

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ КОНСТАНТ МНОГОУРОВНЕВОЙ СПИН-СИСТЕМЫ

© А. С. Ким

Изучение релаксационных процессов в многоуровневой спин-системе одночастотным методом ЯМР предполагает отдельное возбуждение каждого из переходов и определение релаксационных констант, что является трудной задачей в техническом и математическом смысле, поскольку требует регистрации и анализа всех кривых, описываемых многоэкспоненциальными функциями [1].

В данной работе рассмотрена возможность определения релаксационных констант всех одноквантовых переходов многоуровневой спин-системы при двухчастотном воздействии на спин-систему.

При одночастотном возбуждении отдельно каждого из переходов многоуровневой спин-системы времена $T_{2\rho(one)}$ поперечной релаксации во вращающейся системе координат (ВСК) определяются аналогично [2]

$$T_{2\rho(one)}^{(i)} = \frac{2T_2^{(i)} \cdot T_1^{(i)}}{T_2^{(i)} + T_1^{(i)}}, \quad (1)$$

где $i = a, b$ — номер возбуждаемого перехода, а $T_2^{(i)}, T_1^{(i)}$ — времена поперечной и продольной релаксации этого перехода.

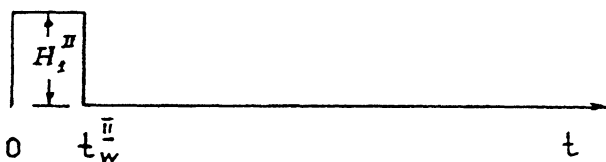
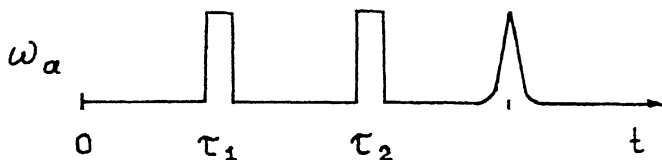
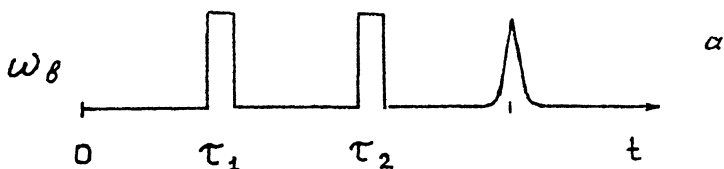
При двухчастотном воздействии (см. рисунок) на два соседних перехода многоуровневой спин-системы огибающая наблюдаемого сигнала эха спадает с постоянной времени $T_{2\rho(two)}$ поперечной релаксации в ВСК.

Рассмотрим два случая:

1. Импульс накачки подается на нижнем переходе, а наблюдение за амплитудой сигнала эха ведется на верхнем переходе (см. рисунок, а).

2. Импульс накачки подается на верхнем переходе, а наблюдение за амплитудой сигнала эха ведется на нижнем переходе (см. рисунок, б).

Величина длительности t_w импульса накачки связана с насыщением перехода и расстройкой, которые необходимы для наблюдения сигнала эха в ВСК при двухчастотном воздействии на многоуровневую спин-систему. При этом



Импульсная программа двухчастотного воздействия на многоуровневую спин-систему: *a* — импульс накачки с амплитудой РЧ поля H_1^I и длительностью t_w^I действует на нижнем переходе; *б* — импульс накачки с амплитудой РЧ поля H_1^{II} и длительностью t_w^{II} действует на верхнем переходе.

$H_1 \cdot t_w$ является величиной постоянной и имеет определенное значение для каждого перехода конкретной многоуровневой спин-системы.

Время поперечной релаксации в ВСК на верхнем переходе при двухчастотном воздействии (по программе на рисунке, *a*) равно

$$T_{2\rho(two)}^{(b)} = \frac{2T_2^{(a)} \cdot T_1^{(b)}}{T_2^a + T_1^{(b)}}, \quad (2)$$

а на нижнем переходе (по программе на рисунке, *б*) —

$$T_{2\rho(two)}^{(a)} = \frac{2T_2^{(b)} \cdot T_1^{(a)}}{T_2^{(b)} + T_1^{(a)}}. \quad (3)$$

При этом для времен поперечной релаксации в ВСК в условиях одно- и двухчастотного воздействия на много-

уровневую спин-систему выполняются условия

$$T_{2\rho(one)}^{(a)} = T_{2\rho(two)}^{(b)}; \quad (4)$$

$$T_{2\rho(one)}^{(b)} = T_{2\rho(two)}^{(a)}.$$

Отсюда с учетом выражений (1), (2) и (4) получаем

$$T_2^{(a)} = \frac{T_{2\rho(two)}^{(b)} \cdot T_1^{(a)}}{2T_1^{(a)} - T_{2\rho(two)}^{(b)}}; \quad (5)$$

$$T_1^{(a)} = \frac{T_{2\rho(two)}^{(b)} \cdot T_2^{(a)}}{2T_1^{(a)} - T_{2\rho(two)}^{(b)}},$$

а с учетом выражений (1), (3) и (4)

$$T_2^{(b)} = \frac{T_{2\rho(two)}^{(a)} \cdot T_1^{(b)}}{2T_1^{(b)} - T_{2\rho(two)}^{(a)}}; \quad (6)$$

$$T_1^{(b)} = \frac{T_{2\rho(two)}^{(a)} \cdot T_2^{(b)}}{2T_2^{(b)} - T_{2\rho(two)}^{(a)}}.$$

Эксперимент проведен на двухчастотном импульсном спектрометре ЯКР [3]. В качестве образца использовался поликристаллический $KReO_4$ (резонанс ядер ^{185}Re , $J = 5/2$, $T = 296 K$). Времена релаксации, измеренные при одночастотном воздействии, равны: на переходе $1/2-3/2$ ($\nu_1 = 28.312$ МГц) — $T_2^{(1)} = 66$ мкс, $T_1^{(i)} = 260$ мкс, $T_{2\rho(one)}^{(i)} = 105$ мкс и на переходе $3/2-5/2$ ($\nu_2 = 56.600$ МГц) — $T_2^{(2)} = 100$ мкс, $T_1^{(2)} = 250$ мкс, $T_{2\rho(one)}^{(2)} = 143$ мкс. Времена поперечной релаксации в ВСК при двухчастотном воздействии равны: на переходе $1/2-3/2$ — $T_{2\rho(two)}^{(1)} = 144$ мкс, и на переходе $3/2-5/2$ — $T_{2\rho(two)}^{(2)} = 105$ мкс.

Предположим, что не наблюдается сигнал эхо при одночастотном воздействии на переходе $1/2-3/2$. Необходимо определить $T_2^{(1)}$, $T_1^{(1)}$ и $T_{2\rho(one)}^{(1)}$. Используя (1), (4) и (5), находим: $T_2^{(1)} = 66$ мкс, $T_1^{(1)} = 251$ мкс и $T_{2\rho(one)}^{(1)} = 105$ мкс. При этом точность определения релаксационных констант

на переходе $1/2-3/2$ равна точности измерения времен релаксации $T_2^{(2)}$, $T_I^{(2)}$ при одночастотном воздействии на переходе $3/2-5/2$. Экспериментальные данные, измеренные при одночастотном возбуждении перехода $1/2-3/2$, хорошо согласуются с вычисленными по выражениям (2)–(6).

Таким образом, формирование квадрупольного эха во вращающейся системе координат при двухчастотном воздействии на два соседних перехода многоуровневой спин-системы позволяет определять времена релаксации всех одноквантовых переходов этой спин-системы.

Список литературы

- [1] *Гречишкин В.С., Айнбиндер Н.Е.* // Письма в ЖЭТФ. 1967. Т. 5. С. 87–90.
- [2] *Фаррар Т., Беккер Э.* Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР. Москва.: Мир, 1973. 164 с.
- [3] *Ким А.С.* // А.с. СССР № 1132207. 1984.

Пермский государственный
университет

Поступило в Редакцию
7 августа 1996 г.