

## О трехимпульсном возбуждении сигналов спинового эха

© А.С. Ким

Пермский государственный университет,  
614600 Пермь, Россия

E-mail: lrs@psu.ru

(Поступила в Редакцию 6 марта 2001 г.)

Рассмотрены три варианта трехимпульсного возбуждения квадрупольного спинового эха. Определены особенности каждой программы.

В [1] экспериментально и теоретически было показано, что при воздействии на образец трехимпульсной последовательности радиочастотных импульсов с частотой заполнения, равной резонансной частоте возбуждаемого перехода, наблюдаются сигналы спинового эха. Такое возбуждение рассматривалось при следующих условиях:  $t_w < \tau_1$ ;  $\tau_2 < T_2$ ,  $T_1$ ;  $T_0 > 6T_1$ , где  $t_w$  — длительность импульсов,  $\tau_1$  — временной интервал между первым и вторым, а  $\tau_2$  — между вторым и третьим импульсами,  $T_0$  — период повторения импульсной последовательности,  $T_2$  — время спин-спиновой,  $T_1$  — время спин-решеточной релаксации. Спектр возбуждаемых импульсов захватывает всю линию. Рассматривался случай  $\tau_2 \geq 2\tau_1$ .

Настоящая работа посвящена дальнейшему исследованию механизма формирования сигналов эха при трехимпульсном возбуждении спин-системы квадрупольных ядер.

Общее число откликов спин-системы на трехимпульсное воздействие равно 16. В каждом конкретном случае они группируются различным образом.

Расчет, проведенный по методу матрицы плотности аналогично [2,3], приводит к следующим выражениям для амплитуд девяти возможных сигналов эха в момент времени  $t$ :

$$E_{m+1,m}^{(1)}(0) = 2(I'_x)_{m+1,m} \times \{A_1(x_i) \sin \omega_{m+1,m}(t-0)\}, \quad t=0 \quad (1)$$

$$E_{m+1,m}^{(2)}(\tau_1) = 2(I'_x)_{m+1,m} \times \{A_2(x_i) \sin \omega_{m+1,m}(t-\tau_1)\}, \quad t=\tau_1 \quad (2)$$

$$E_{m+1,m}^{(3)}(2\tau_1) = 2(I'_x)_{m+1,m} \times \{A_3(x_i) \sin \omega_{m+1,m}(t-2\tau_1)\}, \quad t=2\tau_1 \quad (3)$$

$$E_{m+1,m}^{(4)}(\tau_2) = 2(I'_x)_{m+1,m} \times \{A_4(x_i) \sin \omega_{m+1,m}(t-\tau_2)\}, \quad t=\tau_2 \quad (4)$$

$$E_{m+1,m}^{(5)}(2\tau_2) = 2(I'_x)_{m+1,m} \times \{A_5(x_i) \sin \omega_{m+1,m}(t-2\tau_2)\}, \quad t=2\tau_2 \quad (5)$$

$$E_{m+1,m}^{(6)}(\tau_1 + \tau_2) = 2(I'_x)_{m+1,m} \times \{A_6(x_i) \sin \omega_{m+1,m}(t - [(\tau_1 + \tau_2)])\}, \quad t = \tau_1 + \tau_2 \quad (6)$$

$$E_{m+1,m}^{(7)}(2\tau_1 + \tau_2) = 2(I'_x)_{m+1,m} \times \{A_7(x_i) \sin \omega_{m+1,m}[t - (2\tau_1 + \tau_2)]\}, \quad t = 2\tau_1 + \tau_2 \quad (7)$$

$$E_{m+1,m}^{(8)}(\tau_1 + 2\tau_2) = 2(I'_x)_{m+1,m} \times \{A_8(x_i) \sin \omega_{m+1,m}[t - (\tau_1 + 2\tau_2)]\}, \quad t = \tau_1 + 2\tau_2 \quad (8)$$

$$E_{m+1,m}^{(9)}(2\tau_1 + 2\tau_2) = 2(I'_x)_{m+1,m} \times \{A_9(x_i) \sin \omega_{m+1,m}[t - (2\tau_1 + 2\tau_2)]\}, \quad t = 2\tau_1 + 2\tau_2. \quad (9)$$

Здесь  $x_i = \frac{1}{2}(I'_x)_{m+1,m} \gamma H_1^i t_\Delta$ ,  $H_1^i$  и  $t_\Delta$  — амплитуда и длительность импульсов радиочастотного поля, линейно поляризованного вдоль оси  $X$  ГЭП ( $i$  нумерует порядок импульсов),  $\gamma$  — гиромагнитное отношение ядра,  $(I'_x)_{m+1,m}$  — элемент матрицы оператора  $I_x$  в представлении квадрупольного гамильтониана  $H_q$ . Функции  $A_\kappa(x_i)$  являются тригонометрическими функциями угловых длительностей радиочастотных импульсов ( $\kappa$  нумерует порядок амплитуд сигналов эха),  $m$  — магнитное квантовое число.

Если интегральную интенсивность одного отклика принять за единицу, то распределение интенсивностей выглядит следующим образом:

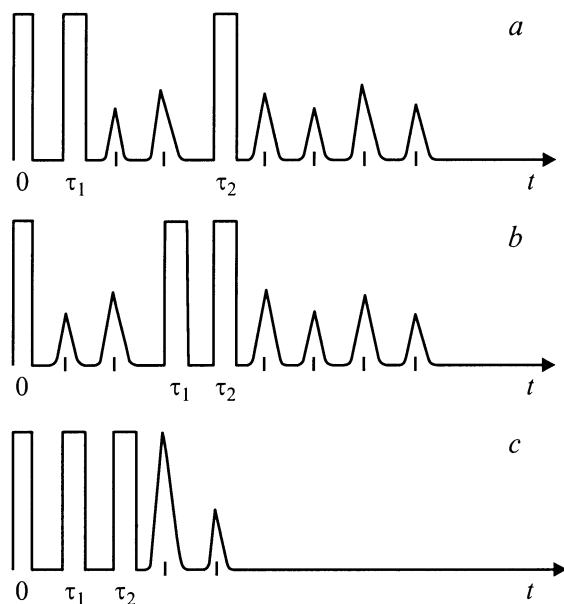
$$E_{m+1,m}^{(1)}(0) = 1, \quad E_{m+1,m}^{(2)}(\tau_1) = 3, \quad E_{m+1,m}^{(3)}(2\tau_1) = 1,$$

$$E_{m+1,m}^{(4)}(\tau_2) = 2, \quad E_{m+1,m}^{(5)}(2\tau_2) = 1, \quad E_{m+1,m}^{(6)}(\tau_1 + 2\tau_2) = 3,$$

$$E_{m+1,m}^{(7)}(2\tau_1 + \tau_2) = 2, \quad E_{m+1,m}^{(8)}(\tau_1 + \tau_2) = 2,$$

$$E_{m+1,m}^{(9)}(2\tau_1 + 2\tau_2) = 1.$$

Все эти отклики можно разделить на два типа наблюдаемых сигналов. К первым относятся сигналы, которые наблюдаются при известных условиях возбуждения [1], ко вторым — при других условиях, некоторые из которых известны [4–6]. Такие сигналы откликов могут наблюдаться в моменты действия импульсов, в промежутке между сериями импульсной последовательности и т.д. Общим для них является то, что необходимо создать особые условия возбуждения, чтобы их наблюдать. Так, для наблюдения всех откликов в моменты действия импульсов нужно: 1) синхронизацию начала серии импульсной последовательности проводить не от



Варианты трехимпульсного возбуждения. *a* —  $\tau_2 \geq 3\tau_1$ , *b* —  $\tau_1 \geq 3\tau_2$ , *c* —  $\tau_1 = \tau_2$ .

начала действия первого импульса (а левее), чтобы можно было наблюдать левое крыло отклика; 2) создать такие условия, чтобы можно было изменять условия возбуждения в широких пределах.

Этого можно добиться разными способами: изменением длительностей радиоимпульсов, временных интервалов между ними, периода повторения импульсной последовательности и т.д. Местоположение почти всех откликов зависит от временных интервалов  $\tau_1$  и  $\tau_2$  импульсной последовательности. Возможны три варианта трехимпульсного возбуждения:  $\tau_2 \geq 3\tau_1$ ,  $\tau_1 \geq 3\tau_2$  и  $\tau_1 = \tau_2$  (см. рисунок).

Вариант, когда  $\tau_2 \geq 2\tau_1$ , был рассмотрен экспериментально и теоретически в работах [1–3,7,8]. Расчет показал, что возможно наблюдение девяти сигналов эха, однако экспериментально наблюдались только пять сигналов отклика. Из-за выбора условия  $\tau_2 \geq 2\tau_1$  сигнал эха в момент времени  $t = \tau_2$  не наблюдается. Однако если принять  $\tau_2 \approx 3\tau_1$ , то этот сигнал виден.

Наиболее интересен второй вариант ( $\tau_1 \geq 3\tau_2$ ). Теоретически также возможно наблюдение девяти сигналов эха. Для нас наибольший интерес представляют сигналы, которые наблюдаются в следующие моменты времени:  $t = \tau_2$ ;  $2\tau_2$ ;  $2\tau_1$ ;  $2\tau_1 + \tau_2$ ;  $\tau_1 + 2\tau_2$  и  $2\tau_1 + 2\tau_2$ . Все они присутствуют и в первом варианте. Местоположение двух сигналов ( $t = \tau_2$  и  $2\tau_2$ ) эха необычно. Регистрируются они после первого импульса. Возникает парадокс: сигналы, которые наблюдаются раньше, „знают“ о временном отрезке, который будет позже (этот парадокс присутствует и в первом варианте, однако не так отчетливо). Кроме того, огибающие этих сигналов зависят от временного интервала  $\tau_2$  между вторым и третьим импульсами. Возникает этот парадокс потому, что действие нового импульса на образец создает отражение

предыдущего временного отрезка, т.е. изменяет его направление. Это приводит к „забыванию“ информации о предыдущем временном отрезке в новом состоянии. В нашем случае после действия третьего импульса имеем  $(\tau_1 + \tau_2) - \tau_1 = \tau_2$  и  $(\tau_1 + 2\tau_2) - \tau_1 = 2\tau_2$ . Совокупность всех откликов показывает, что спин-система ядер „помнит“ все, что происходит с ней, но особенно выделяет время настоящее — тем, что в данный момент времени (после действия нового импульса) находится в новом настоящем состоянии.

Третий вариант ( $\tau_1 = \tau_2$ ) может быть получен из первых двух. При таком трехимпульсном возбуждении формируются пять сигналов отклика. Распределение интенсивностей следующее:  $E_{m+1,m}^{(1)}(0) = 1$ ,  $E_{m+1,m}^{(2)}(\tau_1) = 5$ ,  $E_{m+1,m}^{(3)}(2\tau_1) = 5$ ,  $E_{m+1,m}^{(4)}(3\tau_1) = 4$ ,  $E_{m+1,m}^{(5)}(4\tau_1) = 1$ . Это позволяет осуществить квантовый способ накопления сигналов ЯКР, который найдет применение в случае образцов, содержащих квадрупольные ядра с малой естественной распространенностью.

В качестве объекта исследования был выбран  $\text{KReO}_4$  (резонанс  $^{187}\text{Re}$ ,  $J = 5/2$ , переход  $5/2-3/2$ ,  $\nu_2 = 55.651 \text{ MHz}$ ,  $T = 77 \text{ K}$ ,  $T_2 = 390 \mu\text{s}$ ,  $T_1 = 4800 \mu\text{s}$ ). При  $\tau_1 = 150 \mu\text{s}$  и  $\tau_2 = 50 \mu\text{s}$  наблюдаются шесть сигналов эха в следующие моменты времени:  $t_1 = 50 \mu\text{s}$ ,  $t_2 = 100 \mu\text{s}$ ,  $t_3 = 250 \mu\text{s}$ ,  $t_4 = 300 \mu\text{s}$ ,  $t_5 = 350 \mu\text{s}$ ,  $t_6 = 400 \mu\text{s}$ . Максимум амплитуд сигналов эха, регистрируемых в моменты времени  $t_1$  и  $t_2$ , наблюдается при  $T_0 = \sqrt{T_2 T_1}/2$ .

Если при этом изменять длительности радиочастотных импульсов (в пределах  $t_w \sim \tau_1$ ), то наблюдаются отклики (видны крылья сигналов) в моменты времени воздействия импульсов. Экспериментально максимум амплитуд этих сигналов нельзя наблюдать: мешают действия импульсов, однако по формам сигналов можно определить его положение, меняя местонахождение центра линии за счет изменения длительности каждого радиоимпульса.

Таким образом, различные методы возбуждения сигналов эха трехимпульсной последовательности позволяют расширить спектроскопические и технические приложения импульсного метода.

## Список литературы

- [1] E.L. Hahn. Phys. Rev. **80**, 580 (1950).
- [2] T.P. Das, A.K. Saha, D.K. Roy. Proc. Soc. Ser. **A227**, 407 (1955).
- [3] T.P. Das, E.L. Hahn. Solid State Physics. Suppl. 1. Acad. Press, N.Y.–London (1958).
- [4] D.I. Kadirov, A.S. Kim, S.G. Kadirova, I.G. Shaposnikov. J. Mol. Struc. **83**, 97 (1982).
- [5] M. Kunitomo, T. Hashi. Phys. Lett. **A81**, 299 (1981).
- [6] А.С. Ким, Н.Е. Айнбиндер. Радиоспектроскопия (Пермь) **17**, 327 (1987).
- [7] В.С. Гречишкин. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах. Наука, М. (1973).
- [8] И.А. Сафин, Д.Я. Осокин. Ядерный квадрупольный резонанс в соединениях азота. Наука, М. (1977).