

МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС НА КОМБИНАЦИОННЫХ ЧАСТОТАХ В ЭФФЕКТИВНОМ ПОЛЕ МНОГОИМПУЛЬСНОЙ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ

Г. Е. Кибрик, А. Ю. Поляков, Г. Б. Фурман

Действие многоимпульсной радиочастотной последовательности — МИП (частота заполнения радиоимпульсов ω , амплитуда импульсов H_1) на спиновую систему ядер приводит к формированию эффективного поля, величина ω_e и направление \mathbf{n} (n_x, n_y, n_z) которого определяются параметрами импульсной последовательности [1]. При воздействии низкочастотного переменного магнитного поля — НМП (частота $\Omega \ll \omega$, амплитуда H_2) перпендикулярного к направлению \mathbf{n} , с частотой, близкой к ω_e , возникает резонанс в эффективном поле [2, 3].

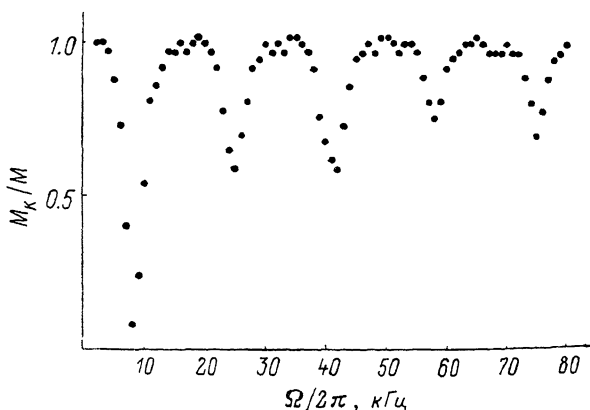


Рис. 1. Зависимость M_k/M от Ω для ЯМР ядер ^1H в гексаметилбензоле $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$.

В данной работе сообщается об обнаружении магнитного резонанса в эффективном поле не только на основной $\Omega_0 = \omega_e$, но и на комбинационных частотах Ω_k ($k = \pm 1, \pm 2, \pm \dots$), определяемых выражением

$$\Omega_k = \omega_e + 2\pi k/t_c, \quad (1)$$

где

$$\omega_e = (2/t_c) \arccos [\cos(\varphi/2) \cos(\Delta t_c/2)], \quad (2)$$

t_c — период МИП, $\varphi = \gamma H_1 t_w$, γ — гиромангнитное отношение, t_w — длительность радиоимпульсов, Δ — расстройка между частотой резонанса и частотой заполнения радиоимпульсов.

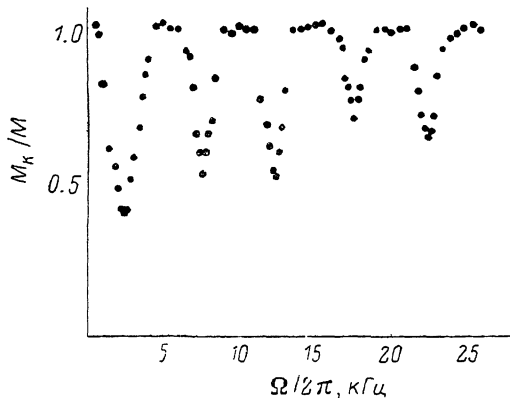
Эксперименты проводились на многоимпульсном автоматизированном радиоспектрометре. Взаимно перпендикулярные магнитные поля (низкочастотное и высокочастотное поля МИП) создавались скрещенными катушками. Наблюдался ядерный магнитный и ядерный квадрупольный резонансы в эффективном поле МИП $90^\circ - (t_c/2 - \varphi_{90^\circ} - t_c/2)^N$. Последовательность содержала 256 φ -импульсов, в промежутках между которыми проводилась выборка сигнала.

ЯМР наблюдался на ядрах ^1H на частоте 39.5 МГц в поликристаллическом гексаметилбензоле $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ при температуре 298 К. Ось низкочастотной катушки была направлена вдоль постоянного поля \mathbf{H}_0 . В отсутствие НМП регистрировалась последовательность сигналов эха, амплитуда которых практически не менялась за время наблюдения, что соот-

ветствует квазиравновесному состоянию спиновой системы с намагниченностью M . При включении НМП с частотой, близкой к Ω_k , наблюдался переходный процесс длительностью $\sim T_2$, где T_2 — характерное время спин-спиновой релаксации. После этого как для $H_{\text{лок}} < H_2$, так и для $H_{\text{лок}} \sim H_2$, где $H_{\text{лок}}$ — величина локального поля, устанавливалось новое квазиравновесное состояние с намагниченностью $M_k < M$. Характер переходного процесса зависит от величины H_2 . При $H_2 \leq H_{\text{лок}}$ (для гексаметилбензола ~ 0.5 Э) он был аperiodическим, а при $H_2 > H_{\text{лок}}$ колебательным, причем частота колебаний также зависела от H_2 .

На рис. 1 представлена зависимость M_k от частоты НМП напряженностью 0.5 Э для $\varphi = \pi/2$, $t_c = 30$ мкс, $\Delta = 0$. Резонансное уменьшение M_k зарегистрировано не только на основной частоте $\Omega_0/2\pi = 8.3$ кГц, но и на комбинационных частотах $|\Omega_{-1}|/2\pi = 25$, $\Omega_1/2\pi = 41.6$, $|\Omega_{-2}|/2\pi = 58.3$, $\Omega_2/2\pi = 75$ кГц.

На рис. 2 представлена аналогичная частотная зависимость M_k , полученная для случая ЯКР. Измерения проводились на ядрах ^{35}Cl в поли-



кристаллическом хлорате калия KClO_3 на частоте 28.9535 МГц при температуре 77 К, $\varphi = \pi/2$, $t_c = 100$ мкс, $\Delta = 0$ и напряженности НМП 2.5 Э. При этом выполнялось условие $H_2 > H_{\text{лок}}$. В этом случае также наблюдались резонансы на

Рис. 2. Зависимость M_k/M от Ω для ЯКР ядер ^{35}Cl в поликристаллическом хлорате калия KClO_3 .

основной $\Omega_0/2\pi = 2.4$ кГц и комбинационных частотах $|\Omega_{-1}|/2\pi = 7.6$, $\Omega_1/2\pi = 12.4$, $|\Omega_{-2}|/2\pi = 17.6$, $\Omega_2/2\pi = 22.6$ кГц.

Выражение (1), определяющее значения резонансных частот, было получено из анализа приведенных экспериментальных результатов.

Во вращающейся системе координат уравнение для матрицы плотности $\hat{\rho}(t)$ спиновой системы, на которую одновременно действуют МИП и НМП, имеет вид

$$i(d\hat{\rho}(t)/dt) = [\Delta\hat{S}_z + \varphi f(t)S_y + \omega_2 a_z \hat{S}_z \cos \Omega t + \tilde{\mathcal{H}}_d, \hat{\rho}(t)], \quad (3)$$

где $f(t) = \sum_{p=0}^{\infty} \delta(t - pt_c - t_c/2)$; $\omega_2 = \gamma H_2$; a_z — z-компонента единичного

вектора \mathbf{a} , параллельного направлению НМП \mathbf{H}_2 ; $\tilde{\mathcal{H}}_d = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \mathcal{H}_d^m$ — секулярная часть гамильтониана диполь-дипольных взаимодействий, $[\hat{S}_z, \tilde{\mathcal{H}}_d] = 0$ [1, 4]; \hat{S} — оператор спина (или эффективного спина [4]).

В уравнении (3) опущены члены, осциллирующие с частотами ω и 2ω в силу их пренебрежимо малого влияния на динамику спинов [5].

С помощью унитарного преобразования $\tilde{\rho}(t) = \hat{Q}^+(t)\hat{\rho}(t)\hat{Q}(t)$, где $\hat{Q}(t) = \hat{P}(t) \exp\{-i(2\pi kt/t_c)(n\mathbf{S})\}$, а $\hat{P}(t)$ является решением уравнения

$$i(d\hat{P}(t)/dt) = \{\Delta\hat{S}_z + \varphi f(t)\hat{S}_y\} \hat{P}(t) - \omega_2 \hat{P}(t)(n\mathbf{S}), \quad \hat{P}(0) = 1, \quad (4)$$

уравнение (2) преобразуем к виду

$$i(d\tilde{\rho}/dt) = [\Omega_k(n\mathbf{S}) + \omega_2 a_z \tilde{S}_z(t) \cos \Omega t + \tilde{\mathcal{H}}_d(t), \tilde{\rho}(t)], \quad (5)$$

где

$$\tilde{S}_x(t) = \hat{Q}^*(t) \hat{S}_x \hat{Q}(t) = (n\hat{S})n_x + \frac{1}{2} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \{c_m e^{i(2\pi/c)t(m+k)} [\hat{S}_x - (n\hat{S})n_x - in_x \hat{S}_y] + \text{к. с.}\},$$

$$c_m = 2(-1)^m \sin(\omega_e t_c/2) / (\omega_e t_c + 2m\pi)^{-1}. \quad (6)$$

В условиях точного резонанса ($\Delta=0$), что соответствует условиям эксперимента, выражение (6) несколько упрощается, поскольку в этом случае $n_x=0$ [1, 4].

Анализ уравнения (5) с учетом (6) показывает, что при $\Omega = \Omega_k$ возникает резонанс, причем наибольшее влияние оказывают члены в выражении (6) с $m=-k$. Для корректного учета этих резонансных членов перейдем во вращающуюся с частотой Ω вокруг направления \mathbf{n} систему координат

$$\hat{\rho}^*(t) = e^{-i\Omega(nS)t} \hat{\rho}(t) e^{i\Omega(nS)t}.$$

В результате уравнение (5) примет вид

$$i(d\hat{\rho}^*(t)/dt) = [(\Omega_k - \Omega)(n\hat{S}) + \omega_1 a_x c_{-k} \hat{S}_x + \mathcal{H}_d^0 + \hat{V}(t), \hat{\rho}^*(t)]. \quad (7)$$

С помощью канонических преобразований можно понизить порядок зависящей от времени части гамильтониана в уравнении (7) [1, 6]. Учитывая этот факт, можно предположить, что на временах $t \sim T_2$ в спиновой системе устанавливается квазиравновесное состояние [6], которому соответствует значение намагниченности

$$M_k = M \frac{(\Omega_k - \Omega)^2}{(\Omega_k - \Omega)^2 + \omega_1^2 a_x^2 c_{-k}^2 + \omega_{10x}^2}, \quad (8)$$

где

$$\omega_{10x}^2 = \text{Sp}(\mathcal{H}_d^0)^2 / \text{Sp}(nS)^2.$$

Из выражения (8) следует, что значение M_k в условиях резонанса должно уменьшаться до нуля. Наблюдаемое конечное значение M_k при $\Omega = \Omega_k$ связано, по-видимому, с неоднородностью поля H_1 в объеме образца, а для случая ЯКР еще и с использованием поликристалла, для которого существует распределение частот ω_e .

Таким образом, при $\Omega = \Omega_k$ имеет место резонансное поглощение спиновой системой энергии НМП, при котором происходит выравнивание заселенностей уровней энергии в эффективном поле.

Представляется весьма перспективным применение методики наблюдения магнитного резонанса на комбинационных частотах в эффективном поле многоимпульсной последовательности для изучения сверхмедленных молекулярных движений и структуры твердых тел.

Список литературы

- [1] Иванов Ю. Н., Провоторов Б. Н., Фельдман Э. Б. // ЖЭТФ. 1978. Т. 75. № 5. С. 1847—1861.
- [2] Мефед А. Е. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 3. С. 829—833.
- [3] Ерофеев Л. Н., Сосиков А. И., Хитрин А. К. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 39. № 8. С. 357—360.
- [4] Айнбиндер Н. Е., Фурман Г. Б. // ЖЭТФ. 1983. Т. 85. № 3. С. 988—999.
- [5] Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: ИЛ, 1963. С. 24—26.
- [6] Гольдман М. Спиновая температура и ЯМР в твердых телах. М.: Мир, 1972. С. 234—238.

Пермский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило в Редакцию
27 сентября 1989 г.
В окончательной редакции
25 января 1990 г.