

КИНЕТИКА МАГНИТНЫХ ДИПОЛЕЙ И ЕДИНАЯ ТЕОРИЯ СПЕКТРОВ ЯМР В КОНДЕНСИРОВАННОМ ВЕЩЕСТВЕ

Б. Н. Провоторов*, Т. П. Кулагина†, Г. Е. Карнаух‡,

*Институт химической физики Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 5 июня 1997 г.

Представлен новый подход к анализу движения магнитных диполей во внешних и создаваемых соседними диполями локальных магнитных полях, получены оригинальные общие кинетические уравнения для плотностей диполей. Показано, что частными случаями этих уравнений являются хорошо известные в ЯМР уравнения Блоха, Редфильда и Провоторова. Проведенное сравнение рассчитанных в новой теории спектров ЯМР с полученными ранее экспериментальными данными показало хорошее согласие также и в области, где перечисленные выше уравнения неприменимы.

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в исследованиях молекулярных движений и структуры различных веществ широко применяется метод ЯМР [1–3]. Для получения из спектров ЯМР информации о строении и движениях молекул вещества, как хорошо известно из теории ЯМР [1–3], необходимо сначала вывести из практически неразрешимого уравнения для матрицы плотности $\rho(t)$, описывающей микроскопические движения всех ($N \sim 10^{23}$) молекул образца, вполне доступные для анализа кинетические уравнения для непосредственно наблюдаемых макроскопических плотностей магнитных диполей. Такие кинетические уравнения были получены около 40 лет назад для трех практически наиболее важных случаев, рассмотренных в [1, 4, 5] на основе приближенных решений уравнения для матрицы плотности системы связанных диполь-дипольными взаимодействиями $N \sim 10^{23}$ магнитных диполей μ_i макроскопического вещества. Важно подчеркнуть, что нахождение этих решений в [1, 4, 5] начиналось с установления с помощью простых физических соображений вида главной части матрицы плотности $\rho_0(t)$, определяющей плотность $M(t)$ диполей, и матрицы $\rho_1(t)$,

$$\rho_1(t) = \rho(t) - \rho_0(t) \ll \rho_0(t), \quad (1)$$

характеризующей скорости изменения плотностей диполей и обратной спиновой температуры $\beta_s(t)$. С помощью такого подхода в 50-х годах были выведены [1] кинетические уравнения Блоха для макроскопических плотностей диполей $M(t)$, хорошо описавшие наблюдаемые явления в жидкостях и газах в ЯМР в случае

$$\omega_d \tau_c \ll 1. \quad (2)$$

*E-mail: prov@icp.ac.ru

†E-mail: tan@icp.ac.ru

‡E-mail: karnaukh@icp.ac.ru

Здесь $\omega_d = d^2 n / \hbar$, d — дипольный момент, n — концентрация диполей, τ_c — время обусловленного тепловыми движениями существенного изменения действующего на отдельный диполь локального дипольного поля.

Главная часть матрицы плотности $\rho_0(t)$ для резонансного магнитного поля ω_1 произвольной величины из-за малости $\alpha(t) = \mu H_0 / kT \ll 1$ в жидкостях бралась в виде

$$\rho_0(t) \sim 1 + \alpha(t) \hat{S}, \quad (3)$$

где \hat{S} — оператор суммарного безразмерного ядерного спина парамагнитного вещества, H_0 — величина постоянного магнитного поля, T — температура вещества.

Для случая твердого вещества и небольшого резонансного поля,

$$\omega_{loc} \tau_c \gg 1, \quad (4)$$

$$\omega_1 \sim \omega_{loc}, \quad (5)$$

(ω_{loc} — частота локального поля) главная часть матрицы плотности $\rho_0(t)$ была получена в [4] с помощью простых физических соображений в виде

$$\rho_0(t) \sim 1 + \beta_s(t) \left(\Delta \hat{S}_z + \omega_1 \hat{S}_x + \hat{H}_d^z \right), \quad (6)$$

где Δ — расстройка резонансного магнитного поля, $\beta_s(t)$ — обратная температура спиновой системы в частотных единицах, \hat{H}_d^z — секулярная часть диполь-дипольного взаимодействия.

Наконец, в [5] для твердого вещества и резонансного поля, $\omega_1 \ll \omega_{loc}$, главная часть матрицы плотности бралась в виде

$$\rho_0(t) \sim 1 + \beta_s(t) \Delta \hat{S}_z + \beta_d(t) \hat{H}_d^z, \quad (7)$$

где $\beta_d(t)$ — обратная температура диполь-дипольного резервуара, имеющая размерность времени.

Далее, в [1, 4, 5] с помощью $\rho_0(t)$ и уравнения для матрицы плотности

$$\frac{d\rho}{dt} = -i \left[\Delta \hat{S}_z + \omega_1 \hat{S}_x + \hat{H}_d^z, \rho \right] \quad (8)$$

вычислялись величины $\rho_1(t)$, определяющие скорости изменения плотностей диполей, обратных спиновых температур и конкретный вид кинетических уравнений. С помощью полученных в [1, 4, 5] уравнений для $M(t)$ и $\beta(t)$ были объяснены многие наблюдаемые в ЯМР явления. Эти успехи впервые указали на возможность получения из чрезвычайно сложного движения $N \sim 10^{23}$ диполей, описанного уравнением (8), достаточно простых кинетических уравнений для наблюдаемых в ЯМР плотностей диполей. Однако наложенные при выводе кинетических уравнений ограничения (2), (4), (5) на τ_c и ω_1 существенно сузили область применения метода ЯМР для исследования движений молекул и строения вещества.

Цель этой работы заключается в устранении указанных ограничений и получении общих кинетических уравнений для плотностей магнитных диполей и спиновых температур, применимых для анализа спектров ЯМР при любых ω_1 и τ_c . При выводе этих кинетических уравнений наиболее сложен для учета вклад \hat{H}_d^z в скорости изменения плотностей диполей, который мы рассмотрим в следующем разделе.

2. ВКЛАД ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ПЛОТНОСТЕЙ ДИПОЛЕЙ

Для определения вклада диполь-дипольных взаимодействий в кинетические уравнения для плотностей диполей важно заметить, что к настоящему времени в магнитном резонансе [1, 3] и резонансной оптике [6] на основе анализа большого количества экспериментальных данных по расфазированию спадов свободной поляризации установлено, что движения всех магнитных и оптических диполей определяются единым простым элементарным динамическим процессом в виде прецессии диполей во внешних и создаваемых соседними диполями локальных дипольных магнитных полях. Этот процесс был изучен в ЯМР еще в 50-х годах [1-3] на основе экспериментальных данных по спадам свободной поляризации. Интересно заметить, что в 60-х годах после появления лазеров выяснилось, что аналогичными процессами определяются движения оптических диполей. Позже, в 70-х годах, ключевая роль классического элементарного динамического процесса в кинетике диполей была подтверждена молекулярно-динамическими расчетами ЯМР спада свободной поляризации в кристаллах CaF_2 [7]. Эти расчеты убедительно продемонстрировали, что элементарный динамический процесс прекрасно описывает не только расфазирование диполей, но также и сопровождающие расфазирование осцилляции, наблюдаемые в спаде свободной поляризации кристаллов CaF_2 .

После проведения молекулярно-динамических расчетов [7] для получения общих кинетических уравнений оставалось только найти аналитический подход к установлению вклада диполь-дипольного взаимодействия в скорости изменения плотностей диполей и получению кинетических уравнений. Такой подход был недавно предложен в работе [6], в которой вклад элементарного динамического процесса в скорости изменения плотностей оптических диполей впервые удалось найти не с помощью приближенных вычислений, а с помощью простых физических соображений. При определении этого вклада важное значение имеет выбор переменных для описания плотностей диполей. Для вывода на основе такого подхода кинетических уравнений для плотностей диполей наиболее удобными оказались предложенные ранее в работах [8] для описания прецессии диполей поляризации слоев или парциальные плотности диполей $\sigma^\beta(h, t)$, $\beta = x, y, z$, находящихся в момент времени t в продольном локальном дипольном поле h .

Главная проблема при получении таких уравнений заключается в вычислении вклада прецессии диполей в локальных дипольных полях в скорости изменения плотностей диполей, определяемых гамильтонианом диполь-дипольных взаимодействий:

$$\hat{H}_d^z = \sum_{i>k} b_{ik} (3\hat{\sigma}_i^z \hat{\sigma}_k^z - (\boldsymbol{\sigma}_i \boldsymbol{\sigma}_k)) = 3\hat{H}_{zz} + \hat{H}_{is}, \quad (9)$$

где $\hat{\sigma}_i^\beta$ — пропорциональные по величине дипольным моментам d_i операторы спинов, b_{ik} — известные коэффициенты диполь-дипольного взаимодействия [1].

Вклад \hat{H}_{zz} был точно определен в [8] в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial F(h, t)}{\partial t} &= ihF(h, t), \\ F(h, t) &= \sigma^x(h, t) + i\sigma^y(h, t), \end{aligned} \quad (10)$$

где

$$h = \frac{\text{Sp} \left[\sum_k b_{ik} \sigma_k^z \hat{P}(h) \right]}{\text{Sp} \hat{P}(h)},$$

$\hat{P}(h)$ — проектор на все те конфигурации диполей, которые создают на i -ом диполе поле h .

Наиболее сложным для учета оказался вклад \hat{H}_{is} в скорости изменения парциальных плотностей диполей, который впервые в [8] удалось найти путем интуитивного упрощения формально строгих, но чрезвычайно сложных выражений, полученных методом функций памяти. И только недавно в [6] было показано, что вклад \hat{H}_{is} в кинетические уравнения легко получается с помощью учета пяти простых, присущих этому взаимодействию, физических свойств: 1) он должен быть пропорционален локальному полю h , а также 2) компонентам поляризации слоев $\sigma^{x,y}$; 3) часть изотропного взаимодействия \hat{H}_{zz} вносит в скорости изменения поляризации слоев точно вычисляемый вклад, пропорциональный $h\sigma^{x,y}$; 4) поскольку взаимодействие \hat{H}_{is} описывает обмен поляризациями между спинами, его вклад должен обращаться в нуль при умножении на $g(h)$ — функцию распределения продольных локальных полей в плотных спиновых системах — и при интегрировании по всем слоям, а также 5) в случае одинаковых поляризаций слоев.

С помощью указанных простых физических соображений легко устанавливается вид вклада \hat{H}_i^z в наблюдаемые в спаде спонтанной поляризации скорости изменения поляризаций слоев для комплексной поляризации слоев и получается простое кинетическое уравнение

$$\frac{dF(h, t)}{dt} = \frac{3}{2} iF(h, t) - i \left(\frac{3}{2} - \alpha \right) [hF(h, t) - hF_0(t) - F_1(t)], \quad (11)$$

где

$$F(h, t) = \sigma^x(h, t) + i\sigma^y(h, t), \quad (12)$$

$$F_0(t) = \int dh g(h)F(h, t), \quad (13)$$

$$F_1(t) = \int dh g(h)hF(h, t). \quad (14)$$

В следующем разделе мы добавим в уравнение (11) вклады в скорости изменения поляризации слоев процессов спектральной диффузии, спин-решеточной релаксации и воздействия переменного резонансного поля с произвольной амплитудой, что позволит нам получить кинетические уравнения, описывающие наблюдаемые явления.

3. ОБЩИЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ СЛОЕВ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ В ЯМР

При выводе кинетических уравнений удобно ввести, следуя [8], следующие обозначения:

$$\sigma_0^\beta = \int \sigma(h, t) g(h) dh, \quad (15)$$

$$\sigma_1^\beta = \int \sigma(h, t) h g(h) dh. \quad (16)$$

Для получения общих кинетических уравнений при учете вкладов диполь-дипольного взаимодействия в скорости изменения поляризации слоев добавим в уравнения типа (11) простые вклады спектральной диффузии и спин-решеточной релаксации в скорости изменения плотностей диполей.

Эти вклады имеют вид

$$(\sigma_0^\alpha - \sigma^\alpha)/\tau_\perp, \quad \alpha = x, y, \quad (17)$$

$$\sigma^\alpha/T_\perp, \quad \alpha = x, y. \quad (18)$$

При воздействии переменного резонансного поля с произвольной амплитудой ω_1 вдоль оси x в уравнения должны войти члены вида

$$\omega_1 \sigma^\alpha, \quad \alpha = y, z. \quad (19)$$

Для описания продольной спин-решеточной релаксации зеемановского (с временем $T_{\parallel Z}$) и диполь-дипольного (с временем $T_{\parallel d}$) резервуаров в уравнения добавятся члены вида

$$(\sigma_{eq}^z - \sigma^z)/T_{\parallel Z}, \quad (20)$$

$$h\sigma_1^z/\langle h^2 \rangle T_{\parallel d},$$

где σ_{eq}^z — равновесное значение плотностей диполей, а член

$$(\sigma_0^z + h\sigma_1^z/\langle h^2 \rangle - \sigma^z)/\tau_{\parallel} \quad (21)$$

описывает установление равновесия в спиновой системе твердого вещества.

Таким образом, на основе учета вкладов прецессии диполей в магнитных локальных полях (11) и всех изложенных выше процессов (17)–(21), получим следующие общие кинетические уравнения для скорости изменения плотностей диполей:

$$\frac{d\sigma^x}{dt} = -\left(\Delta + \frac{3h}{2}\right)\sigma^y - \left(\frac{3}{2} - \alpha\right)(h\sigma_0^y + \sigma_1^y - h\sigma^y) + \frac{\sigma_0^x - \sigma^x}{\tau_\perp} - \frac{\sigma^x}{T_\perp}, \quad (22)$$

$$\frac{d\sigma^y}{dt} = \left(\Delta + \frac{3h}{2}\right)\sigma^x + \left(\frac{3}{2} - \alpha\right)(h\sigma_0^x + \sigma_1^x - h\sigma^x) - \omega_1\sigma^z + \frac{\sigma_0^y - \sigma^y}{\tau_\perp} - \frac{\sigma^y}{T_\perp}, \quad (23)$$

$$\frac{d\sigma^z}{dt} = \omega_1\sigma^y + \frac{1}{\tau_{\parallel}}\left(\sigma_0^z + \frac{h\sigma_1^z}{\langle h^2 \rangle} - \sigma^z\right) + \frac{\sigma_{eq}^z - \sigma^z}{T_{\parallel Z}} - \frac{h\sigma_1^z}{\langle h^2 \rangle T_{\parallel d}}, \quad (24)$$

Δ — величина расстройки, ω_1 — амплитуда резонансного переменного поля, $1/\tau_\perp$ — скорость изменения продольных локальных полей под влиянием спинового обмена и теплового движения атомов, $1/\tau_{\parallel}$ — скорость установления равновесия в спиновой системе твердого вещества, $1/T_{\perp(\parallel)}$ — скорости поперечной (продольной) релаксации, связанной с тепловым движением, приводящим к поглощению квантов $\hbar\omega_0$ на лармовской частоте ω_0 , $T_{\parallel Z}$, $T_{\parallel d}$ — времена продольной спин-решеточной релаксации зеемановского и диполь-дипольного резервуаров. Параметр $3/2 - \alpha$ характеризует неусредненную часть изотропного диполь-дипольного взаимодействия \hat{H}_{is} , которая зависит от структуры вещества и его ориентации относительно постоянного магнитного поля.

Покажем теперь, что полученные таким образом кинетические уравнения переходят в уравнения Редфильда, Блоха и Провоторова в известных областях применения этих уравнений.

4. ВЫВОД УРАВНЕНИЙ РЕДФИЛЬДА ИЗ ОБЩЕГО КИНЕТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ

При выводе кинетических уравнений важное значение имеет возникающий во вращающейся системе координат закон сохранения энергии спиновой системы в виде

$$\Delta\sigma_0^z + \omega_1\sigma_0^x + \frac{3}{2}\sigma_1^z = \text{const.} \quad (25)$$

Докажем общее свойство (25) предложенных нами кинетических уравнений. Для этого уравнения (22), (24) усредним по функции распределения $g(h)$ и затем (24) — по $hg(h)$:

$$\frac{d\sigma_0^x}{dt} = -\Delta\sigma_0^y - \frac{3}{2}\sigma_1^y - \frac{\sigma_0^x}{T_\perp}, \quad (26)$$

$$\frac{d\sigma_0^z}{dt} = \omega_1\sigma_0^y + \frac{\sigma_{eq}^z - \sigma_0^z}{T_{\parallel Z}}, \quad (27)$$

$$\frac{d\sigma_1^z}{dt} = \omega_1\sigma_1^y - \sigma_1^z \left(\frac{1}{T_{\parallel Z}} + \frac{1}{T_{\parallel d}} \right). \quad (28)$$

Умножив уравнение (26) на ω_1 , (27) на Δ , (28) на $3/2$ и сложив, получим основное свойство системы кинетических уравнений, которое описывает обмен энергией между спиновой системой и решеткой:

$$\frac{d(\omega_1\sigma_0^x + \Delta\sigma_0^z + (3/2)\sigma_1^z)}{dt} = -\frac{\omega_1\sigma_0^x}{T_\perp} + \Delta\frac{\sigma_{eq}^z - \sigma_0^z}{T_{\parallel Z}} - \frac{3}{2}\sigma_1^z \left(\frac{1}{T_{\parallel Z}} + \frac{1}{T_{\parallel d}} \right). \quad (29)$$

На временах $t \sim \tau_{\parallel, \perp} \ll T_{\parallel Z, \parallel d, \perp}$ спиновую систему можно считать изолированной от решетки. В этом случае интеграл движения (29) имеет вид (25).

Покажем теперь, как с помощью закона сохранения энергии (25) и общих кинетических уравнений (22)–(24) получается уравнение Редфильда [4]. Для этого выведем из уравнений (22)–(24) условия квазиравновесия, рассмотренные в [4]. Заметим, что в этих условиях устанавливается средний единый для всех диполей ориентационный порядок, который приводит к тому, что

$$\sigma^\beta = \sigma_0^\beta + \frac{\hbar}{\langle \hbar^2 \rangle} \sigma_1^\beta, \quad \beta = x, y. \quad (30)$$

Подставив (30) в уравнения (22)–(24) и усредняя последовательно по \hbar и $hg(h)$, пренебрегая обменом энергией спиновой системы с решеткой на временах спин-спиновых взаимодействий, получаем следующую систему кинетических уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_0^x}{dt} &= -\Delta\sigma_0^y - \frac{3}{2}\sigma_1^y, & \frac{d\sigma_0^z}{dt} &= \omega_1\sigma_0^y, \\ \frac{d\sigma_0^y}{dt} &= \Delta\sigma_0^x + \frac{3}{2}\sigma_1^x - \omega_1\sigma_0^z, & \frac{d\sigma_1^x}{dt} &= -\Delta\sigma_1^y - \frac{3}{2}\langle \hbar^2 \rangle \sigma_0^y - \frac{\sigma_1^x}{\tau_\perp}, \\ \frac{d\sigma_1^y}{dt} &= \Delta\sigma_1^x + \frac{3}{2}\langle \hbar^2 \rangle \sigma_0^x - \omega_1\sigma_1^z - \frac{\sigma_1^y}{\tau_\perp}, & \frac{d\sigma_1^z}{dt} &= \omega_1\sigma_1^y. \end{aligned} \quad (31)$$

В квазиравновесии система кинетических уравнений (31) имеет единственное решение:

$$\sigma_0^y = \sigma_1^y = \sigma_1^x = 0, \quad \sigma_0^x = \beta_s \omega_1, \quad \sigma_0^z = \beta_s \Delta, \quad \sigma_1^z = \frac{3}{2} \beta_s \langle h^2 \rangle, \quad (32)$$

где β_s — обратная спиновая температура [4].

Из (29) и (32) получаем кинетическое уравнение для обратной спиновой температуры, которое является классическим уравнением Редфильда [4]:

$$\frac{d\beta_s}{dt} = \frac{\beta_0 - \beta_s}{T_{1\rho}}, \quad (33)$$

где

$$\beta_0 = \beta_i T_{1\rho} / T_{\parallel Z}, \quad \beta_i = \beta_{eq} \frac{\Delta^2}{\omega_1^2 + \Delta^2 + \omega_{loc}^2},$$

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{1}{\omega_1^2 + \Delta^2 + \omega_{loc}^2} \left(\frac{\omega_1^2}{T_{\perp}} + \frac{\Delta^2}{T_{\parallel Z}} + \frac{\omega_{loc}^2}{T_c} \right),$$

$$\frac{1}{T_c} = \frac{1}{T_{\parallel Z}} + \frac{1}{T_{\parallel d}}, \quad \omega_{loc}^2 = \frac{9}{4} \langle h^2 \rangle.$$

Перейдем теперь к выводу из (22)–(24) уравнений Блоха.

5. ВЫВОД УРАВНЕНИЯ БЛОХА ИЗ ОБЩЕГО КИНЕТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ

Для вывода уравнения Блоха важно заметить, что оно справедливо в условиях быстрого теплового движения молекул исследуемого вещества, т.е. при $\omega_{loc} \tau_{\perp} \ll 1$. В этих условиях для поперечной поляризации слоев $F(h, t)$ (10) можно воспользоваться приближением, аналогичным (30):

$$F(h, t) = F_0(t) + \frac{h}{\langle h^2 \rangle} F_1(t). \quad (34)$$

Теперь, чтобы получить из (22)–(24) уравнения Блоха, достаточно рассмотреть только вклады диполь-дипольного взаимодействия в скорость изменения поляризации слоев:

$$\left(\frac{dF}{dt} \right)_{dd} = i\alpha h F + (1.5 - \alpha)(hF_0 + F_1) + \frac{F_0 - F}{\tau_{\perp}}. \quad (35)$$

Из (34), (35) после усреднения по $g(h)$ и $hg(h)$ получим

$$\left(\frac{dF_0}{dt} \right)_{dd} = \frac{3}{2} i F_1, \quad \left(\frac{dF_1}{dt} \right)_{dd} = \frac{3}{2} i \langle h^2 \rangle F_0 - \frac{1}{\tau_{\perp}} F_1, \quad (36)$$

индекс « dd » — обозначает, что в (36) рассматривается часть $F(h, t)$, зависящая только от диполь-дипольного взаимодействия спинов и спектральной диффузии. Анализ точного решения уравнений (36) позволил выявить параметр $9\langle h^2 \rangle \tau_{\perp}^2$, управляющий кинетикой спиновой системы. Было показано, что при

$$9\langle h^2 \rangle \tau_{\perp}^2 \ll 1 \quad (37)$$

кинетические уравнения относительно $F_0(t)$ и $F_1(t)$ становятся независимыми:

$$\left(\frac{dF_0}{dt}\right)_{dd} = -\frac{9}{4}\langle h^2 \rangle \tau_{\perp} F_0(t), \quad \left(\frac{dF_1}{dt}\right)_{dd} = -\frac{1}{\tau_{\perp}} F_1(t). \quad (38)$$

Подставляя в исходную систему (22)–(24), выражения (35), (38), найдем следующую систему кинетических уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_0^x}{dt} &= -\Delta\sigma_0^y - \left(\frac{1}{T_{\perp}} + \frac{9}{4}\langle h^2 \rangle \tau_{\perp}\right) \sigma_0^x, \\ \frac{d\sigma_0^y}{dt} &= \Delta\sigma_0^x - \left(\frac{1}{T_{\perp}} + \frac{9}{4}\langle h^2 \rangle \tau_{\perp}\right) \sigma_0^y - \omega_1 \sigma_0^z, \\ \frac{d\sigma_0}{dt} &= \omega_1 \sigma_0^y + \frac{\sigma_{eq}^z - \sigma_0^z}{T_{\parallel z}}. \end{aligned} \quad (39)$$

Таким образом, при выполнении условия (37) мы получили систему уравнений (39), которая при замене $1/T'_{\perp} = 1/T_{\perp} + 9\tau_{\perp}\langle h^2 \rangle/4$ совпадает с уравнениями Блоха [1].

6. ВЫВОД ОСНОВНОГО УРАВНЕНИЯ ИЗ ОБЩИХ КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ

Для вывода основного уравнения заметим, что локальное поле на выделенном спине формируется в основном ближайшими соседями, т. е. можно ограничиться конечным числом значений (10^3 – 10^4) локального поля h . Тогда перепишем систему общих кинетических уравнений (22)–(24) в матричной форме, введя следующие векторы и матричные операторы. Для этого упорядочим базис пространства по значениям локального поля h . Затем каждую функцию $a(h)$ заменим на вектор \mathbf{a} с координатами $a(h_j)$. Для удобства введем следующие обозначения: \mathbf{I} — вектор, все элементы которого равны единице, \hat{K} — матрица, все элементы которой равны единице, $\hat{D}(\mathbf{a})$ — диагональная матрица, на диагонали которой стоят координаты вектора \mathbf{a} . Запишем матрицы кинетических операторов в явном виде:

$$\hat{U} = i\alpha\hat{D}(\mathbf{h}) + i\left(\frac{3}{2} - \alpha\right) \left[\hat{D}(\mathbf{h})\hat{K}\hat{D}(\mathbf{g}) + \hat{K}\hat{D}(\mathbf{hg})\right] + \frac{1}{\tau_{\perp}} \hat{K}\hat{D}(\mathbf{g}) - \left(\frac{1}{\tau_{\perp}} + \frac{1}{T_{\perp}}\right) \hat{E}, \quad (40)$$

$$\hat{A} = \frac{1}{\tau_{\parallel}} \left[\hat{K}\hat{D}(\mathbf{g}) + \frac{1}{\langle h^2 \rangle} \hat{D}(\mathbf{h})\hat{K}\hat{D}(\mathbf{hg}) - \hat{E}\right], \quad (41)$$

$$\hat{B} = \frac{1}{T_{\parallel d}\langle h^2 \rangle} \hat{D}(\mathbf{h})\hat{K}\hat{D}(\mathbf{hg}), \quad (42)$$

после чего система уравнений (22)–(24) принимает компактный вид:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{F}}{dt} &= \left(\hat{U} + i\Delta\hat{E}\right) \mathbf{F} - i\omega_1 \sigma^z, \\ \frac{d\sigma^z}{dt} &= \omega_1 \text{Im}(\mathbf{F}) + \left(\hat{A} - \frac{\hat{E}}{T_{\parallel z}} - \hat{B}\right) \sigma^z + \sigma_{eq}^z \frac{\mathbf{I}}{T_{\parallel z}}. \end{aligned} \quad (43)$$

Из первого уравнения (43) найдем вектор \mathbf{F} и, подставив его во второе уравнение, получим замкнутое уравнение относительно вектора продольной поляризации σ^z :

$$\frac{d\sigma^z}{dt} = -\omega_1^2 \operatorname{Re} \left\{ \int \exp \left[\left(\hat{U} + i\Delta\hat{E} \right) (t - t') \right] \sigma^z dt' \right\} + \omega_1 \operatorname{Im} \left\{ \exp \left[\left(\hat{U} + i\Delta\hat{E} \right) t \right] \mathbf{F}(h, 0) + \left(\hat{A} - \hat{E}/T_{\parallel z} - \hat{B} \right) \sigma^z + \sigma_{eq}^z \frac{\mathbf{I}}{T_{\parallel z}} \right\}, \quad (44)$$

где $\mathbf{F}(h, 0)$ — вектор начальной поперечной поляризации слоя. Заметим, что матрица \hat{U} описывает спад свободной поляризации и, следовательно, определяет $G(t)$ — сигнал, соответствующий этому спаду:

$$G(t) = \left(\exp \left[\hat{U}t \right] \mathbf{I}, \mathbf{g} \right) = \sum_n \left(\hat{U}^n \mathbf{I}, \mathbf{g} \right) t^n / n! = \sum_n M_n t^n / n! \quad (45)$$

$$d^n G / dt^n = \left(\exp \left[\hat{U}t \right] \hat{U}^n \mathbf{I}, \mathbf{g} \right). \quad (46)$$

Значит, на временах больших времени спада свободной поляризации, т. е. в области применимости теории [5], начальной поперечной поляризацией можно пренебречь.

Заметим, что в условиях теории [5] $\omega_1 \ll \omega_{loc}$, $\omega_1^2 \tau_{\parallel} \tau_{\perp} \ll 1$ на временах порядка τ_{\parallel} ($\tau_{\parallel} < 10^{-5}$ с [9]), что много меньше характерного времени спада свободной поляризации, устанавливается квазиравновесие с вектором продольной поляризации:

$$\sigma^z(t) = \Delta\beta_z \mathbf{I} + \frac{9}{4} \beta_d \mathbf{h}, \quad (47)$$

где характерное время изменения β_z и β_d много больше времени спада свободной поляризации.

Подставляя (47) в (44) и последовательно скалярно умножая полученное уравнение на \mathbf{g} и \mathbf{hg} , получим систему линейных кинетических уравнений относительно обратных температур:

$$\begin{aligned} \frac{d\beta_z}{dt} &= a_{11}\beta_z + a_{12}\beta_d + \frac{\beta_{eq} - \beta_z}{T_{\parallel z}}, \\ \frac{d\beta_d}{dt} &= a_{21}\beta_z + a_{22}\beta_d - \left(\frac{1}{T_{\parallel z}} + \frac{1}{T_{\parallel d}} \right) \beta_d, \end{aligned} \quad (48)$$

где $\sigma_{eq}^z = \beta_{eq}\Delta$, а коэффициенты a_{ij} являются линейной комбинацией интегралов

$$Y_n = \int_0^{\infty} \exp(i\Delta t) \frac{d^n G(t)}{dt^n} dt. \quad (49)$$

При выводе (49) были использованы следующие соотношения:

$$\mathbf{h} = -\frac{2}{3} i \left(\hat{U} + \frac{\hat{E}}{T_{\perp}} \right) \mathbf{I}, \quad \mathbf{hg} = \frac{2}{3} i \left(\hat{U}^* + \frac{\hat{E}}{T_{\perp}} \right) \mathbf{g}, \quad (50)$$

где матрица U^* эрмитово сопряжена матрице \hat{U} , и то, что на временах спада свободной поляризации обратные температуры β_z и β_d практически не меняются.

Для вычисления интегралов (49) была получена производящая функция

$$J(x) = \sum_{n=0}^{n-1} Y_n x^n = \frac{Y_0 - x \sum_{n=0}^{n-1} M_n x^n}{1 + i\Delta x}. \tag{51}$$

Из (51) получаем

$$Y_n = (-i\Delta)^n \pi [f(\Delta) + i f'(\Delta)] - \sum_{s=0}^{n-1} M_s (-i\Delta)^{n-s-1}, \tag{52}$$

где $f(\Delta)$ — форма линии поглощения, $f'(\Delta)$ — сигнал дисперсии. Используя (52), получим следующие выражения для коэффициентов системы уравнений (48):

$$\begin{aligned} a_{11} &= -\pi\omega_1^2 f(\Delta), \\ a_{21} &= \frac{4}{9} \frac{\pi\omega_1^2}{\langle h^2 \rangle} \left(\Delta^2 f(\Delta) - \frac{\Delta f'(\Delta)}{T_{\perp}} \right), \\ a_{12} &= \pi\omega_1^2 \left(f(\Delta) - \frac{f'(\Delta)}{\Delta T_{\perp}} \right), \\ a_{22} &= \frac{4}{9} \frac{\pi\omega_1^2}{\langle h^2 \rangle} \left[-\Delta^2 f(\Delta) - \frac{1}{\pi T_{\perp}} + \frac{2\Delta f'(\Delta)}{T_{\perp}} + \frac{f(\Delta)}{T_{\perp}^2} \right]. \end{aligned} \tag{53}$$

Подставляя (53) в (48), пренебрегая членами, пропорциональными $1/T_{\perp}$, которые в других случаях могут иметь существенное значение, и учитывая, что $1/T_{\parallel z} \ll 1/T_{\parallel d}$, получим известные уравнения [5]:

$$\begin{aligned} \frac{d\beta_z}{dt} &= \pi\omega_1^2 f(\Delta)(\beta_d - \beta_z) + \frac{\beta_{eq} - \beta_z}{T_{\parallel z}}, \\ \frac{d\beta_d}{dt} &= \frac{4}{9} \frac{\pi\omega_1^2 \Delta^2}{\langle h^2 \rangle} f(\Delta)(\beta_z - \beta_d) - \frac{\beta_d}{T_{\parallel d}}. \end{aligned} \tag{54}$$

7. СРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

Следует отметить, что система (22)–(24) является линейной по $\sigma^\beta(h, t)$ и h , что позволяет решать ее как аналитически, так и численно. Были получены аналитические формулы для фурье-образов всех проекций поляризации $\sigma_{0,1}^\beta(t)$ слоев, где $\sigma_{0,1}^\beta(t)$ определяется из условий (15), (16). Для сравнения с экспериментальными данными нами получено решение [11] системы (22)–(24) для формы линии $f(\Delta)$, где $f(\Delta)$ — фурье-образ отношения $\sigma_0^y(t)/\sigma_{eq}^z$, а σ_{eq}^z — константа равновесной поляризации, и разработанная компьютерная программа, позволяющая за десятки секунд вычислять спектры ЯМР. Все расчеты проводились для случая, когда $g(h)$ — гауссовская функция распределения локальных полей. На рис. 1 приведены экспериментальные [10] и расчетные сигналы спада свободной поляризации в твердом веществе CaF_2 в ориентации [111]. Из анализа этих спектров в рамках изложенной выше теории следует, что осциллирующая часть

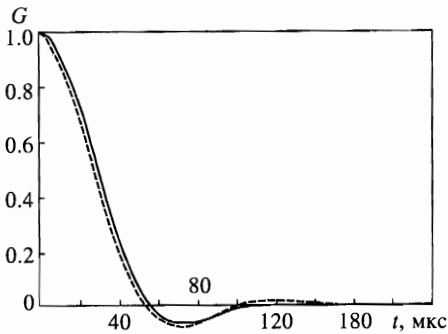


Рис. 1. Спады свободной поляризации в CaF_2 [111], сплошная линия — теория, штрихи — эксперимент [10]

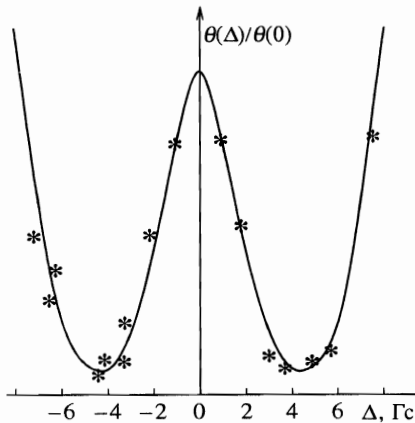


Рис. 2. Зависимость времени установления насыщения от расстройки в монокристалле CaF_2 [111]: сплошная линия рассчитана по формуле (55) с данными рис. 1, * — эксперимент [10]

спада свободной поляризации зависит от неусредненной части изотропного обменного диполь-дипольного взаимодействия, величина которого характеризуется параметром $3/2 - \alpha$ (при $\alpha = 3/2$ осцилляции пропадают), и описывает пространственно однородные коллективные когерентные колебания диполей, в которых поляризации отдельных диполей одновременно проходят через нуль.

В процессе расчетов было выяснено влияние спектральной диффузии на амплитуду осцилляций и оценены времена спектральной диффузии: $\tau_{\perp} = 4 \cdot 10^{-4}$ с, $\tau_{\parallel} < 10^{-5}$ с. Для расчетов были использованы следующие значения входящих в уравнения (22)–(24) параметров: $M_2 = 8.08 \cdot 10^8$ с⁻², $T_{\parallel d} = 20$ с, $T_{\parallel z} = 480$ с, $T_{\perp} = 2$ с, $\omega_1 = 10^{-6}$ с⁻¹, $\alpha = 1.25$, ориентация [111].

Предлагаемая теория была также использована для анализа экспериментов [10] в условиях насыщения. На рис. 2 приведены теоретические и экспериментальные [10] зависимости времени θ установления насыщения от расстройки Δ . В [10] расчеты проводились согласно теории [5]:

$$\frac{1}{\theta(\Delta)} = f(\Delta) \left(1 + \frac{\Delta^2}{M_2} \right), \quad (55)$$

где $f(\Delta)$ — форма линии поглощения, которая была взята непосредственно из эксперимента, M_2 — второй момент линии поглощения. В данной работе впервые функция $f(\Delta)$ рассчитывалась из системы кинетических уравнений (22)–(24) с данными рис. 1 при $\omega_1 = 0.27$ Гс.

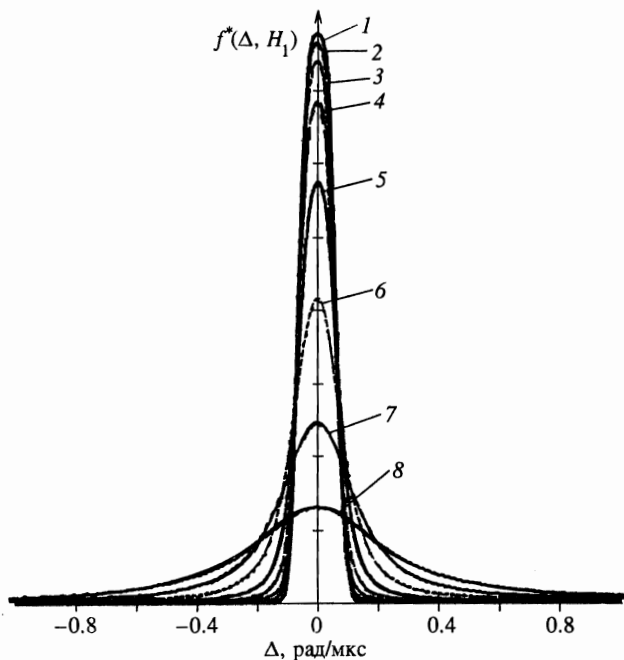


Рис. 3. Изменение формы линии поглощения, нормированной на площадь, в условиях насыщения в монокристалле CaF_2 [111] при различных амплитудах переменного резонансного поля H_1 : 1 — 0, 2 — 0.08 Гс, 3 — 0.16 Гс, 4 — 0.32 Гс, 5 — 0.64 Гс, 6 — 1.28 Гс, 7 — 2.56 Гс, 8 — 5.12 Гс. Расчеты проводились с данными рис. 1

Для сравнения с результатами эксперимента [4] в условиях насыщения при $\omega_{loc}\tau \sim 1$ с помощью системы уравнений (22)–(24) были проведены расчеты формы линии поглощения в CaF_2 в ориентации [111] с данным рис. 1 при различных значениях насыщающего поля ω_1 (рис. 3), откуда видно, что с ростом ω_1 форма линии меняется от гауссовской к лоренцевской, и получена зависимость амплитуды линии поглощения на резонансной частоте ω_0 от частоты ω_1 (рис. 4). Из рисунка следует, что расчетная зависимость в монокристалле CaF_2 качественно соответствует экспериментальным в порошках Al и Cu [4], что подтверждается приведенным выше выводом уравнений Редфильда (33).

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение следует подчеркнуть, что в этой работе впервые удалось вычислить спектры ЯМР с помощью единого полученного на основе уравнения для матрицы плотности кинетического уравнения для плотностей магнитных диполей. Важно отметить также, что для спада свободной поляризации подобные уравнения были сначала выведены в [8] путем интуитивного упрощения формально строгих, но практически недоступных для вычисления коэффициентов, полученных на основе метода функции памяти. Позже аналогичные кинетические уравнения были выведены на основе учета элементарного динамического процесса в виде прецессии диполей в локальных дипольных и

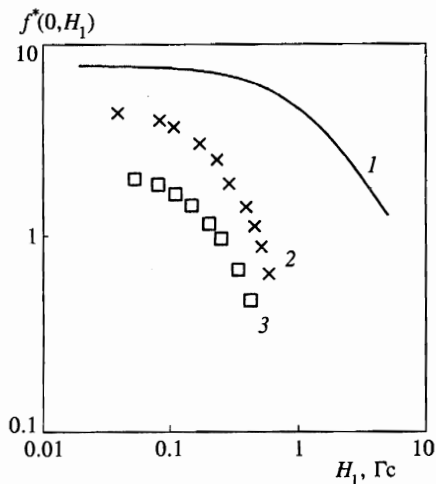


Рис. 4. Зависимость максимального значения формы линии, нормированной на площадь, от амплитуды резонансного поля H_1 : 1 — теоретическая зависимость в CaF_2 , рассчитанная с данными рис. 1; 2, 3 — эксперимент [4] в порошках соответственно Cu и Al

внешних полях с помощью пяти простых физических соображений [6]. Последний вывод можно рассматривать как обоснование успешно применяемых для анализа спектров ЯМР в конденсированных веществах [11, 12] кинетических уравнений для парциальных плотностей диполей. Предлагаемая в данной работе теория позволяет с помощью упомянутой выше компьютерной программы за несколько минут описывать наблюдаемые в твердом теле спектры ЯМР и определять из них характерные времена релаксаций (T_{\perp} , T_{\parallel}), спектральной диффузии (τ_{\parallel} , τ_{\perp}), зеemanовского и диполь-дипольного резервуаров ($T_{\parallel Z}$, $T_{\parallel d}$), второй момент линии поглощения M_2 , а также все последующие моменты M_i , значение α , которое определяется отношением второго и четвертого моментов [8].

Следует добавить, что те же пять простых физических соображений позволили определить кинетические уравнения для парциальных плотностей диполей и в случае ЭПР [13], описавшие спектры, наблюдаемые в растворах радикалов в широком интервале изменения концентраций диполей.

Авторы признательны В. А. Ацаркину за полезные обсуждения результатов работы.

Работа была выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

Литература

1. А. Абрагам, *Ядерный магнетизм*, ИИЛ, Москва (1963).
2. С. Сликтер, *Основы теории магнитного резонанса*, Мир, Москва (1981).
3. А. Абрагам, М. Гольдман, *Ядерный магнетизм: порядок и беспорядок*, Мир, Москва (1984).
4. A. G. Redfield, *Phys. Rev.* **98**, 1787 (1955).
5. Б. Н. Провоторов, *ЖЭТФ* **44**, 1582 (1961).
6. А. В. Иванова, Б. Н. Провоторов, *ЖЭТФ* **107**, 473 (1995).
7. S. J. Jensen and O. Platz, *Phys. Rev. B* **7**, 31 (1971).

8. Г. Е. Карнаух, А. А. Лундин, Б. Н. Провоторов, К. Т. Сумманен, *ЖЭТФ* **91**, 2229 (1986).
9. G. E. Karnaukh, T. P. Kulagina, and V. N. Provotorov, in: Abstract of the XXVII Congress AMPERE, Kazan (1994), p. 40.
10. А. Е. Мефед, М. И. Родак, *ЖЭТФ* **59**, 404 (1970).
11. G. E. Karnaukh, T. P. Kulagina, and V. N. Provotorov, *Bull. Magn. Res.* **17**, 122 (1995).
12. T. P. Kulagina and G. E. Karnaukh, in: Abstracts of the 3rd Intern. Conf. on Magn. Res., Wurzburg (1995), p. 100.
13. Е. Л. Курач, Б. Н. Провоторов, *Хим. физ.* **10**, 784 (1991).