УДК 539.143.43:539.199

РАСЧЕТ И АНАЛИЗ СИГНАЛА СОЛИД-ЭХА В ТРЕХСПИНОВОЙ СИСТЕМЕ[1]

Голубева И.Ю.[1], Карнаух Г.Е., Кулагина Т.П.[2]

[1]Московский государственный университет, Москва,

[2]Институт проблем химической физики РАН,

142432, Черноголовка, проспект Семенова, 1,

e-mai:tan@icp.ac.ru

В работе проведен аналитический расчет сигнала солид-эха от изолированной группы трех спинов ½ с произвольными константами диполь-дипольного взаимодействия. В основе расчёта лежит алгебра пары спинов ½ теоремы о приведении.

ВВЕДЕНИЕ

Обычно трехспиновые группы рассматриваются в модели эквивалентных ядер, расположенных в вершинах равностороннего треугольника. Однако, представляет интерес исследование трехспиновой группы с различными константами диполь-дипольного взаимодействия (ДДВ). Ранее были проведены расчеты, получены собственные числа и собственные векторы гамильтониана взаимодействия, вычислены частоты и вероятности переходов между энергетическими уровнями для сигнала спада свободной индукции (ССИ) [1, 2]. В работе [2] предложен оригинальный метод расчета ССИ и формы линии в трехспиновой системе с различными константами ДДВ с учетом симметрии переворота всех спинов системы относительно оси начальной поперечной поляризации. В данной работе этот метод,

---

[1] Работа выполнена государственного задания ФАНО, №0089-2014-0021

основанный на теореме о приведении [3], применен для аналитического расчета сигнала солид-эха.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Теорема о приведении

Пространство всех спиновых состояний R разбивается (приводится) на два подпространства состояний, чётных R_e и нечётных R_o относительно π-импульса ($R = R_e \oplus R_o$).

Матрица произвольного оператора $\hat{A}$ имеет вид: $\begin{pmatrix} \hat{A}_{11} & \hat{A}_{12} \\ \hat{A}_{21} & \hat{A}_{22} \end{pmatrix}$.

Тогда, при перевороте вокруг оси x, получим: $\hat{I}^{-1}\hat{A}\hat{I} = \begin{pmatrix} \hat{A}_{11} & -\hat{A}_{12} \\ -\hat{A}_{21} & \hat{A}_{22} \end{pmatrix}$, где $\hat{I} = e^{i\pi(\hat{S}_x - \frac{n}{2})}$.

Следовательно, если оператор A не изменяется при перевороте, то он приводится к виду: $\hat{I}^{-1}\hat{A}\hat{I} = \hat{A} \iff \hat{A} = \begin{pmatrix} \hat{A}_{11} & 0 \\ 0 & \hat{A}_{22} \end{pmatrix}$, а если оператор A меняет знак, он имеет вид: $\hat{I}^{-1}\hat{A}\hat{I} = -\hat{A} \iff \hat{A} = \begin{pmatrix} 0 & \hat{A}_{12} \\ \hat{A}_{21} & 0 \end{pmatrix}$. Что и требовалось доказать.

Для системы двух спинов ½ с помощью данной теоремы было доказано [3], что гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия

$$\hat{H}_d^z = \frac{3}{4} b_{12} \hat{\Pi}_{12}^x - \frac{1}{2} \hat{H}_d^x \qquad (1)$$

$$\hat{\Pi}_{12}^x = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \hat{\mathrm{T}}_{12}^x = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad (2)$$

в подпространстве, на котором действует пропагатор, можно упростить, сделав замены:

$$\hat{S}_{12}^{x\prime} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \hat{\Pi}_{12}^x = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \hat{\mathrm{T}}_{12}^x = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \qquad (3)$$

Теорема применима для решения всех задач с начальной поляризацией и импульсами, направленными вдоль этой оси и позволяет существенно упрощать расчеты для любой многоспиновой системы.

Солид-эхо для пары спинов ½

Тогда оператора эволюции записывается следующим образом:

$$e^{-i\hat{H}_d^z t}\hat{S}_{12}^x\, e^{i\hat{H}_d^z t} = cos\frac{3}{2}b_{12}t\hat{S}_{12}^x + sin\frac{3}{2}b_{12}t\hat{\mathrm{T}}_{12}^x \qquad (4)$$

и наблюдаемый сигнал ССИ равен

$$G(t) = cos\frac{3}{2}b_{12}t \qquad (5)$$

гдеb_{12} – константа диполь-дипольного взаимодействия.

Спиновое эхо после второго импульса:

$$A(t,t_1) = \cos(\frac{3}{2}b_{12}(t_1 - t)) \qquad (6)$$

Солид-эхо для трёх спинов ½

Аналогично алгебре пары спинов ½ [3] записывается базис пространства трёх спинов ½. С помощью него определяются операторы проекции моментов для каждого спина. Тогда в данной системе гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия определяется формулой:

$$\hat{H}_d^z = b_{12}\left(2\hat{S}_1^z\hat{S}_2^z - \hat{S}_1^x\hat{S}_2^x - \hat{S}_1^y\hat{S}_2^y\right) + b_{23}\left(2\hat{S}_2^z\hat{S}_3^z - \hat{S}_2^x\hat{S}_3^x - \hat{S}_2^y\hat{S}_3^y\right) \qquad (7)$$
$$+b_{31}(2\hat{S}_3^z\hat{S}_1^z - \hat{S}_3^x\hat{S}_1^x - \hat{S}_3^y\hat{S}_1^y)$$

Теорема о приведении в сочетании с двумя симметриями, одна из которых связана с переворотом всех спинов вокруг оси x, а вторая – со спиновым обменом, позволила свести вычисление сигнала СЭ в трехспиновой системе от матрицы 8-го порядка к расчету на матрицах четвертого порядка.

Сигнал солид-эха наблюдается после воздействия на спиновую систему импульсной последовательностью: $-t - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x - t$.

Формула для расчётного сигнала:

$$A(t,\tau) = \frac{Tr\hat{S}^x(t)\hat{S}^x}{Tr(\hat{S}^x)^2} = \frac{Tr\hat{S}^x(t)\hat{S}^x}{6} \qquad (8)$$

где$\hat{S}^x(t) = \hat{U}^{-1}\hat{S}^x\hat{U}$, $\hat{U} = e^{it\hat{H}_d^z}e^{i\frac{\pi}{2}\hat{S}^x}e^{it\hat{H}_d^z}$.

Произведение матриц оператора $\hat{S}^x$ на подпространствах R_s и R_a, соответственно записанные на собственном базисе гамильтониана, на собственные числа в нужном порядке имеют вид:

$$A_{R_s} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3}cos\frac{\beta}{2} & -\sqrt{3}sin\frac{\beta}{2} & 0 \\ \sqrt{3}cos\frac{\beta}{2} & 3cos^2\frac{\beta}{2} - 1 & -\frac{3}{2}sin\beta & 0 \\ -\sqrt{3}sin\frac{\beta}{2} & -\frac{3}{2}sin\beta & 3sin^2\frac{\beta}{2} - 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \cdot (\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4) \quad (9)$$

$$A_{R_a} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 - 3sin^2\frac{\beta}{2} & \frac{3}{2}sin\beta & -\sqrt{3}sin\frac{\beta}{2} \\ 0 & \frac{3}{2}sin\beta & 1 - 3cos^2\frac{\beta}{2} & \sqrt{3}cos\frac{\beta}{2} \\ 0 & -\sqrt{3}sin\frac{\beta}{2} & \sqrt{3}cos\frac{\beta}{2} & 0 \end{pmatrix} \cdot (\lambda_4, \lambda_3, \lambda_2, \lambda_1) \quad (10)$$

где $cos\beta = \frac{\sigma_1}{\sqrt{9\sigma_1^2 - 24\sigma_2}}$.

Матрицы операторов импульса на подпространствахR_{es} и R_{os}имеют вид:

$$A_{R_{es}} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} -1 & \sqrt{3}cos\frac{\beta}{2} & -\sqrt{3}sin\frac{\beta}{2} & 0 \\ \sqrt{3}cos\frac{\beta}{2} & 3cos^2\frac{\beta}{2} - 2 & -\frac{3}{2}sin\beta & 0 \\ -\sqrt{3}sin\frac{\beta}{2} & -\frac{3}{2}sin\beta & 3sin^2\frac{\beta}{2} - 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -2 \end{pmatrix} \quad (11)$$

$$A_{R_{os}} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 - 3sin^2\frac{\beta}{2} & \frac{3}{2}sin\beta & -\sqrt{3}sin\frac{\beta}{2} \\ 0 & \frac{3}{2}sin\beta & 2 - 3cos^2\frac{\beta}{2} & \sqrt{3}cos\frac{\beta}{2} \\ 0 & -\sqrt{3}sin\frac{\beta}{2} & \sqrt{3}cos\frac{\beta}{2} & 1 \end{pmatrix} \quad (12)$$

На подпространствах R_{ea} и R_{oa} образуются, неменяющиеся во времени одинаковые сигналы равные $\frac{1}{4} * \frac{1}{6} = \frac{1}{24}$. Следовательно, вклад в сигнал от этих подпространств равен.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Расчеты проведены для спиновых систем с произвольными значениями констант диполь-дипольного взаимодействия (ДДВ). Получена следующая формула сигнала солид-эха $A_2(\tau)$:

$$A_2(\tau) = \frac{1}{1024}(499 + 60cos2\beta + 81cos4\beta) + \frac{1}{64}cos\omega_{12}2\tau(-1 + 4cos\beta + 3cos2\beta) + \frac{1}{64}cos\omega_{13}2\tau(-1 + 4cos\beta + 3cos2\beta) + \frac{3}{1024}cos\omega_{13}2\tau(-5 - 4cos2\beta + 9cos4\beta) + \frac{3}{16}\left(sin^2\beta\cos(\omega_{12} - \omega_{13})\,\tau + sin^2\beta\left(3cos^2\frac{\beta}{2} - 2\right)\cos(\omega_{12} - \omega_{23})\,\tau + sin^2\beta sin^2\frac{\beta}{2}\cos(\omega_{13} - \omega_{12})\,\tau\right) + \frac{3}{16}\left(-sin^2\beta\cos(\omega_{12} + \omega_{13})\,\tau + 3cos^2\frac{\beta}{2}sin^2\beta\cos(\omega_{12} + \omega_{23})\,\tau + sin^2\beta\left(3sin^2\frac{\beta}{2} - 2\right)\cos(\omega_{12} + \omega_{23})\,\tau\right) + \frac{1}{2}\left(cos^2\frac{\beta}{2}\left(3sin^2\frac{\beta}{2} - 1\right)cos\omega_{12}\tau + \frac{1}{2}sin^2\frac{\beta}{2}\left(3cos^2\frac{\beta}{2} - 1\right)cos\omega_{13}\tau + \frac{3}{8}sin^2\beta\left(2 - \frac{9}{4}sin^2\beta\right)cos\omega_{13}\tau\right) \qquad (13)$$

Аналитические вычисления и анализ полученного сигнала солид-эха позволили определить природу организации компонент этого сигнала.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кулагина Т.П., Карнаух Г. Е., Андрианов С. А.* // Бутлеровские сообщения. 2013. Т.35. №7. С.1-9.
2. *Moskvich Yu.N., Sergeev N.A., Dotsenko G.I.*// Phys. Stat. Solid (a). 1975. C.409-418.
3. *Голубева И.Ю., Карнаух Г.Е., Кулагина Т.П .*// Сб. статей XXII международной научно-практической конференции. М.: «Cognitio». 2017. С.72.