

МНОГОКРАТНЫЕ СИГНАЛЫ ЭХА В ЭФФЕКТИВНОМ ПОЛЕ МНОГОИМПУЛЬСНЫХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ В ЯКР

Д.Я.Осокин, Р.Х.Курбанов, В.А.Шагалов

*Казанский физико-технический институт Казанского научного центра РАН
420029 Казань, Россия*

Поступила в редакцию 18 июля 1995 г.

Получены многократные сигналы эха в эффективном поле многоимпульсной ЯКР последовательности. Их интенсивность затухает по двухэкспоненциальному закону. Измерено время спада в "короткой" экспоненте и его зависимость от интервала между импульсами и числа циклов в "суперцикле" в последовательности. Обнаружено слияние сигналов эха в пары в "длинной" экспоненте.

Ранее мы сообщали о наблюдении сигналов эха в эффективном поле многоимпульсных последовательностей (сигналов эха на огибающей сигналов эха), которые формировались в результате обращения фазы радиочастотного заполнения импульсов через определенное количество циклов в последовательности или после приложения дополнительного импульса между циклами [1]. Время затухания сформированного таким образом эха в несколько раз превышает время затухания обычного эха в том же образце.

Обращение фазы радиочастотного заполнения импульсов в последовательности приводит (при определенных условиях) к изменению знака эффективного гамильтониана, что объясняет формирование эха на огибающей сигналов эха. Эта методика схожа с методикой образования так называемого вращательного эха в ЯМР, заключающейся в инверсии фазы стационарного радиочастотного поля [2], если принять во внимание формальную аналогию эффективного гамильтониана многоимпульсной последовательности и гамильтониана стационарного радиочастотного поля и расстройки. Исходя из этого мы провели эксперименты по многократной инверсии фазы радиочастотного поля в многоимпульсной последовательности и получили многократные сигналы эха на огибающей сигналов эха в последовательности.

Эксперимент выполнен на нескольких монокристаллических образцах нитрата натрия NaNO_2 (ЯКР ^{14}N) при температуре 77 К на частоте 4,93125 МГц ($\Delta f = 0$), соответствующей переходу $+ \leftrightarrow 0$. На указанном переходе время спин-спиновой релаксации $T_2 \simeq 7$ мс, время спин-решеточной релаксации $T_1 \simeq 1$ с, обратная ширина линии $T_2^* \simeq 1,5$ мс. Использовался когерентный многоимпульсный спектрометр собственного изготовления, краткое описание которого приводилось ранее [3].

Эксперименты проводились с помощью модифицированной многоимпульсной последовательности с альтернирующими фазами [1] (МПАФ)

$$\varphi_x - (\tau - \psi_y - 2\tau - \psi_{-y} - \tau)N, \quad (1)$$

где φ_x - угол поворота вектора ядерной намагниченности подготовительным импульсом, приложенным вдоль оси X , ψ_y - угол поворота импульсом последовательности, приложенным вдоль оси Y (сдвинутым по фазе на 90° по отношению к подготовительному импульсу), $\tau(2\tau)$ - интервалы между импульсами, N - целое число (число циклов в последовательности). Стробирование

(снятие информации) производилось в середине каждого окна, то есть через интервал τ после каждого импульса последовательности. Полученный таким образом сигнал напоминает собой спад свободной индукции в обычном одноимпульсном эксперименте, но имеет большую длительность [1]. Обращение фазы на n -ом цикле, то есть использование последовательности

$$\varphi_x - (\tau - \psi_y - 2\tau - \psi_{-y} - \tau)_n - (\tau - \psi_{-y} - 2\tau - \psi_y - \tau)N, \quad (2)$$

приводит к формированию сигнала эха на огибающей сигналов эха с максимумом через $2n$ -циклов после начала последовательности [1].

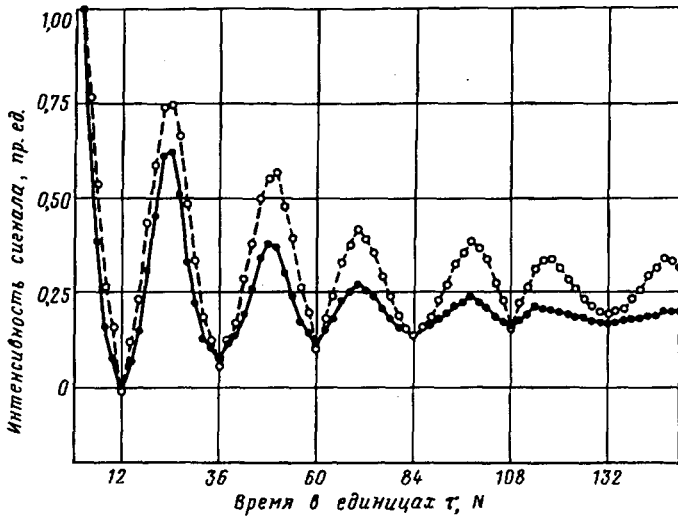


Рис.1. Сигналы эха в многоимпульсной последовательности (3) при $n = 3$ для $\tau = 0,3$ мс (о — пунктир) и $0,6$ мс (● — сплошная линия), $\psi = \pi/2$, $\psi = \pi$. Сетка нанесена в точках начала (окончания) суперциклов. Выборки производились в каждом окне последовательности (через интервал 2τ)

Множественная инверсия фазы с помощью последовательности

$$\varphi_x - (\tau - \psi_y - 2\tau - \psi_{-y} - \tau)_n -$$

$$-[(\tau - \psi_{-y} - 2\tau - \psi_y - \tau)_{2n} - (\tau - \psi_y - 2\tau - \psi_{-y} - \tau)_{2n}]N \quad (3)$$

создает затухающий ряд сигналов эха (рис.1), причем время затухания превышает в несколько раз обычное время затухания сигналов эха в этом образце T_2 (7 мс). На рис.1 приведена зависимость интенсивности сигналов в окнах последовательности от времени в единицах τ для двух значений τ , равных 0,3 и 0,6 мс. Эффективное время затухания T_{2e} для этих двух значений почти одинаково: 48τ и 40τ , соответственно, то есть реальное время затухания растет с увеличением интервала между импульсами. Спад огибающей сигналов эха в этой последовательности хорошо аппроксимируется экспоненциальным законом. Определенное для этого закона время спада в зависимости от величины τ приведено на рис. 2.

На рис.3 приведена зависимость времени затухания от числа циклов в суперцикле n . Это время растет почти линейно от значения T_2 при $n = 1$ до ≈ 25 мс. В обоих случаях максимальное время спада приблизительно одинаково и совпадает с временем жизни, измеренным с помощью метода, аналогичного методу Хана, то есть с помощью последовательности (2) при вариации n .

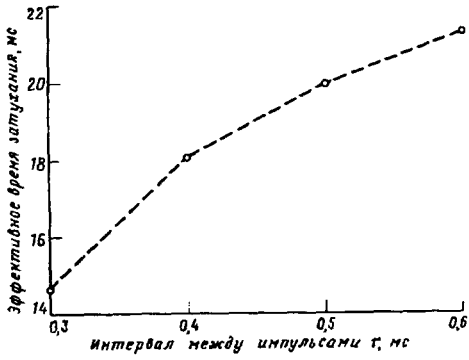


Рис.2. Зависимость эффективного времени затухания сигналов эха от интервала между импульсами 2τ в последовательности (3) для короткой экспоненты при $n = 3$

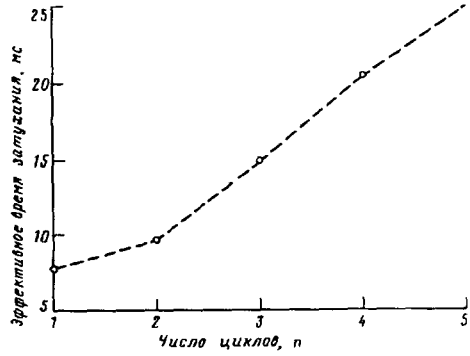


Рис.3. Зависимость эффективного времени затухания от числа циклов в суперцикле $2n$ при $\tau = 0,3$ мс

Более детальное исследование (на больших временных интервалах) позволяет обнаружить наличие второй, медленно затухающей, экспоненты и "спаривание" сигналов эха, то есть удвоение периода их формирования (рис.4). Фурье-преобразование этой зависимости показывает наличие острого пика субгармоники частоты повторения суперцикла (рис.5).

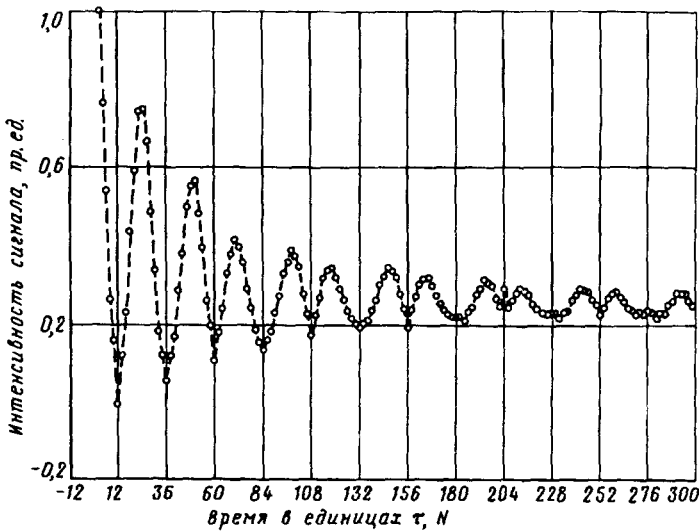


Рис.4. То же, что на рис.1 для $\tau = 0,3$ мс на больших временных интервалах

Эффективный гамильтониан для МПАФ может быть записан с помощью однопереходных операторов [4] в виде [5]

$$H_c = \frac{1}{2\tau} \arccos \left(1 - 2 \cos^2 \frac{\psi}{2} \sin^2 \Delta\tau \right) (c_z S_z^p - c_x S_x^p),$$

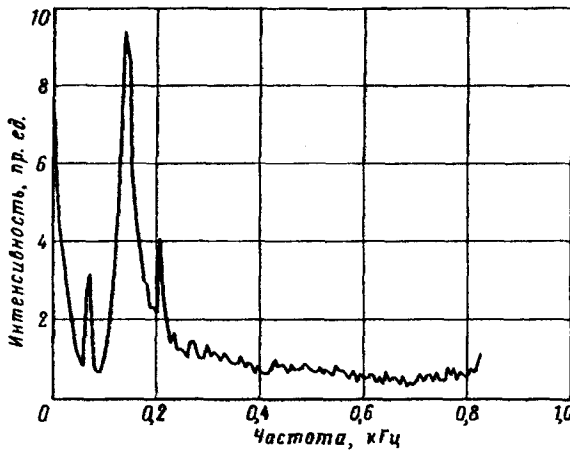


Рис.5. Фурье-преобразование временной зависимости, приведенной на рис.4. Острый пик на частоте 70 Гц

$$c_x = \frac{\sin \frac{\psi}{2}}{\sqrt{1 - \cos^2 \frac{\psi}{2} \cdot \sin^2 \Delta \tau}}, \quad c_z = \frac{\cos \Delta \tau \cdot \cos \frac{\psi}{2}}{\sqrt{1 - \cos^2 \frac{\psi}{2} \cdot \sin^2 \Delta \tau}}, \quad (4)$$

если радиочастотное поле приложено вдоль оси Y в подпространстве "р" (в данном случае соответствующем переходу $+ \leftrightarrow 0$). Здесь Δ – неоднородное уширение или расстройка по частоте, S_x^p и S_z^p – однопереходные спиновые операторы [4], аналогичные по смыслу матрицам Паули для каждого подпространства. Если подготовительный импульс приложен также вдоль оси Y , то есть создает начальную намагниченность вдоль оси X , то проекция приготовленной таким образом матрицы плотности на эффективный гамильтониан не равна нулю и, коммутируя с ним, обуславливает локирование поперечной намагниченности.

Если начальная намагниченность ориентирована вдоль оси Y , как в последовательности (2), то ее проекция на эффективный гамильтониан равна нулю, и его воздействие приводит к вращению намагниченности с частотой

$$\omega_c = \frac{1}{2\tau} \arccos \left(1 - 2 \cos^2 \frac{\psi}{2} \sin^2 \Delta \tau \right)$$

и ее затуханию за счет разброса частот. Решение уравнения Лиувилля для начальной матрицы плотности $\rho_0 \sim S_y^p$ и эффективного гамильтониана (4) и затем для гамильтониана, полученного из (4) изменением знака c_x , содержит коэффициент перед оператором наблюдаемой S_z^p : $c_x^2 \cos \omega_c (t_1 - t_2)$, который описывает схождение изохромат и при $t_1 = t_2 = n\tau$ имеет максимум, пропорциональный c_x^2 . Это решение можно повторить и снова получить сигнал эха.

Другой подход к описанию последовательности сигналов эха заключается в вычислении эффективного гамильтониана для суперцикла в (3)

$$H_{e1} = \omega_{e1} (n_x S_x^p + n_z S_z^p), \quad \omega_{e1} = \frac{1}{8\tau} \arccos [1 - 2c_x^2 \sin^2(4\omega_c \tau)],$$

$$n_x = \frac{2c_x c_z \sin^2(2\omega_c \tau)}{\sqrt{1 - c_x^2 \sin^2(4\omega_c \tau)}}, \quad n_z = \frac{1 - c_x^2 \sin^2(2\omega_c \tau)}{\sqrt{1 - c_x^2 \sin^2(4\omega_c \tau)}}. \quad (5)$$

При 180° -ых импульсах в последовательности он описывает вращение вокруг оси Z , причем эффективная частота равна нулю и может отличаться от нуля только за счет неоднородности радиочастотного поля. Экспериментальная проверка показывает, что его влияние слишком мало и не сказывается на реально наблюдаемых временах затухания сигналов эха. Из этого следует, что затухания определяются частично усредненным гамильтонианом диполь-дипольных взаимодействий. Рассмотрение этого вопроса, а также вопросов, связанных с появлением медленно затухающей экспоненты и "спаривания" сигналов эха, а также возможности их интерпретации с привлечением представлений о нелинейных колебаниях [6,7] будет приведено в отдельной статье.

-
1. В.Л.Ермаков, Р.Х.Курбанов, Д.Я.Осокин, В.А.Шагалов, Письма в ЖЭТФ **54**, 464 (1991).
 2. А.Абрагам, *Ядерный магнетизм*, М.: ИИЛ, 1963.
 3. D. Ya. Osokin, *Phys. Stat. Sol. (b)* **102**, 681 (1980).
 4. Р.Эрнст, Дж.Боденхаузен, А.Вокаун, *ЯМР в одном и двух измерениях*, М.: Мир, 1990.
 5. D. Ya. Osokin, *Z. Naturforsch* **47a**, 439 (1991).
 6. Ф.Мун, *Хаотические колебания*, М.: Мир, 1990.
 7. Г.Хакен, *Синергетика. Иерархия неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах*, М.: Мир, 1985.