

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В МНОГОИМПУЛЬСНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАХ ЯМР

Л.Н.Ерофеев, Б.А.Шумм

Изучено поведение временного спада ядерной намагниченности M_x в зависимости от ϕ_x и τ под воздействием последовательности импульсов вида $90_y^\circ - \tau - (\phi_x - 2\tau)^n$. Показаны противоречия между наблюдаемыми экспериментальными фактами и теорией среднего гамильтониана, применяемой в настоящее время в многоимпульсных экспериментах ЯМР.

В многоимпульсных экспериментах по сужению линий в спектрах ЯМР твердых соединений широко используется теория среднего гамильтониана [1 – 4]. Однако, недавно опубликована работа [5], где отмечены особенности релаксации ядерной намагниченности в многоимпульсном эксперименте, не укладывающиеся в рамки теории среднего гамильтониана.

Для подробного изучения этого несоответствия нами был рассмотрен спад намагниченности (M_x) монокристалла CaF_2 в ориентации [111] параллельно H_0 под действием циклической последовательности импульсов вида $90_y^\circ - \tau - (\phi_x - 2\tau)^n$, где ϕ_x – радиочастотный импульс, поворачивающий намагниченность вокруг оси x на угол ϕ во вращающейся системе координат.

Исследования проводились на многоимпульсном спектрометре ЯМР, разработанном в ИХФ АН СССР [6], с резонансной частотой для ядер ^{19}F , равной 57,8 МГц.

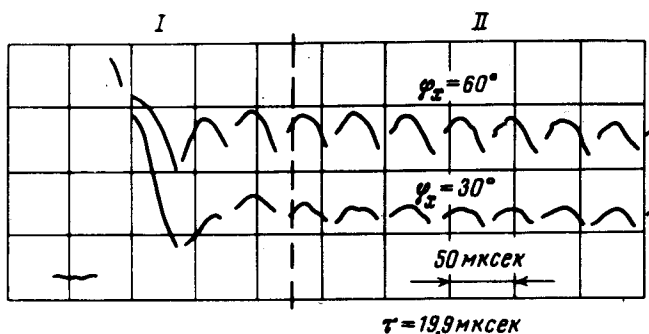


Рис. 1. Осциллограммы начальных участков спадов ядерной намагниченности M_x ; I – переходный режим, II – установившийся режим

Характерная картина длинного спада намагниченности, полученная под воздействием указанной последовательности импульсов, представлена на рис. 1. В наблюдаемом спаде можно выделить два режима: I – короткий переходный процесс длительностью до нескольких T_2 (T_2 –

время поперечной релаксации), характеризующийся уменьшением намагниченности от значения M_0 до значения M_x . II — установившийся режим, где намагниченность M_x медленно спадает до нуля с постоянной времени T_{2e} , которая может достигать сотен микросекунд.

Нами изучен вид изменения намагниченности M_x в зависимости от ϕ_x и τ . Установлено, что спад намагниченности в интервалах между импульсами ϕ_x имеет колоколообразную форму. На рис. 1 показаны начальные участки длинного спада при двух значениях углов ϕ . Колоколообразные изменения амплитуды намагниченности M_x характеризуют физический механизм длинного спада и увеличиваются с увеличением ϕ и τ . Период повторения колоколов всегда равен 2τ . Наблюдаемые нами особенности поведения намагниченности не могут быть объяснены теорией среднего гамильтониана [1 — 4].

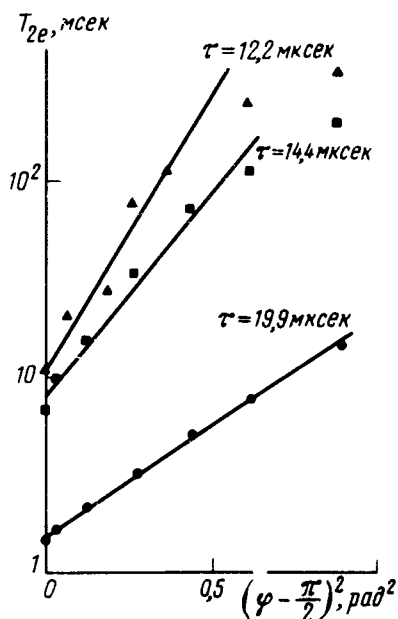


Рис. 2. Зависимость T_{2e} от $(\phi - \pi/2)^2$, где $\phi \leq \pi/2$. Наклон сплошных линий соответствует $B = 9,9 \cdot 10^{-10} (\text{сек/рад})^2$ в формуле (1)

Далее нами детально исследовалась зависимость постоянной времени длинного спада (T_{2e}) от ϕ при изменении τ в пределах от 12 до 20 мксек. Приведенные на рис. 2 экспериментальные точки хорошо ложатся на прямые линии, удовлетворяющие предложенной нами формуле (1) изменения T_{2e}

$$\frac{1}{T_{2e}} = A(\tau) \exp \left[- \frac{B \left(\phi - \frac{\pi}{2} \right)^2}{\tau^2} \right], \quad (1)$$

где B для всех значений τ равно $9,9 \cdot 10^{-10}$. Представленная зависимость содержит в себе существенную особенность от τ при $\phi \neq 90^\circ$. Это означает, что функция (1) не может быть разложена в степенной ряд по τ . Данное обстоятельство приводит нас к выводу, что теория среднего гамильтониана, основанная на предположении, что $1/T_{2e}$ может быть

разложена в степенной ряд по τ , принципиально неприменима для углов $\phi \neq 90^\circ$.

Измерения зависимости T_{2e} от τ , проведенные в интервале значений ϕ от $22,5$ до 90° , показали, что для ϕ близких к 90°

$$A(\tau) = a\tau^4. \quad (2)$$

Для малых углов ϕ ($22,5^\circ$) зависимость носит другой характер и описывается формулой:

$$\frac{1}{T_{2e}} = \phi^3 \tau^8. \quad (3)$$

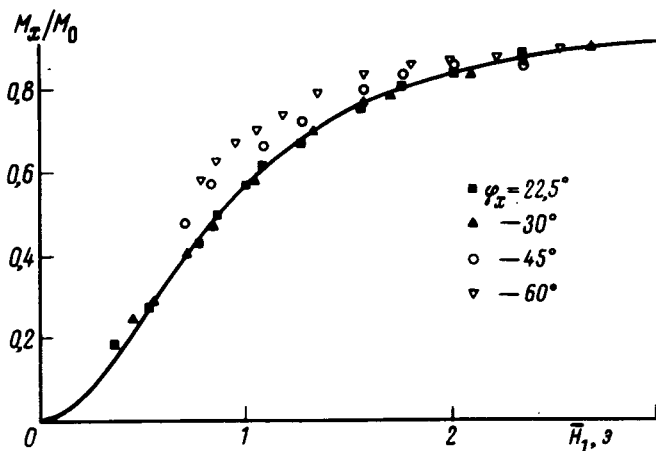


Рис. 8. Зависимость M_x/M_0 от \bar{H}_1 , где $\bar{H}_1 = \gamma/2 \gamma \tau$. Сплошная линия соответствует формуле (5) при $H_{\text{лок}} = 0,85 \text{ э}$

Эти результаты согласуются с данными, полученными в работе [5] по степенной зависимости τ (нами впервые определена зависимость от ϕ), и свидетельствуют о неприменимости теории среднего гамильтониана для описания длинных спадов при $\phi \neq 90^\circ$, так как согласно этой теории зависимость величин $1/T_{2e}$ имеет вид

$$\frac{1}{T_{2e}} \sim \left(\frac{\tau}{\phi} \right)^k, \quad (4)$$

где k — целое число. Измерения отношения величины M_x к начальной намагниченности M_0 в зависимости от среднего высокочастотного вращающегося магнитного поля \bar{H}_1 при различных ϕ находятся в хорошем соответствии с формулой

$$\frac{M_x}{M_0} = \frac{\bar{H}_1^2}{\bar{H}_1^2 + H_{\text{лок}}^2} \quad (5)$$

предложенной в работе [5], *только* для малых углов ϕ ($22,5^\circ$). При больших ϕ ($45, 60^\circ$) экспериментальные кривые, показанные на рис. 3, заметно отклоняются от формулы (5). Эти отличия свидетельствуют о том, что замеченная в работе [5] аналогия между непрерывным спин-локингом [7] и многоимпульсным спин-локингом действительна только для малых ϕ .

В связи с этим, по нашему мнению, возникает необходимость в более детальном теоретическом рассмотрении наблюдаемых установившихся режимов, теория которых не может быть представлена в рамках метода среднего гамильтониана для $\phi \neq 90^\circ$.

В заключение авторы выражают благодарность Б.Н.Провоторову, Г.Б.Манелису, Э.Б.Фельдману за полезное обсуждение результатов и помощь в работе.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
9 декабря 1977 г.

Литература

- [1] S.S.Waugh, L.M.Huber, U.Haeberlin. Phys. Rev. Lett., **20**, 180, 1968.
- [2] U.Haeberlin, J.S.Waugh. Phys. Rev., **175**, 453, 1968.
- [3] W.A.Evans. Ann. Phys., **48**, 72, 1968.
- [4] P.Mansfield, D.Ware. Phys. Rev., **168**, 318, 1968.
- [5] W.K.Rhim, D.P.Burum, D.D.Elleman. Phys. Rev. Lett., **37**, 1764, 1976.
- [6] Л.Н.Ерофеев, О.Д.Ветров, Б.А.Шумм, М.Ш.Исаев, Г.Б.Манелис. ПТЭ, №2, 145, 1977.
- [7] S.R.Hartman, E.L.Hahn. Phys. Rev., **128**, 2042, 1962.