1992 ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА Том 34, № 4

1992 SOLID STATE PHYSICS Vol. 34, N 4

УДК 539.143.43

МНОЖЕСТВЕННЫЕ СИГНАЛЫ ОДНОИМПУЛЬСНОГО ЭХА

Т. Ш. Абесадзе, З. А. Цирокидзе

Проведены расчеты интенсивности сигнала одноимпульсного эха для ядерных спиновых систем со спином $I=1$ и с квадрупольным взаимодействием на основе теории возмущений. Показано, что в зависимости от того, какие причины обусловливают неоднородное уширение линии ЯМР, могут наблюдаться один или два сигнала эха. В случае большей величины спина ядра число сигналов эха может быть $2I$. Исследован характер модуляции огибающей спада интенсивности сигнала эха как функция длительности возбуждающего импульса.

В последние годы интенсивно изучались различные механизмы формирования одноимпульсного спинового эха в хановских спиновых системах [1–3]. Например, в работе [1] показано, что одноимпульсное эхо появляется благодаря нерезонансным спиновым пакетам, расположенным на краях линии ЯМР, а в работах [2, 3] отмечалось, что причиной возникновения одноимпульсного эха может быть крутизна фронтов подаваемого импульса. Однако рассмотренные ранее случаи объясняли появление только одного сигнала спинового эха.

В Тбилисском государственном университете были проведены эксперименты, в которых наблюдалось несколько сигналов одноимпульсного эха [4]. С другой стороны, в работах [5–8] показано, что когда на спиновую систему с неэквидистантным энергетическим спектром действует два возбуждающих радиочастотных (РЧ) импульса, появляется несколько сигналов эха. Это, естественно, наводит на мысль, не является ли неэквидистантность энергетического спектра, связанная с квадрупольным взаимодействием, причиной появления множественных сигналов эха и в случае, когда они формируются под действием только одного идеально прямоугольного импульса. Исследованию этого вопроса посвящена настоящая работа.

Рассмотрим случаи, когда гамильтониан ядерной спиновой системы H_0 в лабораторной системе координат имеет вид (используем систему единиц, в которой $\hbar = k_Б = 1$)

$$H_0 = -\omega_I I_z + P\left(I_z^2 - \frac{I(I+1)}{3}\right) + \eta\,(I_x^2 - I_y^2)\,, \tag{1}$$

где ω_I — частота ядерного спинового перехода, P и η — константы изотропной и анизотропной частей квадрупольного взаимодействия соответственно.

Для простоты рассмотрим случай, когда величина спина $I=1$. Если $I>1$, вычисления становятся математически более громоздкими, но общие закономерности можно увидеть и из случая спина $I=1$.

Диагонализуем гамильтониан H_0, решая соответствующее уравнение Шредингера. Унитарная матрица преобразования U, которая переводит H_0 в диагональное представление H_0', записывается следующим образом:

$$U = \begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2} & 0 & -\sin\frac{\theta}{2} \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\frac{\theta}{2} & 0 & \cos\frac{\theta}{2} \end{pmatrix}, \tag{2}$$

где $\sin\theta = \frac{\eta}{\Omega}$, $\cos\theta = \frac{\omega_I}{\Omega}$, $\Omega = \sqrt{\omega_I^2 + \eta^2}$. С помощью операторов фиктивного спина 1/2 [9, 10] перепишем гамильтониан H_0' в виде

$$H_0' = -2\left[\left(\Omega + \frac{P}{3}\right) I_z^{2-3} + \left(\Omega - \frac{P}{3}\right) I_z^{1-2}\right], \tag{3}$$

где z — компоненты фиктивного спина для переходов 1—2 и 2—3 имеют вид

$$I_z^{1-2} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad I_z^{2-3} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Запишем оператор взаимодействия спиновой системы с РЧ полем

$$W = -\omega_1 I_x \cos\omega t.$$

Здесь $\omega_1 = \gamma H_1$, γ — гиромагнитное отношение, H_1 — амплитуда, ω — частота осциллирующего поля.

В этом же представлении с помощью операторов фиктивного спина

$$W' = -\sqrt{2}\,\omega_1 \left(A I_x^{1-2} + B I_x^{2-3}\right)\cos\omega t, \tag{4}$$

$$A = \cos\frac{\theta}{2} + \sin\frac{\theta}{2}, \quad B = \cos\frac{\theta}{2} - \sin\frac{\theta}{2},$$

$$I_x^{1-2} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad I_x^{2-3} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Во вращающейся с частотой ω системе координат, переход в которую осуществляется с помощью унитарного преобразования $U_1 = \exp(-2i\omega I_z^{1-3} t)$, (3) и (4) запишутся следующим образом:

$$\tilde{H}_0 = -2\left[\left(\Omega - \omega - \frac{P}{3}\right) I_z^{1-2} + \left(\Omega - \omega + \frac{P}{3}\right) I_z^{2-3}\right],$$

$$\tilde{W} = -\sqrt{2}\;\omega_1 \left(A I_x^{1-2} + B I_x^{2-3}\right). \tag{5}$$

Как и для двухимпульсного эха, квантовомеханическое выражение для интенсивности сигнала одноимпульсного эха легко записать на основе формулы [11]

$$\nu(t) = \mathrm{Sp}\left(\rho(t)\, I_+\right).$$

Тогда интенсивность сигнала одноимпульсного эха пропорциональна $\nu(t)$, которое в диагональном представлении и во вращающейся с частотой ω системе координат имеет вид

$$\nu(t) = \mathrm{Re}\sum_{\substack{m, m', \\ m'' = -1}}^{1} \langle m+1 \,|U^{-1}I_+U|\, m'\rangle \langle m' \,|\exp(-i\tilde{H}_0 t)|\, m'\rangle \times$$
$$\times \langle m' \,|\tilde{R}|\, m''\rangle \langle m'' \,|\rho(0)|\, m''\rangle \times \tag{6}$$
$$\times \quad \langle m'' \,|\tilde{R}^{-1}|\, m+1\rangle \langle m+1 \,|\exp(i\tilde{H}_0 t)|\, m+1\rangle ,$$

где

$$\tilde{R} = \exp[-i(\tilde{H} + \tilde{W})\, t_u] = \exp[it_u(2\Delta_- I_z^{1-2} + 2\Delta_+ I_z^{2-3} +$$
$$+ \sqrt{2}\,\omega_1 A I_x^{1-2} + \sqrt{2}\,\omega_1 B I_x^{2-3})],$$
$$\Delta_- \equiv \Delta - \frac{P}{3}, \quad \Delta_+ \equiv \Delta + \frac{P}{3}, \quad \Delta \equiv \Omega - \omega, \tag{7}$$

t_u — время продолжительности РЧ импульса; $\rho(0)$ — равновесная матрица плотности в диагональном представлении, которая в фиктивных спиновых операторах 1/2 запишется как

$$\rho(0) = 1 + \frac{2}{T}\left[\left(\Omega - \frac{P}{3}\right) I_z^{1-2} + \left(\Omega + \frac{P}{3}\right) I_z^{2-3}\right]. \tag{8}$$

Здесь t — время, регистрируемое с момента окончания импульса.

Обсуждение формулы (6) начнем со случая $P = \eta = 0$, поскольку в этом приближении величину $\nu(t)$ можно вычислить аналитически. Гамильтониан во время действия импульса во вращающейся системе координат имеет вид

$$\tilde{H} = -\Delta I_z - \frac{\omega_1}{2} I_x, \tag{9}$$

и для $\nu(t)$ получим

$$\begin{aligned}\nu(t) = \frac{\omega_1\omega_I}{2T\sqrt{\Delta^2 + \omega_1^{2/4}}} \Bigg[& \left(\exp\left(-i\Delta\left(t - \sqrt{1 + \frac{\omega_1^2}{4\Delta^2}\, t_u}\right)\right) - \right. \\ & \left. - \exp\left(-i\Delta\left(t + \sqrt{1 + \frac{\omega_1^2}{4\Delta^2}\, t_u}\right)\right)\right) - \\ & - \frac{1}{\sqrt{1 + \omega_1^{2/4}\Delta^2}}\left(\exp\left(-i\Delta\left(t - \sqrt{1 + \frac{\omega_1^2}{4\Delta^2}\, t_u}\right)\right) + \right. \\ & \left. + \exp\left(-i\Delta\left(t + \sqrt{1 + \frac{\omega_1^2}{4\Delta^2}\, t_u}\right)\right)\right) + \frac{2}{\sqrt{1 + \omega_1^{2/4}\Delta^2}} \exp(-i\Delta t)\Bigg].\end{aligned} \tag{10}$$

Так как в спиновой системе имеется разброс зеемановских частот, то для получения окончательного выражения для интенсивности сигнала эха, (10) необходимо усреднить с помощью распределения Гаусса

$$g(\Delta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\ \Delta_*} \exp\left[-\frac{(\Delta - \Delta_0)^2}{2\Delta_*^2}\right], \qquad (11)$$

где Δ_* — неоднородная ширина линии ЯМР, $\Delta_0 = \Omega - \omega_0$, ω_0 — центральная частота линии ЯМР.

Если $\omega_1 > \Delta_*$ и пренебречь единицей по сравнению с $\omega_1^2/4\Delta^2$, то выражение (10) не приводит к характерному для явления эха отклику. Однако если $\omega_1 < \Delta_*$, то имеется группа изохромат, для которых $|\Delta| > \omega_1$. В этой ситуации, разлагая $\sqrt{1 + \omega_1^2/4\Delta^2}$ по степеням $\omega_1^2/2\Delta^2$, усредненная с помощью (11) формула (10) может быть переписана в виде

$$V(t) \simeq V' \exp\left(-\frac{t^2\Delta_*^2}{2}\right) + V'' \exp\left(-\frac{(t - t_u)^2\Delta_*^2}{2}\right). \qquad (12)$$

Из (12) легко видеть, что наряду с сигналом распада свободной индукции получается также сигнал эха в момент времени $t = t_u$. Причем для того, чтобы эхо было различимым и регистрируемым, необходимо использовать длинные импульсы $t_u \gtrsim 1/\Delta_*$. Другими словами, из всего сказанного следует, что за формирование одноимпульсного эха ответственны нерезонансные спиновые пакеты, как это было показано в работе [1] с помощью уравнений Блоха.

В случае, если $P \neq 0$ и $\eta \neq 0$ и спектр спиновой системы неэквидистантен, точный расчет сигналов эха затруднителен.

Вычисление матричных элементов $\langle m | \tilde{R} | m' \rangle$ и $\langle m | \tilde{R}^{-1} | m' \rangle$ проведем по теории возмущений, следуя работе [8]; при этом условия разложения выражения (7) для нас запишутся следующим образом:

$$|\Delta| > \omega_1, > |\Delta - P| > \omega_1, \quad |\Delta + P| > \omega_1, \quad \omega_1 t_u < 1.$$

Здесь подчеркнем, что эти условия не противоречат идее о том, что одноимпульсное спиновое эхо может возникнуть в системе благодаря нерезонансным изохроматам.

Следуя работе [8], $\tilde{R}$ можно представить в виде

$$\tilde{R} = R^{(0)} + R^{(1)} + R^{(2)} + R^{(3)} + \ldots =$$
$$= \begin{pmatrix} R^{(0)}_{1;1} + R^{(2)}_{1;1}; & R^{(1)}_{1;0} + R^{(3)}_{1;0}; & R^{(2)}_{1;-1} \\ R^{(1)}_{0;1} + R^{(3)}_{0;1}; & R^{(0)}_{0;0} + R^{(2)}_{0;0}; & R^{(1)}_{0;-1} + R^{(3)}_{0;-1} \\ R^{(2)}_{-1;1}; & R^{(1)}_{-1;0} + R^{(3)}_{-1;0}; & R^{(0)}_{-1;-1} + R^{(2)}_{-1;-1} \end{pmatrix} + \ldots, \qquad (13)$$

где $R^{(m)}_{ij} = \langle i | R^{(m)} | j \rangle$ — матричный элемент m-го члена разложения оператора.

Подставляя найденные выражения для матричных элементов $\tilde{R}$ в формулу (6), в $\nu(t)$, кроме членов с $\exp[-i\Delta(t - t_u)]$, которые приводят к образованию сигнала эхо в момент времени $t = t_u$, появляются слагаемые с $\exp[\pm iP(t - t_u)]$ и $\exp[\pm i\Delta(t - 2t_u)]$.

Здесь следует отметить также, что при вычислении матричных элементов $\tilde{R}$ и $\tilde{R}^{-1}$ в четвертом и более высоких приближениях экспоненты другого вида не появляются.

Полученное выражение далее необходимо усреднять, как это было в работе [12], по разбросу констант квадрупольного взаимодействия P, η и зеемановских частот ω_1 (которые мы характеризуем параметрами Δ_p^* и Δ_z^* соответственно) для трех различных случаев

$$1)\ \Delta_z^* \gg \Delta_p^*,\quad \Delta_p^* t_u < 1,\quad \Delta_z^* t_u > 1,$$

$$2)\ \Delta_p^* \gg \Delta_z^*,\quad \Delta_z^* t_u < 1,\quad \Delta_p^* t_u > 1,$$

$$3)\ \Delta_p^* t_u > 1,\quad \Delta_z^* t_u > 1.$$

В первом случае можно пренебречь неоднородностями (P; η) (т. е. считать $\Delta_p^* = 0$), во втором случае — неоднородностями сверхтонкого поля ($\Delta_z^* = 0$), в третьем случае существенны оба типа неоднородностей.

В первой ситуации усреднение по Δ с функцией Гаусса (10) дает

$$V(t) \simeq V_1(t_u) \exp\left(-\frac{t^2 \Delta_z^{*2}}{2}\right) + V_2(t_u) \exp\left(-\frac{(t-t_u)^2 \Delta_z^{*2}}{2}\right) + \\ + V_3(t_u) \exp\left(-\frac{(t-2t_u)^2 \Delta_z^{*2}}{2}\right). \tag{14}$$

Во второй ситуации усреднение произведем по P с функцией распределения также гауссова вида

$$V(t) \simeq \Phi_1(t_u) \exp\left(-\frac{t^2 \Delta_p^{*2}}{2}\right) + \Phi_2(t_u) \exp\left(-\frac{(t-t_u)^2 \Delta_p^{*2}}{2}\right). \tag{15}$$

Как следует из (14), (15), в случае, если неоднородное уширение ЯМР формируется главным образом из-за разброса зеемановских частот, возникают два сигнала эха в моменты времени t_u и $2t_u$ и один сигнал эха в момент времени t_u, если в уширение доминирующий вклад вносит распределение квадрупольных констант.

Фигурирующие здесь коэффициенты $V_{1,2,3}$ и $\Phi_{1,2}$ являются функциями t_u — длительности РЧ импульса, возбуждающего спин-систему

$$V_{1;2} = a_{1;2} + b_{1;2} \cos(2Pt_u),$$

$$V_3 = e \cos(2Pt_u),$$

$$\Phi_{1;2} = c_{1;2} + d_{1;2} \cos(2\Delta_0 t_u), \tag{16}$$

$a_{1;2}$, $b_{1;2}$, $c_{1;2}$, $d_{1;2}$ и e — некоторые константы.

Отсюда видно, что в описанных случаях сигналы эха испытывают модуляцию при изменении длительности импульса t_u с частотами $2P$ и $2\Delta_0$ соответственно в первой и второй ситуациях. При этом глубина модуляции второго сигнала эха в первом случае должна быть больше глубины модуляции сигнала эха, образующегося в момент времени $2t_u$.

В третьем из рассматриваемых случаев, когда расфазировка изохромат связана в равной мере как с размазкой по ансамблю зеемановских частот, так и квадрупольных констант, усреднение по Δ и P приводит к выражению

$$V(t) = \Lambda_1 \exp\left(-\frac{t^2(\Delta_p^* + \Delta_z^*)^2}{2}\right) + \Lambda_2 \exp\left(-\frac{(t - t_u)^2(\Delta_p^* + \Delta_z^*)^2}{2}\right), \qquad (17)$$

т. е. имеет место один сигнал эха в момент времени $t = t_u$; $\Lambda_{1;2}$ — константы, не зависящие от t_u. Этот результат легко видеть из усреднения (14) по P с учетом (16).

Таким образом, из всего вышеизложенного следует, что наличие квадрупольного взаимодействия в спиновой системе может привести к появлению дополнительного сигнала одноимпульсного эха.

В случае, если рассматривается ядерная спиновая система магнитоупорядоченного образца, то в константе взаимодействия РЧ поля с магнитными моментами ядер присутствует фактор усиления $\omega_1 = \gamma\chi H_1$. Как известно, в реальной ситуации в образце имеется разброс коэффициента усиления χ. Однако, так как V_i, Φ_i и Λ_i содержат ω_1 в первой или третьей степени, то после усреднения с некоторой функцией распределения $G(\chi - \chi_0)$ ($\int_0^\infty \omega_1^n G(\chi - \chi_0)$, $n = 1, 3$) для интенсивностей сигналов эха всегда получается отличная от нуля конечная величина. Так что полученные здесь результаты справедливы и для магнитоупорядоченных образцов.

Отметим также, что так как здесь рассматривались ядра со спином $I = 1$ для упрощения математических расчетов, то возникало только одно дополнительное эхо в момент времени $2t_u$ (или $3t_u$, если время отсчитывать от начала РЧ импульса). Для ядра со спином $I > 1$ число сигналов эха может быть $2I$, однако проведение аналитических расчетов в этой ситуации усложняется.

В работе [4] в экспериментах на ядрах кобальта ($I = 7/2$) наблюдались немонотонное поведение спада сигнала свободной индукции и несколько сигналов одноимпульсного эха в момент времени $t = 2t_u$, $3t_u$, $4t_u$ с момента начала РЧ импульса. Сигнал эха в момент времени $t = 4t_u$ наблюдался на пороге чувствительности спектрометра, и обнаружить остальные сигналы эха было невозможно из-за недостаточной чувствительности спектрометра. При этом делалось заключение, что появление дополнительных сигналов эха может быть объяснено только на основе механизма формирования эха, изложенного в работе [2], согласно которому фронты РЧ импульса играют роль отдельных импульсов. Не касаясь немонотонного характера распада свободной индукции, анализ которого не является целью настоящей работы, заметим, что появление дополнительных сигналов одноимпульсного эха возможно и в механизме формирования эха за счет нерезонансных спиновых пакетов.

Авторы выражают благодарность Л. Л. Буишвили за обсуждения.

Список литературы

[1] Чекмарев В. П., Куркин М. И., Голощапов С. И. // ЖЭТФ. 1979. Т. 76. № 5. С. 1675—1684.
[2] Чекмарев В. П., Куркин М. И. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 7. С. 1954—1961.
[3] Цифринович В. И., Мушаилов Э. С., Бакщеев Н. В., Бессмертный А. М., Глозман Е. Л., Мальцев В. К. // ЖЭТФ. 1985. Т. 88. № 4. С. 1481—1489.
[4] Шавишвили Т. М., Килиптари И. Г, Ахалкаци А. М. // Сообщение АН ГССР. 1985. Т. 118. № 1. С. 43.
[5] Абесадзе Т. Ш., Ахалкаци А. М., Килиптари И. Г., Меликия М. Г., Шавишвили Т. М. // ЖЭТФ. 1989. Т. 96. № 1 (7). С. 187—193.
[6] Абеляшев Г. А., Бережанский В. Н., Сергеев Н. А., Федотов Ю. С. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. С. 34.
[7] Абеляшев Г. А., Берéжанский В. Н., Сергеев Н. А., Федотов Ю. В. // ЖЭТФ. Т. 94. 1988. С. 227.
[8] Abe H., Yasuoka H., Hirai A. // J. Phys. Soc. Japan. 1966. V. 21. N 1. P. 77—89.

[9] Shimon Vega // J. Chem. Phys. 1978. V. 68 (12). P. 5518—5527.
[10] Wokaun A., Ernst R. R. // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. N 4. P. 1752—1758.
[11] Салихов К. М., Семенов А. Г., Цветков Ю. Д. Электронное спиновое эхо и его применение. Новосибирск, 1976. С. 63.
[12] Абесадзе Т. Ш., Цикоридзе З. А. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 8. С. 2501—2504.

Тбилисский государственный университет
им. И. А. Джавахишвили

Поступило в Редакцию
18 июня 1991 г.
В окончательной редакции
20 октября 1991 г.