

ОСОБЕННОСТИ ИЗУЧЕНИЯ ПАРАМАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ СПИНОВ МЕТОДОМ КАРРА–ПАРСЕЛЛА–МЕЙБУМА–ГИЛЛА, СВЯЗАННЫЕ С НАЛОЖЕНИЕМ СИГНАЛОВ ЭХА

© 2021 г. Р. Б. Зарипов^{1*}, И. Т. Хайрутдинов¹, К. М. Салихов¹

¹Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр “Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

*E-mail: zaripovruslan@gmail.com

Поступила в редакцию 04.06.2020;

после доработки 10.07.2020;

принята в печать 20.07.2020

Многоимпульсный протокол Карра–Парселла–Мейбума–Гилла (КПМГ) активно применяется в магнитном резонансе для изучения процессов декогеренции. Однако нередко в спектроскопии электронного парамагнитного резонанса его применение связано с проявлениями нежелательных вкладов от других сигналов. В работе в явном виде получены выражения для наблюдаемых сигналов эха в протоколе КПМГ с учетом наложения других сигналов в момент наблюдения. Экспериментально продемонстрировано разделение вкладов разных сигналов путем модификации протокола КПМГ.

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс, релаксация, электронное спиновое эхо, протокол КПМГ, стимулированное эхо, первичное эхо, рефокусируемое эхо.

DOI: 10.31857/S0207401X21060170

ВВЕДЕНИЕ

Импульсная спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) позволяет “избавиться” от эффектов неоднородного уширения спектров и дает возможность применять прямые методы измерения времен парамагнитной релаксации, коэффициента диффузии молекул, а также изучить весьма слабые спин-спиновые взаимодействия и т.д. [1–5]. Например, сигнал первичного электронного спинового эха (ПЭ) формируется двумя импульсами, разделенными интервалом времени τ , и наблюдается в момент времени 2τ . Уменьшение сигнала ПЭ с увеличением τ характеризует необратимую расфазировку прецессии спинов, т.е. декогеренцию спинов, и позволяет определять характерное время T_2 декогеренции спинов.

Последовательность из трех импульсов в моменты времени 0, τ , $T + \tau$ может сформировать несколько сигналов спинового эха. Например, в моменты времени 2τ и $2T$ могут сформироваться сигналы ПЭ и так называемого рефокусируемого первичного эха (РПЭ) соответственно. В момент времени $T + 2\tau$ формируется так называемый сигнал стимулированного эха (СЭ). С ростом T сигнал СЭ уменьшается в результате спин-решеточной

релаксации с характерным временем T_1 [3]. Если $T = 2\tau$, то в момент времени 4τ РПЭ и СЭ могут проявляться одновременно в зависимости от характера возбуждения спинов микроволновыми импульсами. В эксперименте при $T = 2\tau$ измеряется сумма вкладов, которые имеют разные кинетики спада. Действительно, если парамагнитная релаксация описывается уравнениями Блоха [2], то в рассматриваемом случае наложения двух сигналов эха наблюдаемый в эксперименте сигнал имеет вид

$$J(4\tau) = J(0)[p_1 \exp(-2\tau/T_2) \times \exp(-2\tau/T_1) + p_2 \exp(-4\tau/T_2)]. \quad (1)$$

Здесь коэффициенты p_1 и p_2 зависят от характера возбуждения спинов импульсами и задают вклад сигналов СЭ и РПЭ соответственно.

Различают неселективные и селективные импульсы. Неселективное возбуждение означает, что в момент действия импульсов в спин-гамильтониане во вращающейся системе координат можно учитывать только взаимодействие спинов с переменным магнитным полем и пренебречь всеми другими взаимодействиями. В результате неселективный импульс вращает все спины системы,

независимо от их резонансной частоты, на один и тот же угол. Например, в многоимпульсной последовательности Карра–Парселла–Мейбума–Гилла (КПМГ) $(\pi/2)_x\{-t - (\pi)_y - t - \text{эхо}\}_n$ в идеале предполагается, что все спины поворачиваются вокруг осей x и y на угол $\varphi_0 = \pi/2$ и $\varphi = \pi$ соответственно. При этих углах поворота спинов в КПМГ-эксперименте не происходит наложения сигналов эха и наблюдается только последовательность сигналов РПЭ. Но если углы неселективного возбуждения произвольные, причем $\varphi_0 \neq \pi/2$ и $\varphi \neq \pi$, то произойдет наложение сигналов эха (1).

Импульс можно считать неселективным, если выполняются условия

$$\omega_1 \gg \Delta\Omega, \quad \Delta\Omega t_{\text{имп}} \ll 1. \quad (2)$$

Здесь $\Delta\Omega$ задает неоднородное уширение спектра резонансных частот, ω_1 – частота Раби переменного магнитного поля и $t_{\text{имп}}$ – продолжительность импульса.

В спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) нередко технически можно выполнить условия (2) и реализовать неселективное возбуждение спинов импульсами. В ЭПР-спектроскопии возбуждение спинов микроволновыми импульсами, как правило, является селективным по частоте [6]. В результате в многоимпульсной ЭПР-спектроскопии, как правило, следует ожидать проявления наложения разных сигналов эха.

В ряде работ [7–10] был проведен теоретический анализ эффекта наложения сигналов эха в КПМГ-эксперименте в предположении, что парамагнитная релаксация описывается уравнениями Блоха. В приближении неселективного возбуждения спинов импульсами на произвольные углы φ_0 и φ была найдена общая формула для суммарного начального значения амплитуды $J(0)$ сигналов эха (см. уравнение (1)) для произвольного числа импульсов. Ими был также сформулирован оригинальный подход для расчета сигналов эха и их наложения в КПМГ-эксперименте с учетом релаксации в соответствии с уравнениями Блоха.

Наложение сигналов эха создает проблемы для нахождения времен релаксации с помощью КПМГ-протокола. Для решения данной проблемы предлагались разные подходы. Так, например, в работе [6] предлагалось использовать первый, слабый селективный импульс для создания начальной когерентности, а далее рефокусировать эту когерентность серией коротких и мощных импульсов. Однако в данном подходе значительно снижается чувствительность метода электронного спинового эха. Другим подходом может быть использование

модифицированной последовательности КПМГ $(\pi/2)_x - t_1 - (\pi)_y - t_1 - \text{эхо}\{-t_2 - (\pi)_y - t_2 - \text{эхо}\}_{(n-1)}$ в комбинации с фазовым циклированием [11, 12]. В данном подходе благодаря разным межимпульсным интервалам можно отделить по времени моменты появления сигналов ПЭ от других.

В данной работе получены аналитические выражения для различных сигналов эха в последовательности КПМГ. Экспериментально показано разделение сигналов путем применения модифицированного протокола КПМГ.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СИГНАЛОВ СПИНОВОГО ЭХА

Модель для расчетов

Рассмотрим систему спинов $S = 1/2$. Предположим, что имеется распределение резонансных частот, которое может быть вызвано линейным градиентом постоянного магнитного поля или сверхтонким взаимодействием электронного спина с магнитными ядрами. Для произвольно выбранного спина в интервалах времени между импульсами спин-гамильтониан имеет вид $H_0 = \hbar\omega S_z$. Для описания действия циркулярно поляризованного микроволнового импульса с частотой ω_0 удобно перейти во вращающуюся систему координат. Тогда в момент действия импульсов спин-гамильтониан равен

$$H_{x,y} = \hbar(\omega - \omega_0)S_z + \hbar\omega_1 S_{x,y}, \quad (3)$$

где ω_1 – частота Раби микроволнового поля. В этой же системе координат в промежутках между импульсами спин-гамильтониан принимает вид

$$H_0 = \hbar(\omega - \omega_0)S_z. \quad (4)$$

Для того чтобы в явной форме получить выражения для наблюдаемых в эксперименте величин в условиях наложения разных сигналов эха, предположим, что парамагнитная релаксация спинов описывается кинетическими уравнениями Блоха, в которых декогеренция спинов характеризуется временем T_2 .

Продолжительности импульсов считаем достаточно короткими, и поэтому в периоды включения микроволновых импульсов можно не учитывать парамагнитную релаксацию. Для такой модели сигналы эха можно легко рассчитать, последовательно решая уравнения Блоха для намагниченности изохроматических спинов и суммируя вклады всех изохроматов [3, 4].

Явные формулы в случае наложения разных сигналов эха*Неселективные импульсы*

В приближении неселективных импульсов в КПМГ-эксперименте предположим, что все спины поворачиваются на углы φ_0 (первый импульс) и φ (все последующие импульсы, $n = 1, 2, \dots$). Нами в явной форме были получены аналитические выражения для сумм амплитуд всех сигналов эха, которые ожидаются в моменты времени $2n\tau$.

Ниже приведены результаты для $n = 1-4$:

$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{2} \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \sin^2 \frac{\varphi}{2} \sin \varphi_0 \quad \text{при } n = 1, \\
 & -\frac{1}{2} \exp\left(-\frac{4\tau}{T_2}\right) \sin^4 \frac{\varphi}{2} \sin \varphi_0 - \frac{1}{4} \exp\left(-\frac{2\tau}{T_1} - \frac{2\tau}{T_2}\right) \times \\
 & \quad \times \sin^2 \varphi \sin \varphi_0 \quad \text{при } n = 2, \\
 & -\frac{1}{2} \exp\left(-\frac{6\tau}{T_2}\right) \cos^4 \frac{\varphi}{2} \sin^2 \frac{\varphi}{2} \sin \varphi_0 - \\
 & -\frac{1}{2} \exp\left(-\frac{6\tau}{T_2}\right) \sin^6 \frac{\varphi}{2} \sin \varphi_0 - \frac{1}{4} \exp\left(-\frac{4\tau}{T_1} - \frac{2\tau}{T_2}\right) \times \\
 & \quad \times \cos^2 \frac{\varphi}{2} \sin^2 \varphi \sin \varphi_0 - \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{2\tau}{T_1} - \frac{4\tau}{T_2}\right) \times \quad (5) \\
 & \quad \times \sin^2 \frac{\varphi}{2} \sin^2 \varphi \sin \varphi_0 + \frac{1}{4} \exp\left(-\frac{4\tau}{T_1} - \frac{2\tau}{T_2}\right) \times \\
 & \quad \times \sin^2 \frac{\varphi}{2} \sin^2 \varphi \sin \varphi_0 \quad \text{при } n = 3, \\
 & -\exp\left(-\frac{8\tau}{T_2}\right) \cos^4 \frac{\varphi}{2} \sin^4 \frac{\varphi}{2} \sin \varphi_0 - \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{8\tau}{T_2}\right) \times \\
 & \quad \times \sin^8 \frac{\varphi}{2} \sin \varphi_0 - \frac{1}{4} \exp\left(-\frac{2\tau}{T_1} - \frac{6\tau}{T_2}\right) \cos^4 \frac{\varphi}{2} \sin^2 \varphi \times \\
 & \quad \times \sin \varphi_0 - \frac{1}{4} \exp\left(-\frac{6\tau}{T_1} - \frac{2\tau}{T_2}\right) \cos^4 \frac{\varphi}{2} \sin^2 \varphi \sin \varphi_0 + \\
 & \quad + \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{2\tau}{T_1} - \frac{6\tau}{T_2}\right) \cos^2 \frac{\varphi}{2} \sin^2 \frac{\varphi}{2} \sin^2 \varphi \sin \varphi_0 - \\
 & \quad - \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{4\tau}{T_1} - \frac{4\tau}{T_2}\right) \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi \sin^2 \varphi \sin \varphi_0 + \\
 & \quad + \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{6\tau}{T_1} - \frac{2\tau}{T_2}\right) \cos^2 \frac{\varphi}{2} \sin^2 \frac{\varphi}{2} \sin^2 \varphi \sin \varphi_0 - \\
 & \quad - \frac{3}{4} \exp\left(-\frac{2\tau}{T_1} - \frac{6\tau}{T_2}\right) \sin^4 \frac{\varphi}{2} \sin^2 \varphi \sin \varphi_0 + \\
 & \quad + \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{4\tau}{T_1} - \frac{4\tau}{T_2}\right) \sin^4 \frac{\varphi}{2} \sin^2 \varphi \sin \varphi_0 - \\
 & \quad - \frac{1}{4} \exp\left(-\frac{6\tau}{T_1} - \frac{2\tau}{T_2}\right) \sin^4 \frac{\varphi}{2} \sin^2 \varphi \sin \varphi_0 - \\
 & \quad - \frac{1}{8} \exp\left(-\frac{4\tau}{T_1} - \frac{4\tau}{T_2}\right) \sin^4 \varphi \sin \varphi_0 \quad \text{при } n = 4.
 \end{aligned}$$

Из уравнений (5) видно, что в каждый момент наблюдения эха $2n\tau$ (n – номер эха) при произвольном значении угла поворота φ спинов импульсами появляется несколько сигналов эха от разных сочетаний импульсов. Причем у каждого сигнала своя зависимость спада от времени. Появление одновременно разных сигналов эха объясняется следующим образом. Каждый импульс поворачивает спины на угол φ с вероятностью $\sin^2(\varphi/2)$ и не меняет их состояния с вероятностью $\cos^2(\varphi/2)$. Поэтому любой конкретно выбранной последовательности импульсов соответствует определенный набор возможных “исходов” действия каждого импульса последовательности. И, соответственно, в момент наблюдения одновременно могут появиться сигналы эха, отвечающие разным наборам “исходов” действия каждого импульса последовательности.

Ситуация сильно упрощается, если в эксперименте удастся реализовать “идеальный” угол поворота спина $\varphi \approx \pi$. В этом случае $\sin^2(\varphi/2) \approx 1$ и будут наблюдаться только сигналы РПЭ, которые описываются выражениями

$$J(2n\tau) = J(0) \exp(-2n\tau/T_2) \sin^{2n}(\varphi/2) \sin(\varphi_0), \quad (6)$$

$$n = 1, 2, 3 \dots$$

В случае $n = 1$ выражение (6) описывает спад сигнала ПЭ. Спад сигналов РПЭ вызван фазовой релаксацией. При выводе приведенных выше выражений предполагалось, что фазовая релаксация спинов может быть описана уравнениями Блоха, и поэтому в (6) спад сигналов эха задается экспоненциальной функцией с временем фазовой релаксации T_2 . Нередко, особенно в твердых телах, кинетика спада сигналов спинового эха за счет релаксации поперечных компонент намагниченности (фазовой релаксации) описывается более сложной функцией (см., например, [3]). Наряду с сигналами РПЭ наблюдаются также и другие сигналы, например сигналы СЭ [3]. В спад сигналов СЭ вносит вклад и релаксация продольной компоненты намагниченности спинов (спин-решеточная релаксация с характерным временем релаксации T_1).

Для иллюстрации рассмотрим детальнее случай $n = 3$. В этом случае возникает дополнительно сигнал ПЭ, созданный только вторым из повторяющихся импульсов в КПМГ-протоколе при условии, что первый и третий из повторяющихся импульсов не возбуждают спин. Вероятности возбуждения и невозбуждения спина импульсом равны $\sin^2(\varphi/2)$ и $\cos^2(\varphi/2)$ соответственно. Поэтому в момент времени 6τ формируется сигнал ПЭ, амплитуда которого отличается от амплитуды

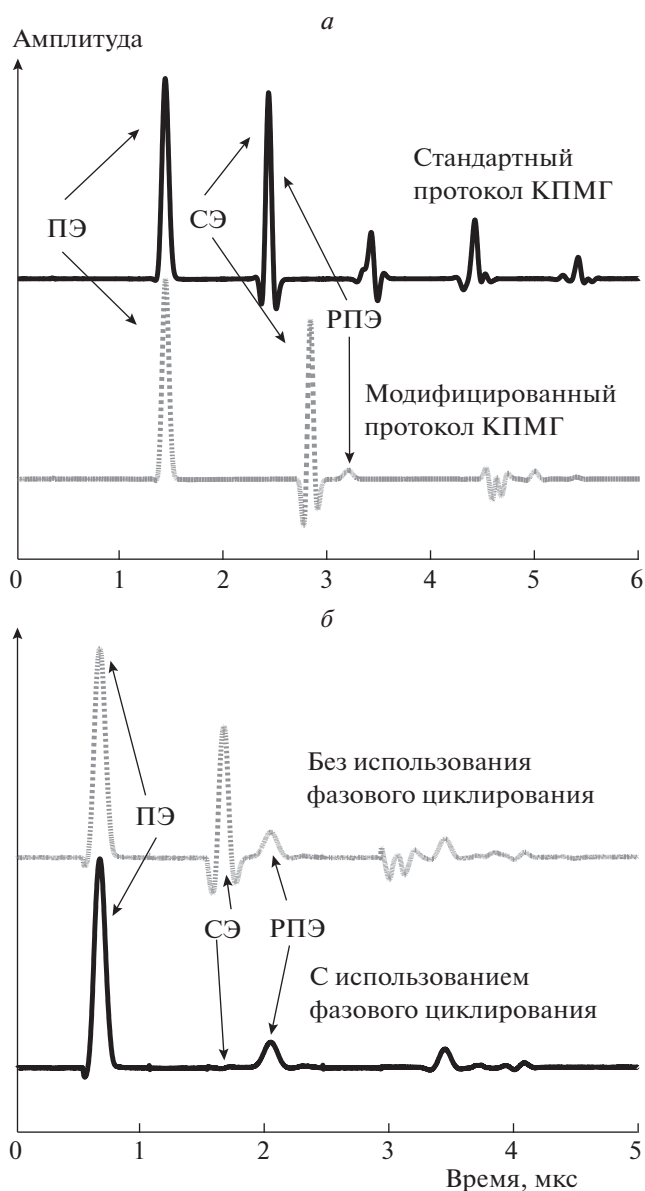


Рис. 1. *a* – Сравнение результатов действия стандартного и модифицированного протоколов КПМГ с $t = t_1 = 500$ нс, $t_2 = 900$ нс, $t(\pi/2) = 16$ нс, $t(\pi) = 32$ нс; *b* – последствия использования фазового циклирования на примере модифицированного протокола КПМГ с $t_1 = 300$ нс, $t_2 = 1000$ нс, $t(\pi/2) = t(\pi) = 76$ нс, $V_1(\pi/2) < V_1(\pi)$.

ды сигнала ПЭ в момент 2τ множителем, равным вероятности того, что второй и третий импульсы не возбуждают спины:

$$J(6\tau) = -1/2 \exp(-6\tau/T_2) \cos^4(\varphi/2) \sin^2(\varphi/2) \sin \varphi_0.$$

Именно этот сигнал символизирует собой первое слагаемое в выражениях (5) для случая $n = 3$. Аналогичным образом каждое слагаемое в уравнениях (5) можно отнести к определенным реализациям возбуждения спинов импульсами.

В противоположном случае малых углов поворота ($\varphi \approx 0$) преобладают слагаемые вида

$$J(2n\tau) = J(0) \exp\{-2(n-1)\tau/T_1\} - 2\tau/T_2 \cos^{2n-4}(\varphi/2) \sin^2(\varphi) \sin(\varphi_0), \quad n = 2, 3, 4, \dots, \quad (7)$$

которые по своей природе являются сигналами СЭ, образованными от первого, второго и $(n+1)$ -го импульса.

Таким образом, в общем случае в КПМГ-эксперименте наблюдаемый сигнал представляет собой сумму слагаемых, каждое из которых спадает

с ростом интервалов между импульсами со своей характерной скоростью. Если парамагнитная релаксация описывается уравнениями Блоха, то эти скорости даются комбинацией скоростей $1/T_1$ и $1/T_2$. Чем меньше угол вращения φ , тем больше вклад спин-решеточной релаксации в спад наблюдаемого сигнала (ср. (6) и (7)).

Селективные импульсы

Результаты расчетов для неселективного возбуждения можно обобщить на случай селективного возбуждения спинов [10]. Для изохроматических спинов с резонансной частотой ω вклады в сигналы эха задаются выражениями (5). В случае неселективного возбуждения спинов углы φ_0 и φ не зависят от ω и равны $\varphi_0 = \omega_1 t_{p1}$, $\varphi = \omega_1 t_{p2}$, где t_{p1} и t_{p2} – продолжительности импульсов. При селективном возбуждении угол вращения спина с частотой ω равен

$$\varphi(\Delta\omega) = \arccos \left[\frac{\omega_1^2}{\omega_e^2} \cos(\omega_e t_p) + \frac{\Delta\omega^2}{\omega_e^2} \right], \quad (8)$$

где $\omega_e = (\omega_1^2 + \Delta\omega^2)^{1/2}$, $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ – разность частот выделенных изохроматических спинов и несущей частоты микроволнового импульса. Для расчета интенсивности сигналов в реальной ситуации нужно подставить в выражения (5) углы селективного поворота спинов (8) и усреднить полученные выражения по распределению частот спинов ω .

ВОЗМОЖНОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ ВКЛАДОВ РАЗНЫХ СИГНАЛОВ ЭХА ПУТЕМ МОДИФИКАЦИИ ПРОТОКОЛА КПМГ

Для решения данной проблемы можно модифицировать протокол КПМГ в комбинации с фазовым циклированием [11, 12]. В данном подходе благодаря разным межимпульсным интервалам можно разделить сигналы ПЭ и другие сигналы.

Вверху рис. 1а показан результат применения стандартного протокола КПМГ $(\pi/2)_x - t - (\pi)_y - t - \text{эхо}\{-t - (\pi)_y - t - \text{эхо}\}_{(n-1)}$, а внизу – модифицированного протокола КПМГ $(\pi/2)_x - t_1 - (\pi)_y - t_1 - \text{эхо}\{-t_2 - (\pi)_y - t_2 - \text{эхо}\}_{(n-1)}$. Все измерения проводились на тестовом образце угля, поставляемого в комплекте с коммерческим спектрометром Elexsys E580 (Bruker) при комнатной температуре в Q-диапазоне частот. Спектрометр оборудован резонатором EN5107D2.

В стандартном протоколе КПМГ в момент времени 2.5 мкс наблюдается сумма сигналов СЭ и РПЭ. В модифицированном варианте эти два

сигнала раздвигаются (см., например, временной интервал 2.5–3.5 мкс на нижней кривой рис. 1а). Отметим, что в данной ситуации в стандартном протоколе КПМГ вклад сигнала СЭ гораздо больше, чем вклад сигнала РПЭ. Таким образом, использование неодинаковых межимпульсных интервалов между формированием сигнала ПЭ и его рефокусировками позволяет разделить сигналы СЭ и РПЭ. Применение модифицированного протокола КПМГ показывает, насколько быстро изменяется амплитуда сигнала ПЭ после рефокусировки. Если этого не учесть в стандартном протоколе КПМГ, то можно неправильно описать кинетику спада сигналов ПЭ и его рефокусировок.

В импульсной ЭПР-спектроскопии для подавления нежелательных вкладов в наблюдаемый сигнал часто применяют фазовое циклирование [5, 13, 14]. На рис. 1б на примере модифицированного протокола КПМГ показан один из вариантов использования фазового циклирования. В данном случае суть циклирования заключается в применении импульсной последовательности с разными фазами второго импульса: в первом проходе с фазой +у (верхняя кривая на рис. 1б), во втором проходе с фазой –у, а затем полученные результаты складываются (нижняя кривая на рис. 1б). Данное фазовое циклирование позволяет убирать все сигналы СЭ и накапливать сигналы РПЭ, однако не затрагивает другие сигналы эха (см., например, интервал 3–4 мкс на рис. 1б). В принципе, фазовое циклирование можно применить и в стандартном протоколе КПМГ. Однако с большим числом импульсов количество вкладов в момент формирования сигнала РПЭ растет, и расчет фазового циклирования, устраняющий все сигналы эха кроме РПЭ, является проблематичным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Протокол КПМГ находит широкое применение для изучения диффузии молекул. Но в реальных экспериментах, и особенно в импульсной ЭПР-спектроскопии, происходит наложение разных сигналов эха в наблюдаемый момент времени. Эта проблема остается к настоящему времени малоизученной. Надеемся, что данная работа привлечет большее внимание исследователей к этой проблеме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hahn E.L. // Phys. Rev. 1950. V. 80. P. 580.
2. Bloch F. // Phys. Rev. 1946. V. 70. P. 460.
3. Салихов К.М., Семенов А.Г., Цветков Ю.Д. Электронное спиновое эхо и его применение. Новосибирск: Наука, 1976.

4. *Abragam A.* The Principles of Nuclear Magnetism. Oxford: Clarendon Press, 1961.
5. *Schweiger A., Jeschke G.* Principles of pulse electron paramagnetic resonance. N.Y.: Oxford University Press, 2006.
6. *Kurshev V.V., Raitsimring A.M.* // J. Magn. Reson. 1990. V. 88. P. 126.
7. *Song Y.-Q.* // J. Magn. Reson. 2002. V. 157. P. 82.
8. *Lukzen N.N., Savelov A.A.* // J. Magn. Reson. 2007. V. 185. P. 71.
9. *Lukzen N.N., Petrova M.V., Koptuyug I.V. et al.* // J. Magn. Reson. 2009. V. 196. P. 164.
10. *Lukzen N.N., Petrova M.V., Doktorov A.B.* // J. Magn. Reson. 2011. V. 212. P. 330.
11. *Zaripov R., Vavilova E., Khairuzhdinov I. et al.* // Beilstein J. Nanotechnol. 2017. V. 8. P. 943.
12. *Mitrikas G., Prokopiou G.* // J. Magn. Reson. 2015. V. 254. P. 75.
13. *Stoll S., Kasumaj B.* // Appl. Magn. Reson. 2008. V. 35. P. 15.
14. *Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А.* ЯМР в одном и двух измерениях. М.: Мир, 1990.