

ЯВЛЕНИЕ СПИНОВЫХ ЭХО И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ***Н. М. Померанцев*****ВВЕДЕНИЕ**

Использование импульсной техники в экспериментах по ядерному магнитному резонансу привело к открытию интересного физического явления, названного «спиновым эхом»^{1,2}. Это явление обязано своим происхождением неоднородности постоянного магнитного поля. Для рассмотрения этого явления наиболее подходящей оказалась полуклассическая модель, согласно которой система ядерных спинов, помещенная в магнитное поле, описывается при помощи результирующего вектора ядерной намагниченности¹¹.

Как известно, в экспериментах по ядерному магнитному резонансу образец вещества помещается в сильное постоянное магнитное поле, производящее поляризацию ядер. Возникающий при этом результирующий вектор ядерной намагниченности будет прецессировать вокруг направления поля, если какая-нибудь сила выведет его из равновесного положения. Такая сила возникает, когда перпендикулярно постоянному прикладывается слабое резонансное радиочастотное поле. Резонанс наступает при совпадении частоты радиочастотного поля с частотой ларморовой прецессии ядерных спинов в постоянном поле. Для получения спиновых эхо радиочастотное поле подается на образец в виде определенной последовательности импульсов. Первый импульс этой последовательности выводит результирующий вектор ядерной намагниченности из равновесного положения, отклоняя его на некоторый угол от направления поля. После прекращения импульса вектор будет совершать свободную ларморову прецессию вокруг направления постоянного магнитного поля. При этом в катушке радиочастотного контура, в которой находится образец, будет наводиться э.д.с., принимаемая затем при помощи специальных радиочастотных устройств. Если магнитное поле неоднородно внутри помещенного в него образца, то частота ларморовой прецессии результирующего вектора ядерной намагниченности в одной какой-либо точке образца будет отличаться от частоты ларморовой прецессии в другой его точке. Благодаря наличию в образце совокупности лармовых частот возникает и совокупность векторов намагниченности, прецессирующих каждый со своей лармовой частотой. Замечательной особенностью экспериментов по наблюдению спиновых эхо является возможность путем подачи на образец той или иной последовательности импульсов собирать на определенный момент времени эту совокупность в единий вектор, получая в эти моменты времени усиление э.д.с., наводимой прецессией. Это и будут сигналы спиновых эхо.

Явление, описание которого посвящен настоящий обзор, широко используется для изучения ядерной магнитной релаксации. Этому способ-

ствует то обстоятельство, что метод спиновых эхо дает возможность наиболее удобно и точно производить измерение времен релаксации. Другими применениями спиновых эхо являются исследование локальных магнитных полей в молекулах, исследование структуры кристаллов и ряд других исследований, относящихся, как и упомянутые выше, к изучению строения и свойств вещества. В этом направлении с помощью метода спиновых эхо получен ряд интересных данных. Кроме того, это явление может быть использовано для изготовления линий задержки и искусственной памяти на ядерных магнитных моментах.

Впервые явление спиновых эхо наблюдалось Ханом^{1,2}. Кэрр и Персепл³ предложили несколько иную методику наблюдения сигналов. В дальнейшем теоретически и экспериментально была проведена разработка более сложной методики^{4,5}, а также исследованы сигналы в сильно неоднородном поле^{6,7}. Математическая сторона проблемы решалась с различной степенью приближения в работах^{16, 17, 18, 19, 20, 21}. Ряд работ посвящен изучению спиновых эхо в твердых телах (металлы⁸ и кристаллы^{9,10}).

В настоящем обзоре главное внимание уделяется физической стороне проблемы. В соответствии с этим работы, содержащие только математическое решение задачи, а также повторяющие основные, изложены кратко или не упомянуты вовсе.

§ 1. Физическая сущность явления спиновых эхо

Физическую сторону явления лучше всего уяснить при рассмотрении специального случая подачи импульсов, который может быть назван оптимальным. Этот случайложен в основу метода Кэрра и Персеплла³. Система ядерных магнитных моментов подвергается действию двух радиочастотных импульсов, причем первый импульс поворачивает результирующий вектор ядерной намагниченности на 90°, а второй — на 180°. В настоящем параграфе будет рассмотрен только этот, имеющий наибольшее практическое значение, случай. Характерные особенности других случаев, приводящих к более сложной физической картине, будут рассмотрены ниже.

Для простоты рассмотрения процессы, происходящие в системе ядерных магнитных моментов при наблюдении спиновых эхо, разбиваются на две категории: а) процессы, происходящие во время действия импульса на образец, и б) процессы, происходящие в промежутках между импульсами. Благодаря тому, что длительность радиочастотных импульсов мала по сравнению со временем, в течение которого релаксационные и другие процессы оказывают заметное действие на систему ядерных магнитных моментов, можно преенебречь влиянием этих процессов во время действия импульса. Это значительно упрощает математические выкладки и дает возможность представить изучаемое явление в наиболее наглядном виде.

Рассмотрим поведение результирующего вектора ядерной намагниченности при образовании спиновых эхо. В соответствии со сказанным выше во время действия импульса законна система уравнений без учета релаксационных членов^{1,11},

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma [\mathbf{MH}], \quad (1)$$

где \mathbf{M} — результирующий вектор ядерной намагниченности, γ — гиромагнитное отношение атомных ядер и \mathbf{H} — напряженность магнитного поля.

На образец действует, во-первых, постоянное магнитное поле (обычно его считают направленным по оси z) и, кроме того, радиочастотное поле,

перпендикулярное постоянному. Для теоретических расчетов принимают, что это последнее поле обладает круговой поляризацией, т. е. $H_x + iH_y = H_1 e^{-i\omega t}$. В экспериментах обычно поле создается в одной катушке и, следовательно, поляризовано линейно. Было, однако, показано¹², что можно, разложив линейно поляризованное поле на две циркулярно поляризованные компоненты, пренебречь компонентой, вращающейся противоположно направлению ларморовой прецессии ядерных магнитных моментов. Это и используется при замене линейно поляризованного поля полем, обладающим круговой поляризацией.

Произведя в (1) замену переменных $M_x + iM_y = (u + iv)e^{-i\omega t}$, соответствующую переходу к системе координат, вращающейся с угловой частотой ω вокруг оси z , получим систему уравнений

$$\left. \begin{aligned} \frac{du}{dt} &= v(\gamma H_z - \omega), \\ \frac{dv}{dt} &= -u(\gamma H_z - \omega) + \gamma H_1 M_z, \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\gamma H_1 v. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

При соблюдении условия резонанса

$$\gamma H_z - \omega = \Delta\omega = 0 \quad (3)$$

система (2) значительно упрощается

$$\left. \begin{aligned} \frac{du}{dt} &= 0, \\ \frac{dv}{dt} &= \gamma H_1 M_z, \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\gamma H_1 v. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Следует отметить, что при наличии неоднородности магнитного поля выполнение условия (3) во всех точках образца одновременно невозможно. Однако в случае малой неоднородности магнитного поля, т. е. когда в любой точке образца имеет место соотношение

$$H_1 \gg H_z - \frac{\omega}{\gamma}, \quad (5)$$

система (4) оказывается применимой благодаря малости промежутка времени, в течение которого она считается действительной.

Предполагается также, что постоянное магнитное поле включено задолго до подачи импульса, так что в системе ядерных магнитных моментов установилось равновесие. В этом состоянии результирующий вектор ядерной намагниченности ориентирован в направлении магнитного поля и начальными условиями для системы (4) будут

$$\left. \begin{aligned} u(0) &= v(0) = 0, \\ M_z(0) &= M_0. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

При этих начальных условиях решение системы (4) имеет вид

$$\left. \begin{aligned} u &= 0, \\ v &= M_0 \sin \gamma H_1 t, \\ M_z &= M_0 \cos \gamma H_1 t. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Это решение показывает, что во время действия радиочастотного импульса происходит вращение результирующего вектора намагниченности в плоскости, перпендикулярной оси x' , вращающейся системы координат (x', y', z) (рис. 1) с угловой частотой

$$\omega_1 = \gamma H_1. \quad (8)$$

Такое движение, по аналогии с движением механического волчка, можно назвать нутацией. Кроме того, имеет место вращение вектора M вместе с системой координат (x', y', z) , называемое обычно прецессией.

Подавать на образец радиочастотные импульсы можно различными способами. В первоначальном методе, разработанном Ханом², осуществлялась подача на образец двух одинаковых радиочастотных импульсов, однако, как уже было сказано, наиболее эффективным, с точки зрения получения сигналов эхо, является метод, предложенный в работе Карра и Перселла³. Амплитуда и длительность первого импульса в любом из двух указанных методов выбирается такой, чтобы по окончании этого импульса результирующий вектор ядерной намагниченности оказался повернутым на 90° и расположенным вдоль оси y' (перпендикулярио направлению постоянного магнитного поля). Для этого амплитуда H_1 первого импульса и его длительность t_1 должны удовлетворять соотношению

$$\gamma H_1 t_1 = \frac{\pi}{2}. \quad (9)$$

При этом, как следует из (7) и рис. 1,

$$u(t_1) = 0, \quad v(t_1) = M_0, \\ M_z(t_1) = 0. \quad (10)$$

После выключения импульса результирующий вектор намагниченности остается под действием постоянного поля,

Рис. 1. Отклонение результирующего вектора ядерной намагниченности от равновесного положения под влиянием радиочастотного импульса.

а также под влиянием релаксационных и других процессов, происходящих в образце. Если исключить влияние этих процессов, то вектор намагниченности, повернутый на 90° по отношению к направлению постоянного поля, будет прецессировать сколь угодно долго в постоянном поле, наводя э. д. с. в катушке радиочастотного контура. Однако это будет лишь в случае, если магнитное поле совершено однородно. При наличии даже небольшой неоднородности вектор намагниченности с течением времени «расплывается» в «веер» векторов, вращающихся каждый со своей скоростью. Часть из этих векторов будет опережать вращающуюся систему координат, а часть — отставать от нее. Рассмотрим этот процесс, не учитывая пока влияния релаксационных процессов. Это можно сделать ввиду того, что члены, содержащие времена релаксации, являются в уравнениях аддитивными. Однако правильную физическую картину можно получить лишь с учетом всех процессов, происходящих в образце, что и будет сделано при дальнейшем рассмотрении.

Положив в уравнениях (2) $H_1 = 0$, получим

$$\left. \begin{array}{l} \frac{du}{dt} = \Delta\omega v, \\ \frac{dv}{dt} = -\Delta\omega u, \\ \frac{dM_z}{dt} = 0. \end{array} \right\} \quad (11)$$

Решение этой системы при начальных условиях (10) будет

$$\left. \begin{array}{l} u = M_0 \sin \Delta\omega (t - t_1), \\ v = M_0 \cos \Delta\omega (t - t_1), \\ M_z = 0. \end{array} \right\} \quad (12)$$

Благодаря наличию неоднородности постоянного магнитного поля величина и знак $\Delta\omega$ для различных точек образца будут различными. Это, как уже было сказано, приведет к различию скоростей прецессии, и единый вначале вектор намагниченности будет «расплываться» в «веер» векторов намагниченности, принадлежащих различным точкам образца. Этот процесс представлен на рис. 2.

Из сказанного выше можно сделать выводы относительно поведения вектора намагниченности во вращающейся системе координат: во время действия импульса вектор намагниченности вращается вокруг оси x' с угловой частотой $\omega_1 = \gamma H_1$, а в промежутке между импульсами вращается вокруг оси z с угловой частотой $\Delta\omega = \gamma H_z - \omega$, различной для различных точек образца. Во время действия импульса «расплыванием» вектора намагниченности можно пренебречь. В промежутке между импульсами это «расплывание» становится существенным.

Прецессия результирующего вектора ядерной намагниченности, совершающаяся при отсутствии радиочастотного поля после прекращения первого импульса, называется «свободной ларморовой прецессией». Она затухает со временем и ее огибающую можно наблюдать на экране осциллографа в виде монотонно убывающей функции, напоминающей экспоненту. Однако более существенным в этих экспериментах является получение сигналов эхо, к рассмотрению которых мы и переходим.

Каким образом можно «расплювать» вектор намагниченности заставить начать снова собираться? Для этого необходимо весь «веер» (рис. 2) повернуть на 180° вокруг оси x' . Поскольку направление «расплывания» остается прежним, оно заменится «собиранием». Необходимый поворот «веера» может быть осуществлен путем подачи второго импульса амплитуды H_2 , начинающегося в момент времени $t = \tau + t_2$ и оканчивающегося в момент времени $t = \tau + t_2$.

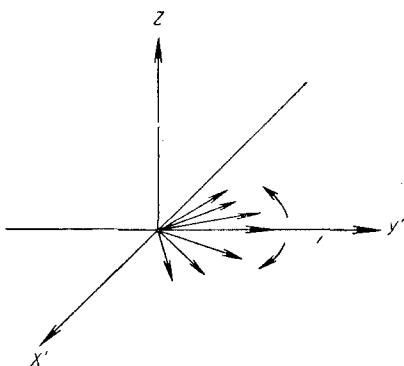


Рис. 2. «Расплывание» результирующего вектора ядерной намагниченности после прекращения радиочастотного импульса.

Во время действия второго импульса будет действительна система уравнений, аналогичная системе (4)

$$\left. \begin{array}{l} \frac{du}{dt} = 0, \\ \frac{dv}{dt} = \gamma H_2 M_z, \\ \frac{dM_z}{dt} = -\gamma H_2 v, \end{array} \right\} \quad (13)$$

где H_2 — амплитуда второго импульса. Решение этой системы с начальными условиями

$$\left. \begin{array}{l} u(\tau) = M_0 \sin \Delta\omega (\tau - t_1), \\ v(\tau) = M_0 \cos \Delta\omega (\tau - t_1), \\ M_z(\tau) = 0, \end{array} \right\} \quad (14)$$

полученными из (12), будет

$$\left. \begin{array}{l} u = M_0 \sin \Delta\omega (\tau - t_1) = \text{const}, \\ v = M_0 \cos \Delta\omega (\tau - t_1) \cos \gamma H_2 (t - \tau), \\ M_z = -M_0 \cos \Delta\omega (\tau - t_1) \sin \gamma H_2 (t - \tau); \end{array} \right\} \quad (15)$$

как было указано выше, это решение соответствует вращению «веера» вокруг оси x' . Поворот «веера» на 180° может быть осуществлен импульсом, амплитуда и длительность которого удовлетворяют условию

$$\gamma H_2 t_2 = \pi. \quad (16)$$

Тогда в момент $(\tau + t_2)$ окончания второго импульса положение векторов «веера», как это следует из (15) и (16), определится выражениями

$$\left. \begin{array}{l} u(\tau + t_2) = M_0 \sin \Delta\omega (\tau - t_1), \\ v(\tau + t_2) = -v(\tau) = -M_0 \cos \Delta\omega (\tau - t_1), \\ M_z(\tau + t_2) = 0. \end{array} \right\} \quad (17)$$

Это положение изображено на рис. 3.

После прекращения второго импульса снова будет действовать система уравнений (11). Ее решение с начальными условиями (17) будет

$$\left. \begin{array}{l} u(t) = -M_0 \sin \Delta\omega (t - 2\tau + t_1 - t_2), \\ v(t) = -M_0 \cos \Delta\omega (t - 2\tau + t_1 - t_2), \\ M_z(t) = 0. \end{array} \right\} \quad (18)$$

Из (18) следует, что в момент времени $t = 2\tau - t_2 + t_2$ величина компонент вектора намагниченности независимо от величины $\Delta\omega$, присущей каждому из векторов «веера», будет

$$\left. \begin{array}{l} u(2\tau - t_1 + t_2) = 0, \\ v(2\tau - t_1 + t_2) = -M_0, \\ M_z(2\tau - t_1 + t_2) = 0. \end{array} \right\} \quad (19)$$

Таким образом, в момент времени $t = 2\tau - t_1 + t_2$ все векторы «веера» сольются в единый вектор, расположенный в отрицательном направлении оси y' . Если длительность обоих импульсов одинакова, то это будет иметь место в момент времени $t = 2\tau$. Приведенное выше заключение можно сделать непосредственно из рис. 2 и 3. Если до поворота «веера» вторым импульсом «веер» за время $\tau - t_1$ разошелся на угол φ , то после поворота

на 180° отдельные векторы «веера» будут вращаться в прежнем направлении и «веер» «сложится», т. е. угол его «раскрытия» изменится от φ до 0. Это произойдет за то же время $\tau - t_1$ после окончания второго импульса. Таким образом, от начала первого импульса до максимума сигнала эхо пройдет время $2(\tau - t_1) + t_1 + t_2 = 2\tau - t_1 + t_2$. Возникновение сигналов эхо во времени представлено на рис. 4.

Выражения (19) дают амплитуду сигналов эха в момент $t = 2\tau - t_1 + t_2$. Для того чтобы определить форму сигналов эха, необходимо просуммировать сигналы от отдельных векторов «веера» по всем возможным значениям неоднородности поля. При этом необходимо учесть «вес» в этой сумме того или иного значения неоднородности, т. е. знать функцию распределения неоднородностей магнитного поля. Вид этой функции

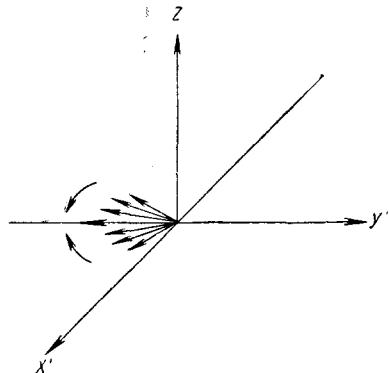


Рис. 3. «Собрание» результирующего вектора ядерной намагниченности после действия второго радиочастотного импульса.

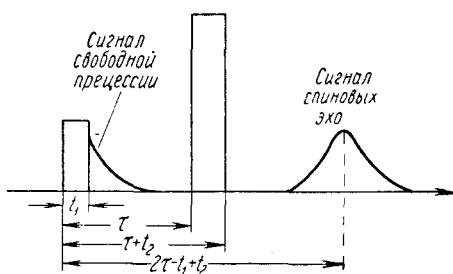


Рис. 4. Возникновение сигнала свободной прецессии и спиновых эх в результате действия радиочастотных импульсов.

распределения зависит как от конфигурации поля магнита, так и от формы образца. Обычно для расчетов используется гауссова функция распределения

$$g(\Delta\omega) = \frac{T_2^*}{\sqrt{2\pi}} e^{-\left(\frac{\Delta\omega T_2^*}{2}\right)^2}, \quad (20)$$

где $\frac{1}{T_2^*} = \sqrt{(\Delta\omega)^2}$ — среднее квадратичное отклонение частоты ларморовой прецессии в объеме образца. Коэффициент перед экспонентой в (20) выбран из условия нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\Delta\omega) d(\Delta\omega) = 1. \quad (21)$$

Просуммировав (18) по всем возможным ларморовым частотам, получим

$$\begin{aligned} u(t) &= -M_0 \int_{-\infty}^{\infty} g(\Delta\omega) \sin \Delta\omega (t - 2\tau + t_1 - t_2) d(\Delta\omega) = 0, \\ v(t) &= -M_0 \int_{-\infty}^{\infty} g(\Delta\omega) \cos \Delta\omega (t - 2\tau + t_1 - t_2) d(\Delta\omega) = \\ &= -M_0 e^{-\frac{(t - 2\tau + t_1 - t_2)^2}{2T_2^{*2}}}. \end{aligned} \quad (22)$$

Выбор гауссовой функции распределения диктуется соображениями удобства. Действительная функция распределения, конечно, отличается от гауссовой. Поэтому экспериментально наблюдаемые сигналы по своей форме будут несколько отличаться от гауссовой кривой, даваемой выражением (22). Для того чтобы показать зависимость формы сигналов от характера распределения неоднородностей магнитного поля, возьмем другую функцию распределения, например

$$g(\Delta\omega) = \frac{T_2^*}{\pi} \cdot \frac{1}{1 + (\Delta\omega T_2^*)^2}. \quad (23)$$

Такая функция распределения носит название лоренцовой. Имеем

$$\left. \begin{aligned} u(t) &= -\frac{M_0 T_2^*}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin \Delta\omega (t - 2\tau + t_1 - t_2)}{1 + (\Delta\omega T_2^*)^2} d(\Delta\omega) = 0, \\ v(t) &= -\frac{M_0 T_2^*}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\cos \Delta\omega (t - 2\tau + t_1 - t_2)}{1 + (\Delta\omega T_2^*)^2} d(\Delta\omega) = \\ &= -M_0 e^{-\frac{|t - 2\tau + t_1 - t_2|}{T_2^*}}. \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Гауссова и лоренцова функции распределения, а также форма соответствующих им сигналов представлены на рис. 5. Таким образом, форма

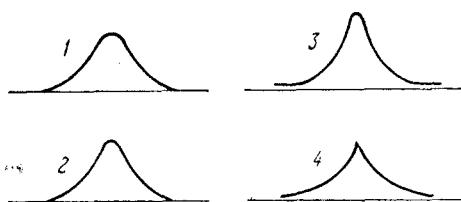


Рис. 5. Функции распределения неоднородности магнитного поля и соответствующие им формы сигналов эхо.

- 1 — гауссова функция распределения $e^{-\frac{(\Delta\omega T_2^*)^2}{2}}$;
- 2 — соответствующая ей форма сигнала $e^{-\frac{(t - 2\tau + t_1 - t_2)^2}{2T_2^{*2}}}$;
- 3 — лоренцова функция распределения $\frac{1}{1 + (\Delta\omega T_2^*)^2}$;
- 4 — соответствующая ей форма сигнала $e^{-\frac{|t - 2\tau + t_1 - t_2|}{T_2^*}}$.

сигналов эхо зависит от характера неоднородности магнитного поля. Это используется при построении линий задержки, основанных на применении спиновых эхо (см. ниже).

Рассмотрим теперь влияние времен релаксации на форму сигналов спиновых эхо. Так же, как и выше, для описания поведения результирующего вектора намагниченности во время действия импульса, будем пользоваться системой укороченных уравнений (4). Однако после окон-

чания первого импульса будет действовать уже другая система уравнений¹¹

$$\left. \begin{array}{l} \frac{du}{dt} = \Delta\omega v - \frac{u}{T_2}, \\ \frac{dv}{dt} = -\Delta\omega u - \frac{v}{T_2}, \\ \frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}. \end{array} \right\} \quad (25)$$

Решение этой системы с начальными условиями (10) имеет вид

$$\left. \begin{array}{l} u = M_0 e^{\frac{t_1-t}{T_2}} \sin \Delta\omega (t - t_1), \\ v = M_0 e^{\frac{t_2-t}{T_2}} \cos \Delta\omega (t - t_1), \\ M_z = M_0 (1 - e^{\frac{t_1-t}{T_1}}). \end{array} \right\} \quad (26)$$

Как следует из этого решения, под влиянием релаксационных процессов компоненты u и v будут уменьшаться, а компонента M_z — расти, стремясь к своему равновесному значению M_0 . При этом «веер» (рис. 2 и 3) не будет уже «плоским».

Используя предыдущий анализ, можно сразу написать выражения для векторов «веера», повернутого на 180° после окончания второго импульса

$$\left. \begin{array}{l} u(\tau + t_2) = M_0 e^{\frac{t_1-\tau}{T_2}} \sin \Delta\omega (\tau - t_1), \\ v(\tau + t_2) = -M_0 e^{\frac{t_1-\tau}{T_2}} \cos \Delta\omega (\tau - t_1), \\ M_z(\tau + t_2) = -M_0 (1 - e^{\frac{t_1-\tau}{T_1}}). \end{array} \right\} \quad (27)$$

«Собирание» векторов «веера» после окончания второго импульса будет описываться выражениями (18),

$$\left. \begin{array}{l} u(t) = -M_0 e^{-\frac{t}{T_2}} \sin \Delta\omega (t - 2\tau + t_1 - t_2), \\ v(t) = -M_0 e^{-\frac{t}{T_2}} \cos \Delta\omega (t - 2\tau + t_1 - t_2). \end{array} \right\} \quad (28)$$

Максимум сигнала «эха» при действии релаксационных процессов будет равен

$$v(2\tau - t_1 + t_2) = -M_0 e^{-\frac{2\tau-t_1+t_2}{T_2}}. \quad (29)$$

Таким образом, измеряя зависимость амплитуды сигналов эхо от τ , можно определить T_2 . Подробнее методы определения этой величины будут рассмотрены ниже.

Из (28) видно, что выражение для формы сигналов при учете влияния релаксационных процессов будет отличаться от (22) или (24) только множителем $e^{-\frac{t}{T_2}}$. Для возможности наблюдения сигналов в этом случае необходимо выполнение условия

$$\tau < T_2, \quad (30)$$

иначе сигналы эхо будут ничтожно малы. Из сказанного следует, что для наблюдения сигналов эхо от образцов, для которых время релаксации T_2

мало (например, от кристаллов), необходимо подавать очень короткие импульсы большой интенсивности, поскольку длительность импульса связана, с одной стороны, с амплитудой радиочастотного поля по формулам (9) и (16), а, с другой,— должна быть меньше расстояния между импульсами.

Кроме релаксационных процессов большую роль в явлении спиновых эхо играют процессы диффузии или, более точно, самодиффузии, т. е. процессы перемещения одних молекул жидкости на место других. Такие процессы, как показано в², приводят к затуханию сигналов по закону e^{-kt^3} , где $k = \frac{(\gamma G)^2 D}{3}$, D — коэффициент диффузии, G — градиент магнитного поля в образце и γ — гиromагнитное отношение. Подробнее это явление будет рассмотрено ниже.

Спиновые эхо могут возбуждаться не только при помощи двух импульсов, но также и при помощи большего числа импульсов. В этом последнем случае возникает не один, а несколько сигналов эхо. Возбуждение этих сигналов происходит также благодаря «свертыванию» «веера» в определенные моменты времени, однако картина движения векторов веера получается весьма сложной и не поддается такому простому и наглядному описанию, как в случае возбуждения эхо при помощи двух импульсов.

Амплитуды и длительности импульсов могут быть выбраны не только на основании соотношений (9) и (16), но и из расчета поворота результирующего вектора намагниченности на какой-либо другой угол. Расчеты для сигналов эхо при углах поворота, отличных от 90° и 180° , даны в работах²⁰ и²³.

§ 2. Методы наблюдения спиновых эхо

Для наблюдения сигналов спиновых эхо при помощи тех или иных методов необходимо подавать на образец радиочастотные импульсы различной длительности, амплитуды и в различной последовательности. Прием сигналов осуществляется специальным широкополосным приемником, обладающим значительным усилением и малым шумфактором. Большая ширина полосы необходима для того, чтобы предотвратить нестационарные процессы в усилителе, которые могут возникнуть при попадании на его вход сильных импульсов.

Отличительной особенностью экспериментов по наблюдению спиновых эхо является то, что сигналы наблюдаются в промежутках между радиочастотными импульсами, подаваемыми на образец, т. е. в такие моменты времени, когда радиочастотный генератор не работает и его шум не существен для приема сигналов. Поэтому предел чувствительности метода спиновых эхо ставится шумами усилителя, в то время как при применении других методов наблюдения сигналов обычно в первую очередь решающим оказывается шум генератора. Величина э.д.с., наводимой в катушке радиочастотного контура благодаря прецессии результирующего вектора ядерной намагниченности, определяется (помимо свойств аппаратуры) ядерной магнитной восприимчивостью образца и может для различных образцов отличаться на несколько порядков. Наиболее благоприятный случай — сигналы от протонов в жидкостях. Сигналы от других ядер слабее и большей частью сравнимы с шумами схем.

Кроме того, величина эхо определяется проекцией результирующего вектора намагниченности на плоскость $x' 0 y'$. Вследствие этого метод спиновых эхо дает выигрыш в чувствительности по сравнению с методами непрерывного воздействия за счет того, что прецессия результирующего вектора намагниченности происходит при углах наклона относительно

оси z , близких к 90° . При применении же метода непрерывного воздействия отклонение вектора намагниченности от оси z незначительно. Однако этот выигрыш в значительной мере снижается благодаря необходимости иметь большую ширину полосы пропускания усилителя. Для устранения этого недостатка и возможности регистрации слабых, сравнимых с шумами схем, сигналов, в работе⁸ применялась специальная электронная схема, действие которой подобно действию синхронного детектора, обычно применяемого в экспериментах с непрерывным воздействием радиочастотного поля на образец.

Блок-схема одной из установок¹³, применяемых для наблюдения сигналов эхо, представлена на рис. 6. Как видно из этого рисунка, схема состоит из двух трактов: передающего и приемного. Передающий тракт состоит из генератора импульсов управляющего устройства, модулятора и усилителя мощности. Импульсы поступают на колебательный контур, помещенный в постоянное магнитное поле и содержащий образец. Приемный тракт состоит из усилителя высокой частоты, детектора с ограничителем, пре-

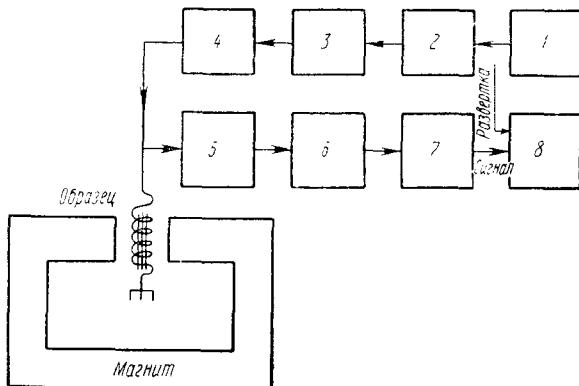


Рис. 6. Блок-схема установки для наблюдения спиновых эхо: 1—генератор импульсов; 2—управляющее устройство; 3—модулятор; 4—усилитель мощности; 5—усилитель высокой частоты; 6—ограничитель и детектор; 7—усилитель низкой частоты; 8—осциллограф.

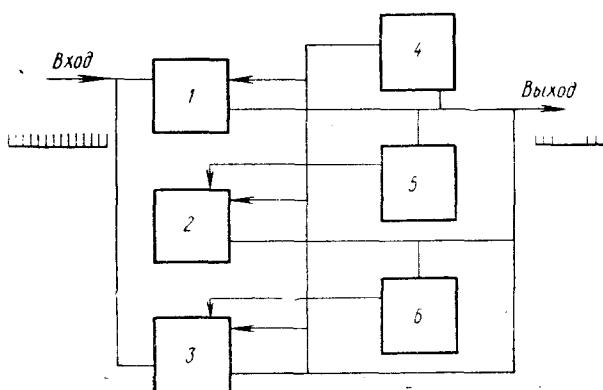


Рис. 7. Блок-схема управляющего устройства:
1, 2, 3—спусковые схемы; 4—запирающая схема;
5, 6—линии задержки.

дохраняющим схему от воздействия импульсов слишком большой амплитуды, видеоусилителя и осциллографа. Разворотка луча осциллографа начинается одновременно с началом первого импульса.

Следует отметить, что радиочастотная часть аппаратуры состоит из схем, применяемых обычно в радиолокационной технике, а метод наблюдения сигналов имеет много общего с методами, применяемыми в радиолокации. Разница между этими методами лишь в объекте наблюдения и в

необходимости подавать импульсы различной последовательности, длительности и амплитуды для наблюдения сигналов эхо. Эта последняя особенность делает необходимым наличие особого управляющего устройства (обозначенного цифрой 2 на рис. 6), блок-схема которого изображена на рис. 7. Это устройство предназначено для выделения пар или троек импульсов из непрерывной их последовательности.

Три спусковые схемы (1, 2, 3 на рис. 7) большую часть периода заперты напряжением, вырабатываемым схемой 4. В рабочем положении (после снятия запирающего потенциала схемой 4) схема 1 открыта, а схемы 2 и 3 заперты. Благодаря этому схема 1 пропускает первый импульс. Он поступает на выход устройства и на линии задержки. Схема 2 отирается напряжением,

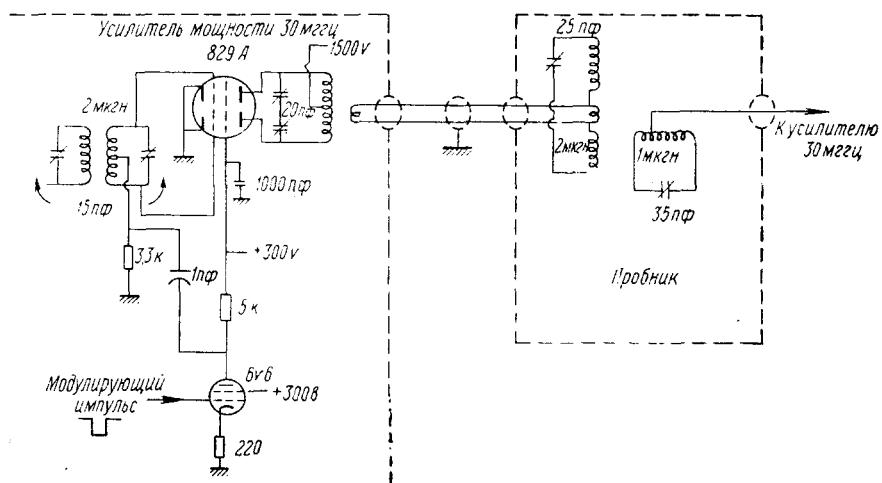


Рис. 8. Схема модулятора и усилителя мощности.

поступившим с линии задержки 5, и пропускает второй импульс. Схема 3 отирается после схемы 2 (так как линия 6 обладает большим временем задержки, чем 5) и пропускает третий импульс. После этого на все эти три схемы подается запирающий потенциал от схемы 4 и импульсы больше не проходят. По истечении времени, соответствующего периоду повторения, запирающее напряжение снимается и процесс повторяется снова. Выработанные таким путем группы импульсов поступают на модулятор и управляют работой усилителя мощности. Одна из использованных для этой цели схем усилителя¹³ представлена на рис. 8. Приемная часть установки в принципе не отличается от соответствующей части радиолокационной станции.

Подробное описание аппаратуры, использованной для наблюдения сигналов спиновых эхо, имеется в работе²⁴, где, в отличие от других работ, имеются принципиальные схемы всех блоков установки. В Советском Союзе установка для наблюдения спиновых эхо сконструирована О. Ветровым¹⁵, который наблюдал сигналы эхо от протонов, возбужденные парами одинаковых импульсов.

§ 3. Изучение релаксационных процессов при помощи спиновых эхо

Метод спиновых эхо дает возможность довольно просто и точно определять как поперечное (T_2), так и продольное (T_1) времена релаксации. Рассмотрим два метода определения T_2 . Из теории, изложенной в § 1 (с уч-

том влияния диффузии), следует, что максимум первичных эхо пропорционален величине

$$\exp \left\{ -\frac{2\pi}{T_2} - 2k\tau^3 \right\}, \quad (31)$$

где τ — временной интервал между импульсами, T_2 — поперечное время релаксации и k — величина, пропорциональная коэффициенту самодиффузии. Если выполняется неравенство

$$\frac{\tau}{T_2} \gg k\tau^3, \quad (32)$$

то, изучая зависимость амплитуды импульсов от τ , можно определить T_2 . Если же имеет место обратное неравенство

$$\frac{\tau}{T_2} \ll k\tau^3, \quad (33)$$

то изучение этой же зависимости позволит определить k . Этот метод предложен Ханом².

Практически поступают следующим образом: на одну и ту же фотопластинку фотографируют сигналы спиновых эхо при различном τ , так, чтобы первый из двух импульсов приходился всегда на одно и то же место пластиинки. Применение такой многократной экспозиции (рис. 9, а) дает возможность получить функцию, определяемую выражением (31), и по показателю экспоненты при известном τ определять T_2 , или k . Недостатком этого метода является то, что он не применим для случая, когда неравенство (32) близко к равенству. Метод, предложенный в работе Карра и Перселла³, позволяет избавиться от указанного недостатка. Суть этого метода состоит в том, что после первого импульса, поворачивающего результирующий вектор ядерной намагниченности на 90° , по прошествии временного интервала τ подается серия 180° -ных импульсов с интервалами 2τ . В промежутках между 180° -ными импульсами возникает серия вызванных ими сигналов эхо с постепенно уменьшающейся амплитудой.

Возникновение сигналов эхо при применении двух описанных выше методов представлено на рис. 9, где метод Хана назван методом А, а метод Карра и Перселла — методом Б.

Уменьшение амплитуды сигналов эхо при применении второго из рассматриваемых методов будет обязано главным образом релаксационным процессам, так как переворачивание ансамбля векторов («веера») уменьшает влияние диффузии.

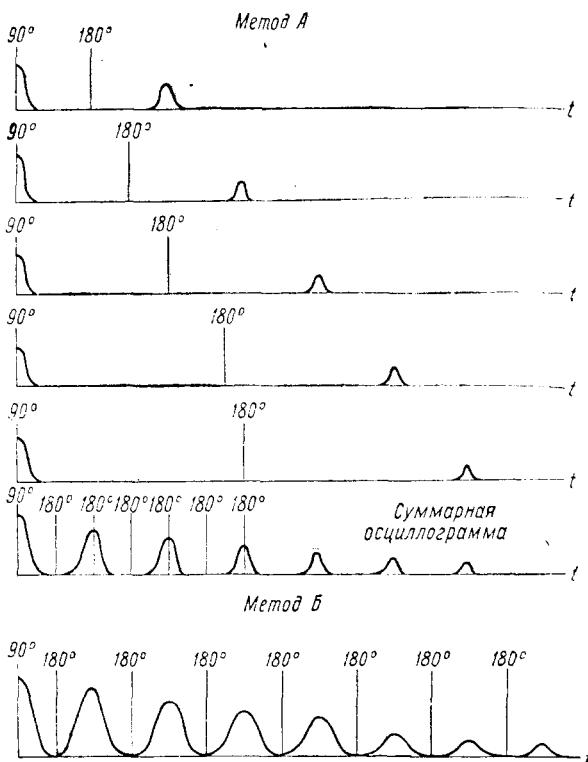


Рис. 9. Два метода наблюдения сигналов спиновых эхо, применяемые для измерения времени релаксации T_2 .

Влияние диффузии на сигналы спиновых эхо рассматривалось рядом авторов^{2, 3, 16, 22}. Наиболее последовательное рассмотрение проведено в работе²². При наличии неоднородности магнитного поля результирующий вектор ядерной намагниченности будет являться не только функцией времени, но и функцией координат, поскольку намагниченность меняется при переходе от одной точки образца к другой. В соответствии с этим в²² предложена модификация уравнений Блоха, в которой эти уравнения являются уже уравнениями в частных производных и в них добавляются члены, учитывающие перемещение молекул жидкости в образце благодаря диффузии.

Изменение компоненты намагниченности M_x в объеме ΔV под влиянием диффузии равно потоку через ограничивающую его поверхность

$$\iiint_{\Delta V} \left(\frac{dM_x}{dt} \right)_D dV = \oint_S \mu n (\mathbf{J}_+ - \mathbf{J}_-) ds, \quad (34)$$

где μ — ядерный магнитный момент, n — нормаль, ds — элемент поверхности, \mathbf{J}_{\pm} — ток диффузии в направлении оси x , положительно или отрицательно ориентированных по отношению к полю спинов. Последняя величина равна

$$\mathbf{J}_{\pm} = n_{\pm} \mathbf{V}_{\pm} - D \nabla n_{\pm}, \quad (35)$$

где n_{\pm} — число частиц, спины которых имеют положительную или отрицательную ориентацию по отношению к полю, \mathbf{V}_{\pm} — скорость этих частиц и D — коэффициент диффузии. Предполагая, согласно Эйнштейну, скорость пропорциональной силе $f = \mu \nabla H_x$, действующей на ядро благодаря градиенту поля (с коэффициентом пропорциональности $K = \frac{kT}{D}$), получим

$$\mathbf{J}_{\pm} = \pm \frac{D}{kT} n_{\pm} \mu \nabla H_x - D \nabla n_{\pm}. \quad (36)$$

Таким образом,

$$\mu (\mathbf{J}_+ - \mathbf{J}_-) = - D \nabla \mu (n_+ - n_-) - n D \nabla \left(\frac{\mu^2 H_x}{kT} \right) = - D \nabla (M_x - M_{x0}), \quad (37)$$

где $M_{x0} = \frac{n\mu^2}{kT} H_x$ — равновесное значение вектора намагниченности. Изменение намагниченности в объеме ΔV будет, следовательно, равно

$$-\oint_S \mu n (\mathbf{J}_+ - \mathbf{J}_-) ds = \iint_S D n \nabla (M_x - M_{x0}) ds = \nabla D \nabla (M_x - M_{x0}) \Delta V. \quad (38)$$

Проводя аналогичные рассуждения для других компонент вектора намагниченности и добавляя соответствующие члены из уравнений Блоха, получим

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial M_x}{\partial t} &= \gamma [\mathbf{M} \mathbf{H}]_x - \frac{M_x}{T_2} + \nabla D \nabla (M_x - M_{x0}), \\ \frac{\partial M_y}{\partial t} &= \gamma [\mathbf{M} \mathbf{H}]_y - \frac{M_y}{T_2} + \nabla D \nabla (M_y - M_{y0}), \\ \frac{\partial M_z}{\partial t} &= \gamma [\mathbf{M} \mathbf{H}]_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1} + \nabla D \nabla (M_z - M_{z0}). \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

В случае, рассмотренном Блохом, можно положить

$$M_{x0} = M_{y0} = 0; \quad M_{z0} = M_0.$$

Для решения этой системы уравнений необходимо знать зависимость магнитного поля от координат. В²² рассмотрен наиболее простой случай поля с постоянным градиентом

$$\left. \begin{array}{l} H_x = \frac{1}{2} Gx, \\ H_y = \frac{1}{2} Gy, \\ H_z = H_0 + Gz. \end{array} \right\} \quad (40)$$

Вводя комплексную функцию

$$m = M_x + iM_y \quad (41)$$

и обозначив $\omega_0 = \gamma H_0$, получим

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -i\omega_0 m + i\gamma G z m - \frac{m}{T_2} + \nabla D \nabla m - \frac{1}{2} i\gamma G (x + iy) M_z. \quad (42)$$

Подстановка

$$m = \varphi e^{-(i\omega_0 t + \frac{t}{T_2})} \quad (43)$$

дает

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -i\gamma G z \varphi - \frac{1}{2} i\gamma G (x + iy) M_z e^{i\omega_0 t + \frac{t}{T_2}} + \nabla D \nabla \varphi. \quad (44)$$

Второй член правой части (44) является быстро меняющимся по сравнению с другими, благодаря чему им можно пренебречь. Таким образом, приходим к следующему уравнению:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -i\gamma G z \varphi + \nabla D \nabla \varphi. \quad (45)$$

Это — диффузионное уравнение для функции φ , являющейся амплитудой прецессии результирующего вектора ядерной намагниченности без учета влияния релаксации. Замена (43) аналогична замене $M_x + iM_y = (u + iv)e^{-i\omega_0 t}$ (см. выше), производимой для получения уравнений (2).

При отсутствии диффузии мы имели бы

$$\varphi = M_0 e^{-i\gamma G z t}. \quad (46)$$

Нетрудно видеть, что величина $\gamma G z$ в (46) соответствует $\Delta\omega$ в (12) и представляет собой отклонение частоты прецессии в каждой точке образца от частоты в точке $z=0$. Нетрудно также показать, что зависимость φ от координат, даваемая выражением (46), сохраняется и при наличии диффузии. Влияние этой последней скажется только в том, что φ будет затухать во времени в любой точке образца, независимо от координат. Действительно, положив

$$\varphi = M_0 A(t) \cdot e^{-i\gamma G z t} \quad (47)$$

и подставив это в (45), получим

$$\frac{dA}{dt} = A D e^{i\gamma G z t} \nabla^2 e^{-i\gamma G z t} = A D \gamma^2 G^2 t^2, \quad (48)$$

откуда при $A(0) = 1$ имеем

$$A = \exp \left(-\frac{1}{3} D \gamma^2 G^2 t^3 \right). \quad (49)$$

Такой же характер уменьшения намагниченности под влиянием диффузии был получен в работе Хана².

Сказанное выше относится к методу, в котором используются пары импульсов (метод Хана). При этом после каждой пары прецессия затухает по закону, выражаемому (49). В случае, если на образец подается серия импульсов, каждый из которых поворачивает «веер» на 180° , предыдущие рассуждения необходимо изменить.

Если периодически прерывать процесс диффузии так, чтобы он начинался каждый раз снова, то, как мы сейчас увидим, затухание φ за большой промежуток времени будет иным.

Пусть 180° -ные импульсы прикладываются к образцу в моменты времени $t_p, 3t_p, 5t_p, \dots, (2n-1)t_p$. Максимумы сигналов эха будут тогда наблюдаваться в моменты времени $2t_p, 4t_p, \dots, 2nt_p$ (см. рис. 10).

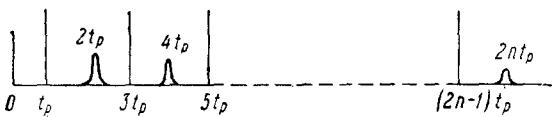


Рис. 10. Обозначение моментов времени, в которые подаются радиочастотные импульсы и возникают сигналы спиновых эхо при измерении T_2 по методу Карра и Перселла.

процессов, происходивших до этого поворота, сначала». Благодаря этому величина A в момент окончания предшествующего 180° -ного импульса, а не величиной A в момент $t = 0$,

$$A(2nt_p) = A((2n-1)t_p) \exp \left\{ -\frac{1}{3} D\gamma^2 G^2 t_p^3 \right\}. \quad (50)$$

Аналогичным образом можно написать

$$\left. \begin{aligned} A((2n-1)t_p) &= A((2n-2)t_p) \exp \left\{ -\frac{1}{3} D\gamma^2 G^2 t_p^3 \right\}, \\ A((2n-2)t_p) &= A((2n-3)t_p) \exp \left\{ -\frac{1}{3} D\gamma^2 G^2 t_p^3 \right\}, \\ &\dots \\ A((2n-m)t_p) &= A((2n-(m+1))t_p) \exp \left\{ -\frac{1}{3} D\gamma^2 G^2 t_p^3 \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (51)$$

Подставляя поочередно все выражения (51) в (50), получим при $m = 2n-1$

$$A(2nt_p) = A(0) \exp \left\{ -\frac{2n}{3} D\gamma^2 G^2 t_p^3 \right\}. \quad (52)$$

Полагая, как и выше, $A(0) = 1$, получим для $n = \frac{t}{2t_p}$

$$A(t) = \exp \left\{ -\frac{1}{3} D\gamma^2 G^2 t_p^2 t \right\}. \quad (53)$$

Как видно из (53), амплитуда сигналов эха будет в этом случае убывать под влиянием диффузии экспоненциально с показателем, пропорциональным первой степени времени. Приведенные выше рассуждения хотя и не являются вполне строгими, дают наглядное представление о влиянии переворачивания «веера» на процессы диффузии в образце. Использование метода Карра и Перселла приводит, таким образом, к возможности значительно уменьшить влияние процессов диффузии на результаты измерения времени релаксации. Амплитуда сигналов эха будет теперь убывать по закону $\exp \left\{ -\left(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{3} D\gamma^2 G^2 t_p^2\right) t \right\}$ и измерен-

ное время релаксации определяется из выражения

$$\frac{1}{T^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{3} D\gamma^2 G^2 t_p^2. \quad (54)$$

Из этого выражения следует, что чем меньше взят интервал t_p , тем меньше влияние диффузии на результаты измерений.

Метод спиновых эхо позволяет также независимо измерять и величину продольного времени релаксации T_1 . Рассмотрим методы определения этой величины. Первый из них предложен Ханом² и для его применения необходимо подавать на образец три одинаковых 90°-ных радиочастотных импульса. После первых двух импульсов возникает, как уже рассматривалось выше, один сигнал эха. Третий импульс начинается в момент времени T от начала первого импульса, причем обычно $2\tau < T < T_1$. После этого импульса возникают четыре сигнала эха, как представлено на рис. 11.

До сих пор мы имели дело с сигналами, возникающими от двух импульсов, или так называемыми первичными эхами. В случае трех импульсов все сигналы, за исключением одного, имеют тот же характер, т. е. возникают от одной из пар импульсов, а также от первого сигнала эха и третьего импульса. Это нетрудно видеть из рис. 11. Последние три изображенных там сигнала возникают в моменты времени, соответствующие удвоенному интервалу между одной из пар импульсов. Однако сигнал в момент $T + \tau$ обязан своим возникновением всем трем импульсам и назван «возбужденным эхом». Этот сигнал и служит для определения T_1 .

Форма сигнала «возбужденного эха», как показано в², для гауссова распределения (20) дается выражением

$$\exp \left\{ -\frac{T-\tau}{T_1} - \frac{t-(T+\tau)}{T_2} - k[\tau^3 - 3\tau^2(T-\tau) + (t-T)^3] - \frac{[t-(T+\tau)]^2}{2T_2^2} \right\}, \quad (55)$$

а амплитуда в момент $t = T + \tau$, как это следует из (55), равна

$$\exp \left\{ -(T-\tau) \left(\frac{1}{T_1} + 3k\tau^2 \right) - \frac{\tau^2}{T_2} \right\}. \quad (56)$$

Как видно из (56), амплитуда сигнала «возбужденных эх», зависит не только от T_2 , но и от T_1 , чем этот сигнал и отличается от сигнала «первичных эх».

При наблюдении «возбужденных эх», в отличие от метода Карра и Перселла, рассмотренного выше, образец подвергается действию одинаковых радиочастотных импульсов, каждый из которых поворачивает вектор намагниченности (или «веер» векторов намагниченности) на 90°. Благодаря этому «веер», разворачивающийся после первого импульса, будет повернут вторым импульсом на 90° и начинает «складываться», образуя сигнал «первичных эх» в момент $t=2\tau$. Существенным является то, что продольная компонента векторов «веера» в промежутке между вторым и третьим импульсами изменяется под влиянием T_1 . Третьим

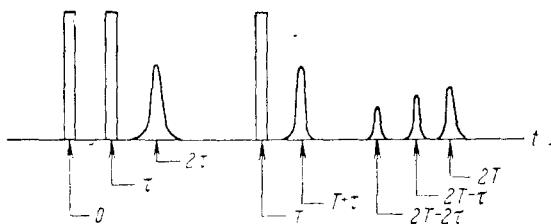


Рис. 11. Возникновение сигналов эха при подаче на образец трех радиочастотных импульсов.

импульсом ансамбль векторов поворачивается на 90° так, что продольная компонента становится поперечной и участвует в создании сигнала эхо. Благодаря этому действие T_1 на продольную компоненту скажется на амплитуде сигнала «возбужденных эх».

Получив методом многократного фотографирования (см. выше) зависимость амплитуды сигналов «возбужденных эх» от интервала T (или, что то же, от интервала $T - \tau$) при неизменном τ , получим экспоненциальную функцию, «затухание» которой определяется величиной $\frac{1}{T_1} + 3k\tau^2$. Эта величина и может быть определена в результате экспериментов. Член, содержащий T_2 , остается при этом постоянным и влияет одинаково на амплитуды всех сигналов. Взяв τ достаточно малым, получим величину T_1 с необходимой для практических целей точностью.

По другому методу, предложенному Карром и Перселлом, на образец подается 3 импульса, поворачивающих результирующий вектор ядерной намагниченности соответственно на 180° , 90° и 180° . Повернутый первым импульсом против поля вектор намагниченности, стремясь к равновесному состоянию, уменьшается. Если интервал между первым и вторым импульсами достаточно велик, то вектор намагниченности, имеющий при этом только продольную компоненту, уменьшается по абсолютной величине до нуля и затем снова начинает расти. Второй импульс поворачивает вектор на 90° так, что последний будет иметь только поперечные компоненты. Величина этих компонент зависит от того, какой была величина продольной компоненты в момент начала второго импульса. Можно подобрать промежуток времени между первым и вторым импульсом так, чтобы в момент начала второго импульса намагниченность была равна нулю. Третий импульс является зондирующим. После него возникает сигнал эхо. Изменяя интервал между первым и вторым импульсом, как сказано выше, можно добиться того, чтобы сигнал после третьего импульса не возникал. При этом интервал между первым и вторым импульсом будет равен $T_1 \ln 2$. Действительно, в промежутке между первым и вторым импульсами вектор намагниченности (равный — M_0 при $t=0$) изменяется по закону

$$M_z(t) = M_0(1 - 2e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (57)$$

и, следовательно, $M_z=0$ при $t=T_1 \ln 2$.

Хольком и Норберг⁸ применяли еще один метод измерения T_1 . Он основан на наблюдении амплитуды сигналов свободной прецессии, возникающих после второго импульса при подаче на образец пары одинаковых 90° -ных импульсов. Непосредственно после первого импульса вектор намагниченности оказывается повернутым на 90° и расположенным в плоскости $x'Oy'$. При этом компонента M_z равна нулю. Однако в промежутке между первым и вторым импульсами благодаря тепловой релаксации появляется составляющая по оси z (с одновременным убыванием составляющих по осям x и y). Эта составляющая растет экспоненциально, приближаясь к равновесной величине M_0 , причем быстрота нарастания определяется величиной T_1 . Второй импульс поворачивает «веер», ставший теперь конусообразным, на 90° . Компонента M_z , существовавшая в момент начала импульса, располагаясь теперь в плоскости $x'Oy'$, производит сигнал свободной прецессии, начальная амплитуда которого экспоненциально увеличивается с увеличением временного интервала между импульсами. Показатель экспоненты определяется величиной T_1 , которая и может быть, таким образом, измерена.

Рассмотренные выше методы позволяют определить T_1 и T_2 независимо от величины неоднородности магнитного поля, чем выгодно отли-

чаются от методов, применяемых при непрерывном воздействии радиочастотного поля на образец.

В качестве примера применения спиновых эхо для определения времен релаксации можно указать работу²⁵, в которой измерены величины T_1 и T_2 для протонов в водных растворах солей, содержащих парамагнитные ионы Cu^{++} , Ni^{++} , Co^{++} , Mn^{++} , Fe^{+++} , Cr^{+++} , Gd^{+++} . Для некоторых ионов обнаружено большое расхождение с теорией Бломбергена²⁶, согласно которой $\frac{T_1}{T_2} \cong 1$. Эксперимент дал следующие величины:

	Cu^{++}	Ni^{++}	Co^{++}	Mn^{++}	Fe^{+++}	Cr^{+++}	Gd^{+++}
$\frac{T_1}{T_2}$	1,4	1,3	1,4	7,1	1,6	1,6—3,7	2,5

Для объяснения аномального отношения $\frac{T_1}{T_2}$ для ионов Mn^{++} и Gd^{+++}

Бломберген²⁷ предположил, что такая аномалия не связана с наличием обменного взаимодействия между спинами электронов и спинами протонов близкорасположенных молекул воды. Согласно этой теории²⁷ времена релаксации при наличии такого взаимодействия будут зависеть от времени спин-решеточной релаксации электронных спинов. Эксперименты по электронному парамагнитному резонансу показывают, в согласии с теорией, что время спин-решеточной релаксации для этих ионов больше, чем для других.

В настоящем обзоре нет возможности сколь-нибудь подробно останавливаться на работах, посвященных изучению вопроса о природе релаксационных процессов. Укажем лишь на наиболее фундаментальные работы этого направления, в которых использован метод спиновых эхо. Ядерная релаксация в металлах изучалась в работе⁸. Релаксационные процессы в газообразном, жидким и твердом водороде изучались в серии работ²⁸. Изучению кристаллов посвящены работы⁹ и¹⁴.

§ 4. Применение спиновых эхо для изучения магнитной микроструктуры молекул

Вскоре после открытия ядерного магнитного резонанса было обнаружено, что спектры ядерного магнитного резонанса во многих веществах (особенно в жидкостях со сложной структурой молекул) состоят из ряда весьма близко расположенных линий. Эта тонкая структура обусловлена тем, что отдельные ядра в молекуле сложного состава находятся в различных магнитных полях, несколько отличных от внешнего. Экспериментальное изучение такой магнитной микроструктуры молекул возможно как методом непрерывного воздействия, так и методом спиновых эхо. В то время, как первый метод требует наличия очень высокой однородности магнитного поля, ограничения при использовании спиновых эхо ставятся релаксационными, диффузионными и другими процессами, уменьшающими величину максимального интервала между импульсами, при котором еще возможно наблюдение эхо. Кроме того, расшифровка сигналов эхо при наличии тонкой структуры довольно сложна.

Для обнаружения тонкой структуры спектров ядерного магнитного резонанса при помощи спиновых эхо используется тот факт, что ядра,

находящиеся в образце в различных локальных полях, будут прецессировать в магнитном поле с различной частотой. Благодаря интерференции этих частот зависимость амплитуды сигналов эхо от интервала между импульсами будет носить сложный периодический характер в отличие от монотонного убывания под влиянием релаксационных и диффузионных процессов.

Хотя наибольшее разрешение получено в настоящее время при помощи метода непрерывного воздействия, метод спиновых эхо успешно

применялся в ряде случаев. В работе²⁹ этим методом исследовано непрямое спин-спиновое взаимодействие атомных ядер в молекулах ряда органических веществ. Такое взаимодействие осущест-

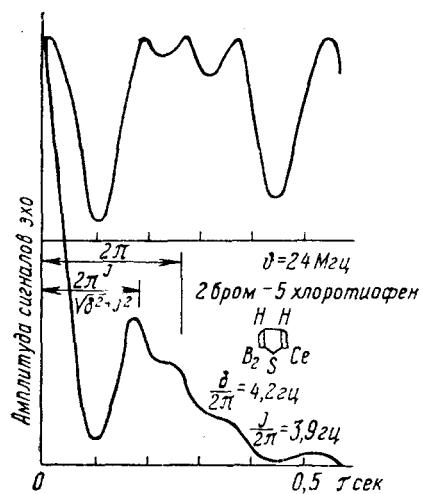


Рис. 12. Теоретическая (вверху) и экспериментальная форма огибающей сигналов спиновых эхо, получаемая от образцов, в которых имеется непрямое спин-спиновое взаимодействие ядер (метод Хана).

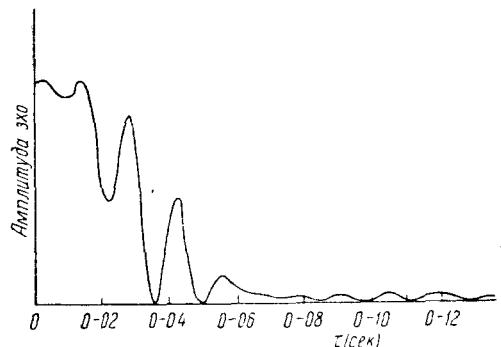


Рис. 13. Огибающая сигналов спиновых эхо для этилового спирта³¹.

ствляется через посредство электронных моментов³⁰. В случае взаимодействия двух ядер оператор энергии имеет следующий вид:

$$H = -\gamma h [I_1(H_0 + h_1) + I_2(H_0 + h_2) - hJ I_1 I_2], \quad (58)$$

где I_1 и I_2 — операторы спина ядер, H_0 — вектор внешнего магнитного поля, h_1 и h_2 — векторы локальных полей, действующих соответственно на ядра 1 и 2, J — постоянная непрямой спин-спин связи. Для нахождения зависимости амплитуды сигналов эхо от временного интервала между импульсами необходимо решить квантовомеханическую задачу о нахождении вероятности перехода системы двух ядерных моментов (энергия которых определяется (58)) с одного энергетического уровня на другой в момент времени 2τ при заданном положении в момент окончания второго импульса. Такая задача сводится к нахождению временной зависимости среднего значения оператора спина при заданных начальных условиях. Нахождение последних представляет собой более простую задачу благодаря возможности пренебречь взаимодействием в течение длительности импульса.

Для ряда частных случаев указанная выше задача решена в²⁹. В случае гамильтониана (58) временная зависимость амплитуды эхо имеет вид

$$|V| = \frac{M_0 \delta^2}{2(\delta^2 + J^2)} \left[1 + \frac{J^2}{2\delta^2} - 2 \sin \frac{J\tau}{2} \sin^2 \left[(J^2 + \delta^2)^{\frac{1}{2}} \frac{\tau}{2} \right] \right], \quad (59)$$

где $\delta = \gamma(h_1 - h_2)$ — относительное смещение для ядер 1 и 2 в молекуле. Выражение (59) не учитывает процессов, приводящих к монотонному убыванию амплитуды сигналов со временем. На рис. 12 вверху изображена теоретическая кривая (59), внизу — экспериментальная. Этот рисунок иллюстрирует возможности расшифровки сигналов эхо при наличии химического смещения и непрямой спин-спин связи. Как видно из этого рисунка, по положению максимумов сигнала можно определить постоянную спин-электрон-спин связи и относительное химическое смещение.

Приведенный выше случай является одним из простейших. Увеличение числа ядер, находящихся в химически неэквивалентных положениях в молекуле, приводит к значительному усложнению задачи и весьма сложному виду огибающей амплитуд сигналов эхо.

Представляет интерес сравнить данные, полученные методом спиновых эхо и методом непрерывного воздействия.

Ниже приведены данные для этилового спирта, полученные тем и другим методом. Эти данные заимствованы из работ Крофорда и Фостера³¹ и Андерсона³².

<chem>CH3CH2OH</chem>	$\delta_{AB}/2\pi (\text{еси})$	$J_{AB}/2\pi (\text{еси})$
Метод спиновых эхо . . .	75 ± 3	$7,1 \pm 0,2$
Метод непрерывного воздействия	$75,0 \pm 1$	$7,45 \pm 0,25$

Экспериментальная кривая, в результате расшифровки которой получены эти данные, приведена на рис. 13.

Следует отметить, что метод спиновых эхо дает возможность измерять лишь относительную величину химического смещения. Для абсолютных измерений химических смещений этот метод мало пригоден ввиду меньшей по сравнению с другими методами точности определения частоты резонанса.

§ 5. Применение спиновых эхо для линий задержки и запоминающих устройств

Основной особенностью явления спиновых эхо является то, что сигналы эхо возникают через определенный промежуток времени после воздействия на образец радиочастотных импульсов. Таким образом, система ядерных магнитных моментов воспринимает энергию, затем «ждет» некоторое время и «выдает» сигнал. Это позволяет использовать явление спиновых эхо для создания линий задержки и искусственной памяти. Однако из рассмотренной выше теории следует, что форма сигналов эхо не воспроизводит формы подаваемых на образец импульсов. В случае, когда амплитуда импульсов превышает неоднородность поля в объеме образца (условие (5)), форма сигналов эхо определяется распределением неоднородности поля в образце. Если же первый импульс по амплитуде меньше неоднородности, а второй, поворачивающий «веер» на 180°, больше ее, то форма первого импульса становится воспроизводимой. Этот случай рассмотрен в ³³. Пренебрежение величиной $\Delta\omega$ во время действия импульса теперь не может быть сделано, так как условие (5) при этом не выполняется. Решение для компоненты $v(t, \Delta\omega)$ вектора

намагниченности согласно ³³ имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\gamma H_1 \omega_0}{2} \left[(1 - \cos \beta_2 t_2) \frac{\sin \beta_1 t_1}{\beta_1} + \Delta \omega^2 \frac{\sin \beta_1 t_1 \cos \beta_2 t_2 - 1}{\beta_2} \right] \times \\ \times \cos \Delta \omega (t - 2\tau - t_2 + t_1) - \frac{\gamma H_1 \Delta \omega \omega_0}{2} \left[(1 - \cos \beta_2 t_2) \frac{\cos \beta_1 t_1 - 1}{\beta_1^2} + \right. \\ \left. + \Delta \omega^2 \frac{\cos \beta_1 t_1 - 1}{\beta_1^2} \cdot \frac{\cos \beta_2 t_2 - 1}{\beta_2^2} \right] \sin \Delta \omega (t - 2\tau - t_2 + t_1). \quad (60) \end{aligned}$$

В этом выражении опущены члены, зависящие от времени релаксации, и введены обозначения

$$\beta_1^2 = \gamma^2 H_1^2 + \Delta \omega^2, \quad \beta_2^2 = \gamma^2 H_2^2 + \Delta \omega^2. \quad (61)$$

Величины временных интервалов τ , t_1 , t_2 представлены на рис. 14. При условии

$$\gamma H_2 \gg \Delta \omega \gg \gamma H_1 \quad (62)$$

имеет место

$$\beta_1^2 \rightarrow \Delta \omega^2, \quad \beta_2^2 \rightarrow \gamma^2 H_2^2 \quad (63)$$

и выражение (60) значительно упрощается

$$\frac{\gamma H_1 \omega_0}{2} (1 - \cos \gamma H_2 t_2) \left[\frac{\sin \Delta \omega (t - 2\tau - t_2)}{\Delta \omega} - \frac{\sin \Delta \omega (t - 2\tau - t_2 + t_1)}{\Delta \omega} \right]. \quad (64)$$

Для того чтобы получить форму сигналов эхо, необходимо, как это было сделано выше, просуммировать (64) по всем значениям $\Delta \omega$ неодно-

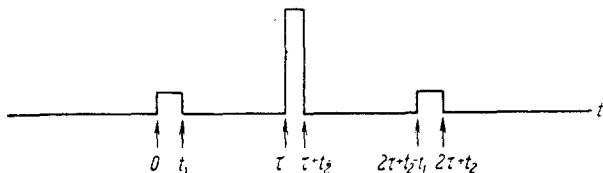


Рис. 14. Воспроизведение слабого одиночного импульса с задержкой методом спиновых эх.

родности поля. Ввиду того, что в данном случае величина неоднородности поля для большей части образца достаточно велика (условие (62)), можно считать, что величина $\Delta \omega$ распределена в образце равномерно по всем частотам от $-\Delta \omega_{\max}$ до $+\Delta \omega_{\max}$. В результате интегрирования (64) в пределах от $-\Delta \omega_{\max}$ до $+\Delta \omega_{\max}$ получим величину, пропорциональную

$$si [\Delta \omega_{\max} (t - 2\tau - t_2)] - si [\Delta \omega_{\max} (t - 2\tau - t_2 + t_1)], \quad (65)$$

где $si(x) = \int_0^x \frac{\sin \eta}{\eta} d\eta$ — интегральный синус.

Как нетрудно видеть *), выражение (65) представляет собой функцию, определяющую форму сигналов на выходе линейного усилителя (или вообще линейной системы, например 4-полюсника), имеющего частотную характеристику с равномерным пропусканием частот от 0 до $\frac{\Delta \omega_{\max}}{2\pi}$, и фазовую со сдвигом фаз $-2\tau\omega$, на вход которого подан пря-

*.) См., например, ³⁶.

моугольный импульс длительностью t_1 , начинающийся в момент $t = t_2$. Таким образом, можно провести аналогию между системой ядерных магнитных моментов, находящейся в неоднородном поле, и линейным 4-полюсником, составленным из индуктивностей, емкостей и сопротивлений. Функцию распределения неоднородности поля можно рассматривать как своеобразную частотную характеристику 4-полюсника, а временной интервал 2τ — как величину, характеризующую сдвиг фазы (пропорциональный частоте). Следует отметить, что представление функции распределения прямоугольной функцией с равномерным распределением частот в интервале от $-\Delta\omega_{\max}$ до $+\Delta\omega_{\max}$ является идеализацией, так же как и в случаях представления частотной характеристики 4-полюсника прямоугольной функцией³⁵. Однако можно сказать, что фазовая характеристика системы ядерных магнитных моментов отличается от фазовой характеристики 4-полюсника тем, что является идеальной, так как ни один реальный 4-полюсник не обеспечивает точной пропорциональности сдвига фазы частоте.

На основании сказанного можно прийти к выводу, что сигнал спиновых эхо может воспроизвести первоначальный импульс с такой же точностью, как линейная система (4-полюсник), обладающая эквивалентными характеристиками. Сдвиг фазы в 4-полюснике соответствует времени задержки сигналов эхо.

Как следует из (65), фронт импульсов на выходе «4-полюсника» характеризуются величиной $\frac{1}{\Delta\omega_{\max}}$. Чем больше $\Delta\omega_{\max}$, тем круче фронт воспроизведенного импульса. Поэтому для хорошего воспроизведения импульса отношение длительности импульса к крутизне фронта должно быть достаточно велико. Таким образом, имеем

$$\Delta\omega t_1 \gg 1. \quad (66)$$

Из сказанного выше следует, что для хорошего воспроизведения формы импульса, подаваемого на систему ядерных магнитных моментов, необходимо выполнение условий (62), (66) и условия, налагаемого на амплитуду, и длительность второго импульса для того, чтобы он повернул «веер» на 180°

$$\gamma H_2 t_2 = \pi. \quad (67)$$

Как показано в³³, эти же условия обеспечивают воспроизведение не только одиночных импульсов, но и серии импульсов. Для этого поступают следующим образом: на образец подается серия слабых импульсов различной амплитуды и длительности. Затем подается сильный импульс, поворачивающий систему на 180° . После этого слабые импульсы воспроизводятся в обратном порядке, как показано на рис. 15.

Для воспроизведения импульсов в прямом порядке³⁴ предложен другой метод. Как указано выше, сигнал «возбужденного эхо» наблюдается по истечении временного интервала τ после третьего импульса и как бы воспроизводит второй импульс. В соответствии со сказанным метод, предложенный в работе³⁴, требует приложения двух радиочастотных импульсов, поворачивающих систему ядерных магнитных

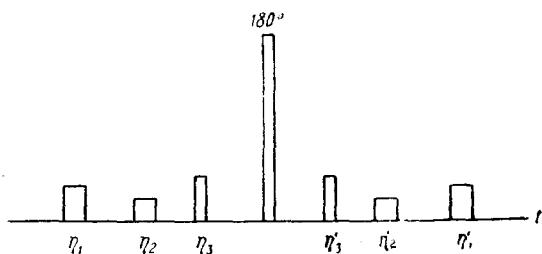


Рис. 15. Воспроизведение группы слабых импульсов в обратном порядке.

моментов на 90° . Между этими импульсами располагаются слабые импульсы, воспроизведимые сигналами эха. Метод иллюстрируется рис. 16,

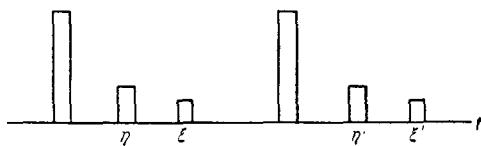


Рис. 16. Воспроизведение группы слабых импульсов в прямом порядке.

из которого видно, что сигналы η' и ξ' являются сигналами возбужденных эхо, запаздывание которых определяется промежутками между первым 90° -ным импульсом и воспроизведенными импульсами η и ξ .

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. E. L. Hahn, Phys. Rev. **77**, 746 (1950).
2. E. L. Hahn, Phys. Rev. **80**, 580 (1950).
3. H. Y. Carr, E. M. Purcell, Phys. Rev. **94**, 630 (1954).
4. T. Chose, S. K. Ghosh, D. K. Roy, Indian J. Phys. **31**, 265 (1957).
5. G. J. B. Crawford, Phys. Rev. **99**, 600 (1955).
6. E. T. Jaynes, Phys. Rev. **98**, 1099 (1955).
7. A. L. Bloom, Phys. Rev. **98**, 1105 (1955).
8. D. F. Holcomb, R. E. Norberg, Phys. Rev. **98**, 1074 (1955).
9. B. Herzog, E. L. Hahn, Phys. Rev. **103**, 148 (1956).
10. M. Bloom, E. L. Hahn, B. Herzog, Phys. Rev. **97**, 1699 (1955).
11. Н. М. Померанцев, УФН **55**, 3, 1955.
12. F. Bloch, A. Siegert, Phys. Rev. **57**, 521 (1940).
13. L. Mallings, Electronics **27**, 134 (1954).
14. I. Y. Lowe, R. E. Norberg, Phys. Rev. **107**, 46 (1957).
15. О. Ветров, Дипломная работа, МИФИ, 1957.
16. T. P. Das, A. K. Saha, Phys. Rev. **93**, 749 (1954).
17. T. P. Das, D. K. Roy, Phys. Rev. **98**, 525 (1955).
18. T. P. Das, A. K. Saha, D. K. Roy, Proc. Roy. Soc. A **227**, 407 (1955).
19. T. P. Das, A. K. Saha, Phys. Rev. **98**, 516 (1955).
20. G. Laukien, Zeits. f. Naturforsch **11a**, 266 (1956).
21. G. Krieger, G. Laukien, Zeits. f. Phys. **145**, 456 (1956).
22. H. C. Torrey, Phys. Rev. **104**, 563 (1956).
23. H. Pfeiffer, Ann. Phys. **17**, 23 (1955).
24. B. M. Banerjee, S. K. Ghosh, A. K. Saha, Indian J. Phys. **31**, 211 (1957).
25. G. Laukien, J. Schlueter, Zeits. f. Phys. **146**, 113 (1956).
26. N. Bloembergen, Nuclear Magnetic Relaxation, Leiden, 1948.
27. N. Bloembergen, J. Chem. Phys. **27**, 572 (1957).
28. M. Bloom, Physica **23**, 237, 378, 707 (1957).
29. E. L. Hahn, D. E. Maxwell, Phys. Rev. **88**, 1070 (1952).
30. N. F. Ramsey, E. M. Purcell, Phys. Rev. **85**, 143 (1952).
31. G. J. B. Crawford, J. S. Forster, Canad. J. Phys. **34**, 653 (1956).
32. J. T. Arnold, Phys. Rev. **102**, 136 (1956).
33. S. Fernbach, W. G. Proctor, Journ. Appl. Phys. **26**, 170 (1956).
34. A. G. Anderson и др., Journ. Appl. Phys. **26**, 1324 (1955).
35. М. И. Конторович, Операционное исчисление и нестационарные процессы в электрических цепях, М.-Л., 1949.
36. С. Гольдман, Гармонический анализ, модуляция и шумы, ИЛ, 1951.