовательность $90_y^0 - (\tau - \phi_x^0 - \tau)^n$ (многоимпульсный спин-локинг), где ϕ_x^0 обозначает РЧ импульс, поворачивающий спины на угол ϕ^0 вокруг оси x ВСК, 2τ – интервал между импульсами; несущая частота импульсов может отличаться от резонансной на величину расстройки Δ .

Поведение намагниченности под воздействием указанной последовательности было изучено в ^{8,9}. Уравнение для матрицы плотности с помощью канонического преобразования может быть приведено к виду ⁹:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -i [-\omega_e (\mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{S}}) + \hat{H}_d^0 + R(t), \rho], \rho(0) = 1 - \alpha \hat{S}_x; \quad (1)$$

где ω_e — величина эффективного поля

$$\cos(2\omega_e \tau) = \cos \phi \cos^2(\Delta \tau) - \sin^2(\Delta \tau); \quad (2)$$

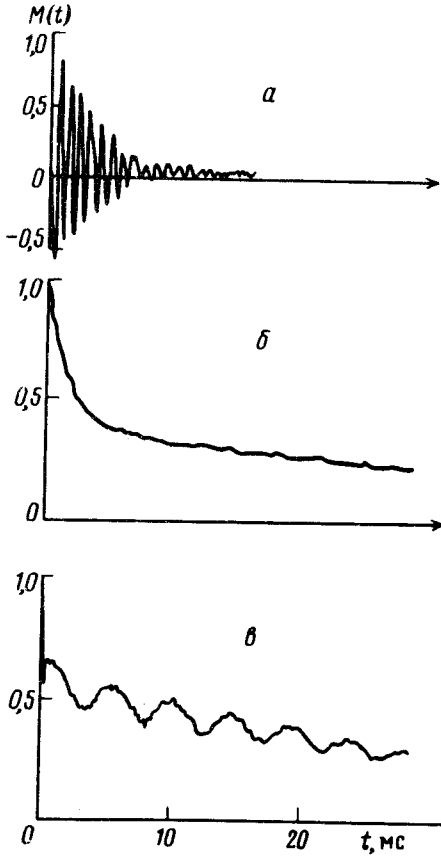


Рис. 1. Сигналы ЯМР в многоимпульсном спин-локинге при ϕ_x^0 , $\tau = 8,86$ мкс; а — вода, $\omega_a/2\pi = 9,4$ кГц, $\Omega_a/\gamma = 0,125$ Э, $\Delta = 0$; б — адамантан, $\Delta = 0$, $\omega_a/2\pi = 8,0$ кГц, $\Omega_a/\gamma = 0,05$ Э; в — адамантан, $\Delta/2\pi = 10,0$ кГц, $\omega_a/2\pi = 14,0$ кГц, $\Omega_a/\gamma = 0,05$ Э

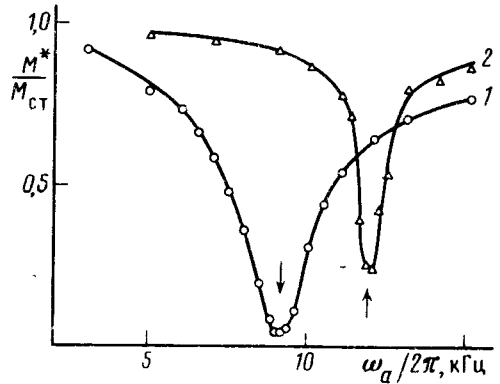


Рис. 2. Зависимость M^*/M_{CT} от ω_a в адамантане при $\tau = 8,86$ мкс, $\Omega_a/\gamma = 0,05$ Э; 1 — $\Delta = 0$, $n_z = 0$; 2 — $\Delta/2\pi = 6,5$ кГц, $n_z = 0,52$

\mathbf{n} — единичный вектор в направлении эффективного поля с компонентами

$$n_x = \frac{\sin \phi \cos(\Delta \tau)}{\sin(2\omega_e \tau)}; \quad n_y = 0; \quad n_z = \frac{\sin(2\Delta \tau) \cos^2(\phi/2)}{\sin(2\omega_e \tau)}; \quad (3)$$

\hat{H}_d^0 — оператор, коммутирующий с $(\mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{S}})$, главная часть которого равна

$$\hat{H}_d^0 = \frac{1}{2} (3n_z^2 - 1) \hat{H}_d^n + \dots \quad (4)$$

Здесь опущены члены следующих порядков малости по параметру $\epsilon = \|\hat{H}_d\| \tau$, \hat{H}_d^n — секулярная относительно оси n часть гамильтониана диполь-дипольных взаимодействий. $R(t)$ содержит малые несекулярные члены, описывающие многоспиновые резонансные процессы. Анализ уравнения (1) показывает, что эволюция спиновой системы проходит в два этапа. Сначала за время $t \sim \|\hat{H}_d^0\|^{-1}$ происходит установление квазиравновесия $\rho_{ст} = 1 + \alpha_{ст} \omega_e (\mathbf{n} \cdot \mathbf{S}) - \beta_{ст} \hat{H}_d^0$ и соответствующего ему значения намагниченности $M_{ст}$. Затем намагниченность под воздействием несекулярного члена $R(t)$ медленно затухает за время T_{2e} . Если нас интересуют времена $t \ll T_{2e}$, $R(t)$ в (1) можно опустить.

Таким образом, при включении модуляции на временах $t \ll T_{2e}$ эволюция намагниченности будет происходить так же, как и в случае создания такого же по величине и направлению эффективного поля с помощью непрерывного облучения¹⁰ и будет определяться в ДВСК гамильтонианом⁴

$$\hat{H}_{эфф} = \Delta' \hat{S}_z + \Omega_a \hat{S}_x + \hat{H}_d^0. \quad (5)$$

Здесь ось z выбрана вдоль направления \mathbf{n} , $\Delta' = \omega_e - \omega_a = -\gamma h'$, ω_a — частота модуляции, Ω_a — амплитуда модуляции в ДВСК, она отличается множителем n_x от амплитуды модуляции в лабораторной системе координат.

При $\Omega_a \gg \|\hat{H}_d^0\|$ намагниченность в ДВСК согласно (5) прецессирует вокруг нового эффективного поля Ω_e с компонентами Δ' и Ω_a . На рис.1, а показан сигнал от протонов при $\Delta' = 0$. Частота осцилляций здесь равна Ω_a . Такой спектр можно использовать для более точного определения амплитуды модуляции. Затухание осцилляций в основном обусловлено неоднородностью поля модуляции.

При $\Omega_a \ll \|\hat{H}_d^0\|$ за время $t \sim \|\hat{H}_d^0\|^{-1}$ в системе установится квазиравновесие $\rho_{ст}$ и соответствующее значение намагниченности $M_{ст}$. Затем под воздействием модуляции, как следует из (4), (5), намагниченность будет затухать экспоненциально (короткая компонента на рис.1, б) до значения⁴

$$M^* = M_{ст} \frac{\Delta'^2}{\Delta'^2 + \Omega_a^2 + (3n_z^2 - 1)^2 \omega_{loc}^2 / 4}, \quad (6)$$

где $\omega_{loc}^2 = \text{Sp}(\hat{H}_d^z)^2 / \text{Sp} \hat{S}_z^2$, после чего следует медленное затухание намагниченности до нуля за счет многоспиновых резонансных процессов $R(t)$ (длинная компонента на рис.1, б). На рис.2 показана зависимость M^* от частоты модуляции ω_a . Стрелками показаны соответствующие значения эффективного поля. В соответствии с (6) провал в такой зависимости сужается при приближении угла между эффективным и постоянными полями к „магическому” ($n_z^2 = 1/3$). С помощью такого метода можно осуществлять „непрерывное” прохождение линии ЯМР, формируемой многоимпульсной последовательностью.

При $\Omega_a \gg \|\hat{H}_d^0\|$ происходит „запирание” намагниченности полем Ω_e — спин-локинг в ДВСК („второй спин-локинг”), и в сигнале появляются осцилляции с частотой, равной частоте модуляции. На рис.1, в показан сигнал „второго спин-локинга”. Частота видимых осцилляций здесь равна разности между частотой выбора точек для измерения намагниченности (14,1 кГц) и частотой модуляции (14,0 кГц). Обнаружено, что время затухания намагниченности во „втором спин-локинге” может значительно превышать T_{2e} . Это открывает новые возможности при изучении медленных молекулярных движений многоимпульсными методами ЯМР.

Авторы благодарны Б.Н.Провоторову за полезные обсуждения.

Литература

1. Абрагам А. Ядерный магнетизм, М.: ИИЛ, 1963.
2. Провоторов Б.Н., Фельдман Э.Б. ЖЭТФ, 1980, 79, 2206.
3. Провоторов Б.Н. ЖЭТФ, 1961, 41, 1582.
4. Гольдман М. Спиновая температура и ЯМР в твердых телах, М.: Мир, 1972.
5. Waugh J.S., Huber L.M., Haeberlen U. Phys. Rev. Lett., 1968, 20, 180.
6. Мефёд А.Е. ЖЭТФ, 1984, 86, 302
7. Ерофеев Л.Н., Ветров О.Д., Шумм Б.А., Исаев М.Ш., Манелис Г.Б. ПТЭ, 1977, № 2, 145.
8. Ерофеев Л.Н., Шумм Б.А., Манелис Г.Б. ЖЭТФ, 1978, 75, 1837.
9. Иванов Ю.Н., Провоторов Б.Н., Фельдман Э.Б. ЖЭТФ, 1978, 75, 1847.
10. Franz J.R., Slichter C.P. Phys. Rev., 1966, 148, 287.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
23 декабря 1983 г.
После переработки
17 февраля 1984 г.