

Диссипативная динамика многоквантовых когерентностей ЯМР в двухспиновых системах

Васильев Сергей Геннадьевич, Фельдман Э.Б., Бочкин Г.А., Кузнецова Е.И.

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

Аннотация

В ядерном магнитном резонансе известны два различных процесса релаксации, спин-решеточный (T_1) и спин-спиновый (T_2). Первый связан с изменением продольной по отношению к внешнему магнитному полю компонентой и связан с установлением теплового равновесия между спиновой системой и окружающей решеткой. Второй процесс обеспечивает релаксацию продольных компонент, изменение которых не связано с передачей энергии решетке, а обусловлено взаимодействиями внутри спиновой системы. Релаксация происходит под действием малых переменных магнитных полей, создаваемых окружающими спинами, на частоте резонанса. При больших интенсивностях движений значения T_1 и T_2 высоки и одинаковы между собой (типично для вязких жидкостей). Наиболее эффективная релаксация наблюдается при совпадении частот прецессии спинов и молекулярных движений. При дальнейшем уменьшении частоты молекулярных движений время T_1 снова возрастает, а время T_2 достигает своего наименьшего постоянного значения, характерного для жесткой решетки (типично для твердых тел). Вместе с тем, наблюдаемый сигнал ЯМР быстро затухает благодаря деструктивной интерференции множества различных мод осцилляций, обусловленных диполь-дипольным взаимодействием (ДДВ). Под действием ДДВ в системе взаимодействующих спинов появляются многоспиновые корреляции, которые не дают наблюдаемого сигнала, однако такая эволюция не является необратимой. Многоквантовая (МК) спектроскопия ЯМР позволяет наблюдать за такими корреляциями при помощи специально организованной последовательности радиочастотных импульсов в двумерном эксперименте, открывая возможность исследования спиновой динамики в более широком интервале $T_2 < \tau < T_1$, чем доступно для одноквантовых экспериментов.

МК эксперимент состоит из 4 периодов: подготовительный, на котором возбуждаются МК когерентности, эволюции, на котором система развивается под действием внутренних взаимодействий, смешивания, который позволяет преобразовать МК когерентности в наблюдаемую намагниченность, и, наконец, детектирования, где регистрируется ЯМР сигнал. С увеличением длительности подготовительного периода растет число спинов, формирующих МК когерентности, а также наблюдаемый максимальный порядок когерентности. Гипотетически этот порядок может достигать макроскопически большого числа, соответствующего числу спинов в системе. Скорость роста определяется величиной ДДВ и пространственной конфигурацией спинов, что позволяет исследовать особенности строения твердых тел. На практике, однако, возможность увеличения длительности подготовительного периода ограничена (временами существенно меньше T_1). Наблюдается уменьшение регистрируемого сигнала с увеличением времени, что не может быть полностью объяснено наличием экспериментальных погрешностей. Существует процесс релаксации, причины которого не находят объяснения в современных исследованиях. Для того чтобы разобраться в данном вопросе, мы выбрали простую систему, поддающуюся теоретическому описанию, – пара спинов, связанных диполь-дипольным взаимодействием, взаимодействие с окружением для которой является слабым в сравнении с этим взаимодействием. Была разработана

теория релаксации многоквантовых (МК) когерентностей ЯМР на основе уравнения Линдблада, описывающего динамику в открытых квантовых системах. В качестве операторов Линдблада, обеспечивающих релаксацию, были выбраны понижающий и повышающий оператор для каждого из спинов. Теория предсказывает появление единственно возможных для данной системы когерентностей нулевого и +/- второго порядков, наличие осциллирующего обмена их интенсивностей с течением времени возбуждения, а также экспоненциальный характер затухания этих интенсивностей. Экспериментальная проверка была проведена на монокристалле гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Парой спинов служат протоны молекулы воды. Были проведены эксперименты при различных ориентациях кристалла, что позволяет варьировать константу ДДВ. Для различных ориентаций был продемонстрирован экспоненциальный характер затухания, что согласуется с теорией. Были проведены эксперименты на монокристалле гамбергита $\text{Be}_2\text{VO}_3\text{OH}$. Выделенная пара взаимодействующих протонов была получена при специфической ориентации кристалла в магнитном поле. Также был обнаружен экспоненциальный характер затухания когерентностей нулевого и +/- второго порядков. Благодаря известной схеме диполь-дипольных взаимодействий в кристалле была рассчитана скорость релаксации, используя упрощенную теорию релаксации, основанную на золотом правиле Ферми. Расчёты для ближайших спинов, окружающих выделенную пару, показали хорошее согласие с экспериментом. Таким образом, данные показали, что релаксация на периоде возбуждения обусловлена ДДВ с ближайшими спинами, окружающими выделенную пару.

В результате 1) была разработана теория релаксации многоквантовых (МК) когерентностей ЯМР на основе уравнения Линдблада для пар спинов, связанных диполь-дипольным взаимодействием (ДДВ); 2) показано, что теория, предсказывающая экспоненциальное затухание когерентностей нулевого и +/- второго порядков, хорошо описывает экспериментальные данные, полученные для монокристаллов гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и гамбергита ($\text{Be}_2\text{VO}_3\text{OH}$); 3) скорость релаксации для гамбергита обусловлена ДДВ с ближайшими спинами, окружающими выделенную пару.