

## ОБ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ КРЫЛЬЕВ ДИПОЛЬНО-УШИРЕННЫХ СПЕКТРОВ ЯМР В КРИСТАЛЛАХ

В. Е. Зобов<sup>а\*</sup>, М. А. Попов<sup>б</sup>, Ю. Н. Иванов<sup>а</sup>, А. И. Лившиц<sup>с</sup>

<sup>а</sup> *Институт физики им. Л. В. Киренского  
Сибирского отделения Российской академии наук  
660036, Красноярск, Россия*

<sup>б</sup> *Красноярский государственный университет  
660041, Красноярск, Россия*

<sup>с</sup> *Институт химии и химической технологии  
Сибирского отделения Российской академии наук  
660036, Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 3 июля 1998 г.

Изучены экспериментально и теоретически крылья дипольно-уширенных спектров поглощения ядерного магнитного резонанса (ЯМР)  $^{19}\text{F}$  в изоморфных монокристаллах  $\text{BaF}_2$  и  $\text{CaF}_2$  при направлении магнитного поля вдоль трех кристаллографических осей. Результаты, полученные путем непосредственной записи производной крыла спектра поглощения ЯМР и после преобразования Фурье спадов свободной прецессии Энгельсберга—Лоу, качественно согласуются. Показано, что форма крыла хорошо описывается экспоненциальной функцией, ориентационная зависимость показателя которой не сводится к изменению второго момента. Наблюдаемая форма крыла и ориентационная зависимость ее параметров объяснена на основе теории самосогласованного флуктуирующего локального поля. Выведены нелинейные интегральные уравнения для корреляционных функций, учитывающие обусловленные анизотропией диполь-дипольного взаимодействия изменения реального числа ближайших соседей и вклада решеточных сумм с петлями. Уравнения решены численно. Получено хорошее согласие вычисленных спадов свободной прецессии, спектров ЯМР и скоростей кроссполяризации с результатами экспериментов.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Неослабевающий интерес к проблеме формы линии поглощения и спектров других корреляционных функций, регистрируемых методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в твердом теле, обусловлен двумя причинами: во-первых, важным прикладным значением ЯМР для изучения свойств твердых тел на микроуровне, во-вторых, как к типичной проблеме многих тел. Неоспоримым достоинством модельных кристаллов, таких как  $\text{CaF}_2$  или  $\text{BaF}_2$ , является простота известных законов взаимодействий в их ядерных магнитных подсистемах (основное — диполь-дипольное) и возможность экспериментальной проверки теоретических выводов. При этом в прикладных задачах в основном используют центральную часть спектра, тогда как сведения о фундаментальных многочастичных динамических свойствах системы заключены в крыльях спектра. Это связано с тем, что в однородной регулярной системе отклик на воздействие с частотой, во много раз превышающей среднеквадратичную частоту прецессии в локальном

\* E-mail: root@iph.krasnoyarsk.su

поле, возможен только при обязательном участии большого числа спинов. Наибольший практический интерес далекая область спектра (крыло) представляет при изучении процессов установления равновесия в спиновой системе, состоящей из сильно различающихся резонансными частотами подсистем (резервуаров), — процессов кроссрелаксации. Об этом свидетельствует большое число экспериментальных работ по измерению скоростей этих процессов (см. ссылки и их анализ в [1]). В свою очередь изучение таких процессов тесно связано с общей проблемой перемешивания в нелинейной механике.

Расчет крыльев спектров корреляционных функций в силу отмеченной многочастичной природы предъявляет иные требования к теории, чем расчет центральной части. Большие сложности возникают и при экспериментальной регистрации крыльев, поскольку из-за малой величины они сильно подвержены влиянию шумов, неидеальности аппаратуры и т. п. В силу указанных причин крылья спектров остаются недостаточно изученными как теоретически, так и экспериментально. В полной мере это относится и к крыльям линии поглощения ЯМР. В известных нам экспериментальных работах у нее регистрировалась либо центральная часть, либо образ Фурье — спад свободной прецессии. К первым относится работа Брюса [2], ко вторым — Энгельсберга и Лоу [3], вызвавшая огромный интерес у теоретиков осцилляциями спада свободной прецессии в  $\text{CaF}_2$ , измеренными с большой точностью. Фактически последние стали пробным камнем теорий по форме линии ЯМР (см., например, [4–10]).

Из результатов работы [3] следует экспоненциальная форма крыла спектра ЯМР (см. Приложение А), что согласуется с результатами ряда экспериментов [1, 11–14] и теории, построенной в приближении самосогласованного флуктуирующего поля [15–19]. В других работах по теории формы линии крылу не уделяется должного внимания. Так, например, в приближении постоянного локального поля [4, 5] оно спадает быстрее, чем у функции Гаусса, тогда как при задании флуктуаций поля марковским случайным процессом [7, 10] крыло становится степенным. В развиваемой нами [16–18] теории при выборе приближения самосогласованного флуктуирующего поля, соответствующего пределу систем большой размерности, все параметры выражаются через один масштабный параметр — второй момент. Однако изменения параметров крыльев спектров экспериментальных спадов свободной прецессии в [3] при направлениях магнитного поля вдоль кристаллографических осей [100], [110] и [111] не описываются изменением только второго момента.

В настоящей работе в приближении самосогласованного флуктуирующего локального поля [1, 16–19] выведены нелинейные интегральные уравнения для корреляционных функций, учитывающие характеристики реальных решеток, которые вследствие анизотропии диполь-дипольного взаимодействия зависят от ориентации магнитного поля. Вместе с тем в настоящей работе выполняется непосредственная запись крыла линии поглощения ЯМР  $^{19}\text{F}$  в кристалле  $\text{BaF}_2$ , изоморфном  $\text{CaF}_2$ , при тех же направлениях магнитного поля. Такой эксперимент нам представляется важным, поскольку доля больших частот в спектре экспоненциально мала и их легко исказить при наблюдении в спаде свободной прецессии в смеси с центральной частью спектра. Ориентационные зависимости параметров крыла, измеренные двумя методами, качественно согласуются. Эти результаты объясняются с позиции разрабатываемой нами теории.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследованный монокристалл  $\text{BaF}_2$  был выращен в Институте кристаллографии РАН методом Бриджмена. Качество кристалла контролировалось рентгенофазным анализом и методом ЯМР. Большое время спин-решеточной релаксации свидетельствует о малом содержании парамагнитных примесей в изучаемом образце. Монокристалл ориентировался на рентгеновском дифрактометре. У  $\text{BaF}_2$  параметр решетки  $6.2001 \text{ \AA}$  [20] в 1.14 раз больше, чем у  $\text{CaF}_2$ . Эксперимент выполнен на модифицированном спектрометре РЯ-2310 с автодинным датчиком в поле 12 кЭ при комнатной температуре. Цифровая регистрация первой производной линии поглощения ЯМР осуществлялась микропроцессорным устройством при полевой развертке спектра. Контроль за долговременной стабильностью параметров спектрометра осуществлялся с помощью одновременной записи сигнала от метки, размещенной в части катушки ЯМР-датчика отдельно от образца. Особое внимание уделялось оптимальному выбору величины радиочастотного поля, чтобы влияние эффекта насыщения было ниже уровня шума. Существенное повышение отношения сигнал/шум было достигнуто путем накопления сигнала ЯМР многократным сканированием спектра (числа сканирований  $N_s$  приведены в таблице). Время одного сканирования — 20 мин.

Параметры спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$  в  $\text{BaF}_2$  для трех направлений магнитного поля

Направление поля	$M_2^{theor}, \text{Э}^2$	$M_2^{exp}, \text{Э}^2$	$2H_m, \text{Э}$	$N_s$	$S_3/S_1^2$	$K_6$	$K_8$
[111]	1.055	1.219	0.4	25	0.12	0.10	0.4
[110]	2.284	2.324	0.5	20	0.17	0.18	0.5
[100]	5.966	5.798	0.6	12	0.09	0.05	0

Регистрация линий ЯМР проводилась при ориентациях постоянного магнитного поля вдоль кристаллографических осей. В силу симметрии спектров на рис. 1а приведены только их половины. На рис. 1б показаны крылья этих производных в полулогарифмическом масштабе. Кривые на рисунках нормированы на единичную площадь линии поглощения. Отклонение поля от центра спектра в каждой ориентации выражено в единицах  $M_2^{1/2}$ , где  $M_2$  — второй момент спектра. Тем самым устраняется разница масштабов спектров и появляется возможность сравнения их форм.

Экспериментальные значения  $M_2$  рассчитывались экстраполяцией отношения интегралов от произведения зарегистрированных первых производных спектра на куб расстройки и утроенную расстройку с ростом верхнего предела интегрирования [21]. В таблице приведены и теоретические значения вторых моментов для  $\text{BaF}_2$ . Последние рассчитывались по решеточным суммам из работ [12, 22] с учетом малого вклада магнитных изотопов  $^{135}\text{Ba}$  и  $^{137}\text{Ba}$ , максимальная величина которого достигается в ориентации [111] и составляет 3% от вклада ядер  $^{19}\text{F}$ . Кроме того, из-за уширения линии ЯМР модуляцией постоянного магнитного поля с амплитудой  $H_m$  (см. таблицу) к этим значениям второго момента следует добавить  $H_m^2/4$  [23]. Оставшиеся различия теоретических и экспериментальных величин моментов связаны с неточностью ориентации кристалла в магнитном поле. Поскольку мы рассматриваем спектры нормированными на  $M_2$ , небольшое несовпадение моментов не препятствует сравнению форм спектров. Поэтому

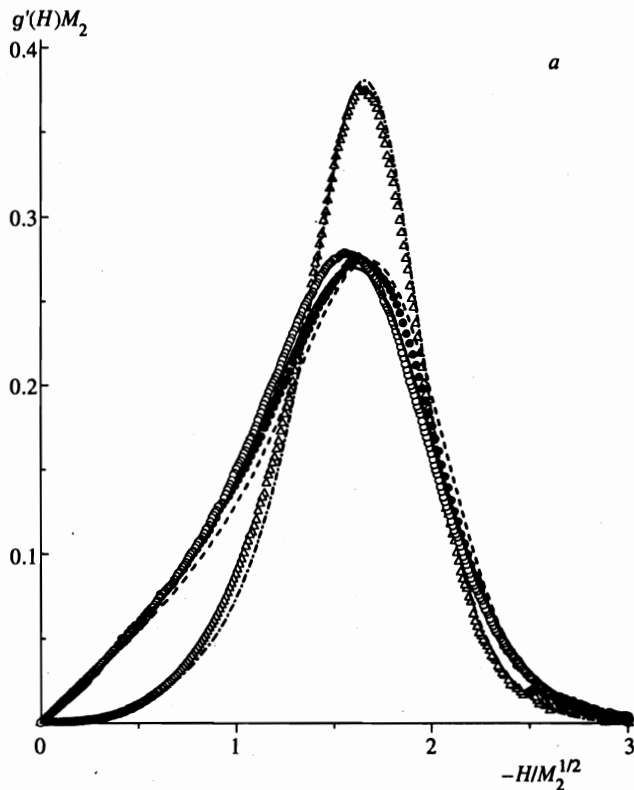


Рис. 1. Производные спектров поглощения ЯМР  $^{19}\text{F}$  в  $\text{BaF}_2$  (*a* — центральная часть, *б* — крыло) как функции расстройки от центра спектра при направлениях магнитного поля вдоль кристаллографических осей [100] (треугольники), [110] (темные кружки) и [111] (светлые кружки). Штрихпунктирной, штриховой и сплошной линиями показаны производные фурье-спектров функции Энгельсберга—Лоу (1) в соответствующих ориентациях. Отрезок тонкой линии на рис. 1*б* проведен по асимптотической формуле (2). Все кривые нормированы на единичную площадь спектра поглощения и единичный второй момент

в дальнейшем не будем обращать внимание на эти различия, а также на вклад в уширение ядер Ва и модуляции поля. По нашим оценкам возможные искажения формы крыла ниже точности эксперимента.

На рис. 1*a, б* показаны также производные спектров, полученных фурье-преобразованием функции

$$f(t) = \exp \left\{ C \left[ A - (A^2 + t^2)^{1/2} \right] \right\} \prod_{n=1}^{61} (1 - \alpha_n^2 t^2), \quad (1)$$

с помощью которой Энгельсберг и Лоу [3] с хорошей точностью описали свои экспериментальные спады свободной прецессии в  $\text{CaF}_2$ . Параметры, задающие эту функцию, определены ими для тех же трех ориентаций магнитного поля. При расчете кривых на рисунке эти параметры были выражены в единицах экспериментальных значений вторых моментов для  $\text{CaF}_2$ , приведенных в этой работе. На рисунке видно, что фурье-образ

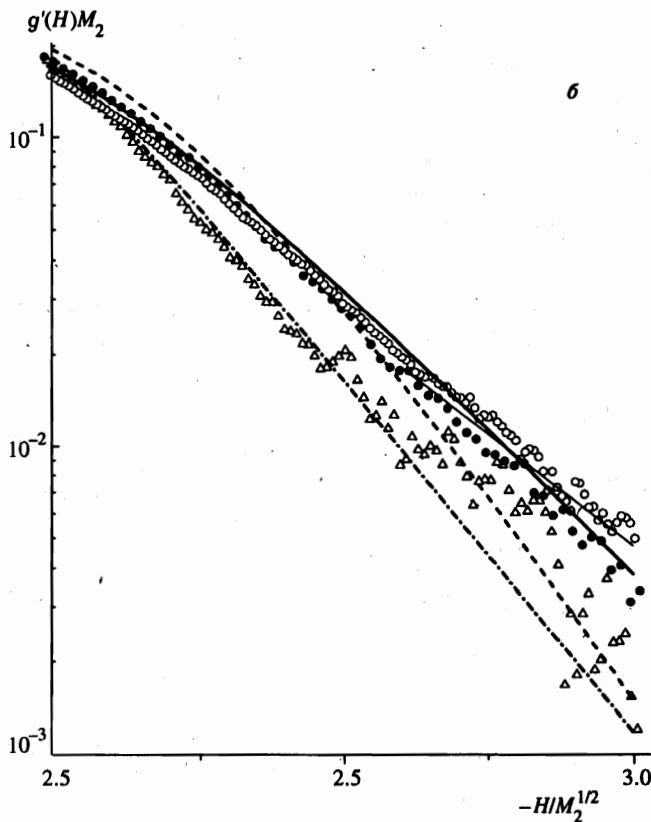


Рис. 1. Продолжение

функции (1) в целом описывает наш экспериментальный спектр поглощения ЯМР. Небольшие различия могут быть связаны с несовпадением ориентаций кристаллов и аппаратных функций двух методов [24, 25], а также с заменой реальных спадов свободной прецессии в [3] простой функцией (1). К этому вопросу мы вернемся ниже.

Перейдем к анализу формы крыла спектра ЯМР. Для его описания обратимся к развиваемой нами [1, 16–19] теории, основанной на приближении самосогласованного флуктуирующего локального поля, в рамках которой при  $H \gg M_2^{1/2}$  (поле  $H$  отсчитывается от центра спектра) искомое крыло определяется выражением.

$$g(H) \simeq c_0 |H|^\chi \exp(-|H|\tau_0), \quad (2)$$

где  $\tau_0$  — координата двух ближайших особых точек, симметрично расположенных относительно начала координат на оси мнимого времени,  $c_0$  и  $\chi$  — характеристики особых точек. В пределе большого числа ближайших соседей [16, 17]

$$\tau_0 = 3.72/M_2^{1/2}, \quad c_0 \approx 29.3M_2, \quad \chi = 1. \quad (3)$$

Отрезок кривой, соответствующий производной от (2) показан на рис. 1б. Он проходит достаточно близко к экспериментальному крылу в ориентации [111]. В двух других

ориентациях крылья экспериментальных спектров спадают круче.

Обратимся теперь к функции Энгельсберга—Лоу (1). Как видно на рис. 1б, ее спектр быстрее убывает во всех трех ориентациях. Асимптотическое выражение для крыла спектра этой функции, полученное в Приложении А, имеет вид (2) с  $\chi = -1/2$  и  $\tau_0 = A$ . При этом у показателя экспоненты обнаруживается неожиданная ориентационная зависимость: в ориентации [110] параметр  $A$  оказывается больше, чем в ориентации [100].

Итак, проведенный анализ кривых на рис. 1б показывает, во-первых, что форма спектра на крыле близка к экспоненциальной, задаваемой прямой линией в выбранных на рисунке полулогарифмических координатах. Во-вторых, наклон соответствующих прямых линий зависит от ориентации кристалла в магнитном поле. Поскольку изменение ширины спектра с ориентацией уже учтено на рис. 1б после перехода к безразмерным полям, измеряемым в единицах  $M_2^{1/2}$ , оставшееся изменение наклона прямых свидетельствует о дополнительной ориентационной зависимости показателя экспоненты.

### 3. ТЕОРИЯ

Для объяснения наблюдаемой ориентационной зависимости крыла спектра ЯМР рассмотрим систему спинов ( $I = 1/2$ ) ядер  $^{19}\text{F}$  кристалла флюорита, образующих простую кубическую решетку. Гамильтониан секулярной части диполь-дипольного взаимодействия в сильном постоянном магнитном поле [25] запишем в следующем виде:

$$\mathcal{H}_d = \sum_{i \neq j} b_{ij} [I_i^z I_j^z - \xi(I_i^x I_j^x + I_i^y I_j^y)], \quad (4)$$

где  $b_{ij} = \gamma^2 \hbar [1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}] / 2r_{ij}^3$ ,  $\theta_{ij}$  — угол межъядерного вектора  $\mathbf{r}_{ij}$  с постоянным магнитным полем  $\mathbf{H}_0$ ;  $\xi = 1/2$  — параметр, введенный нами для удобства теоретического анализа. Динамику спиновой системы будем описывать корреляционными функциями

$$\Gamma_p(t) = \text{Sp} \{ \exp(i\mathcal{H}_d t) I_p \exp(-i\mathcal{H}_d t) I_p \} / \text{Sp} \{ (I_p)^2 \}, \quad (5)$$

где индексом  $p = 1, 2, 3$  отмечены три корреляционные функции:  $\Gamma_1(t) = M_x(t)$  — корреляционная функция  $x$ -проекции полного спина системы или поперечная компонента намагнитченности, совпадающая со спадом свободной прецессии;  $\Gamma_2(t) = \Gamma_x(t)$  и  $\Gamma_3(t) = \Gamma_z(t)$  — автокорреляционные функции соответственно  $x$ - и  $z$ -компонент отдельного спина системы.

В приближении самосогласованного флуктуирующего локального поля, соответствующем пределу  $d \rightarrow \infty$ , система уравнений для корреляционных функций (4) получена в виде [16–18]

$$\frac{d}{dt} \Gamma_p(t) = - \int_0^t G_p(t-t') \Gamma_p(t') dt'. \quad (6)$$

Ядра интегральных уравнений  $G_p(t)$  (функции памяти) могут быть представлены в виде ряда по неприводимым одетым скелетным диаграммам, каждый член которого выражается через многократный временной интеграл от произведений функций  $\Gamma_x(t')$  и

$\Gamma_z(t'')$ . Как было показано в [16, 17], уравнения для автокорреляционных функций — это уравнения прецессии магнитного момента в трехмерном гауссовом случайном локальном поле. Сложный вид этих уравнений является следствием непрерывности поворотов вокруг изменяющихся во времени мгновенных направлений поля. В этом приближении все коэффициенты в  $G_p(t)$  выражаются через  $M_2$ , поэтому у решений уравнений ориентационная зависимость повторяет зависимость  $M_2$  и сводится к изменению масштаба времени в соотношении (5).

Для трехмерных решеток в работах [15, 26, 27] предложено вводить поправочные члены в ядре  $G_p(t)$ , число которых быстро возрастает при увеличении числа вершин на диаграммах. Такое уравнение оказывается сложным для практического применения. Нужно перегруппировать ряд для ядра так, чтобы первых несколько его членов было достаточно для описания экспериментов.

С этой целью выделим из диполь-дипольного взаимодействия (4) продольную часть, состоящую из параллельных внешнему постоянному магнитному полю спиновых компонент [1, 4–6, 8, 10, 18, 27]. Хотя коэффициенты двух частей в (4) различаются всего в два раза, выделение продольной части обусловлено аксиальной симметрией гамильтониана, приводящей к сохранению во времени проекции суммарного спина на ось  $z$ . Другим немаловажным обстоятельством является то, что при  $\xi = 0$  автокорреляционная функция (5) для  $x$ -проекции спина  $i$  легко вычисляется [4, 25],

$$\Gamma_0(t) = \prod_j \cos(b_{ij}t), \quad (7)$$

и описывает независимую прецессию одного из спинов системы в своем постоянном продольном локальном поле  $2 \sum_j b_{ij} I_j^z$ .

Состоящая из перпендикулярных внешнему постоянному магнитному полю спиновых компонент поперечная часть взаимодействия (4) играет, как известно [25], важную роль при передаче поляризации с узла на узел (спиновая диффузия). При учете передачи поперечной поляризации в работах [4, 5] было выведено уравнение в первом порядке по поперечному взаимодействию:

$$M_x(t) = \Gamma_\lambda(t) + K \int_0^t \frac{d\Gamma_\lambda(t')}{dt'} M_x(t-t') dt', \quad (8)$$

где

$$K = 9/4\lambda^2 - 1, \quad (9)$$

$\Gamma_\lambda(t)$  — корреляционная функция (7) с коэффициентом  $b_{ij}$ , увеличенным в  $\lambda$  раз. Это уравнение, которое мы будем называть основным приближенным уравнением, хорошо описало спад свободной прецессии в  $\text{CaF}_2$  при  $\lambda = 1.225$  [4] и  $\lambda = 1.19$  [5]. Следует отметить, что множителю  $\lambda$  в работах [4–6, 16] дается разное физическое обоснование. Мы его будем рассматривать как некоторый параметр перенормировки продольного локального поля, определяемый через моменты спектра.

Успех уравнения (8) в описании спада свободной прецессии позволяет надеяться, что после выделения в (6) членов, соответствующих уравнению (8), остаток ряда для ядра будет играть роль малой поправки. Указанное преобразование выполним с помощью следующей формальной процедуры. Представим  $\Gamma_\lambda(t)$  как решение интегрального

уравнения вида (6) с ядром  $Q(t)$ , которое может быть задано рядом  $G_2(t)$  при отбрасывании в нем слагаемых с вершинами, соответствующими взаимодействию между поперечными спиновыми проекциями. Комбинируя образы Лапласа этого уравнения и уравнений (6) и (8), находим

$$M_x(t) = \Gamma_\lambda(t) + K \int_0^t \frac{d\Gamma_\lambda(t')}{dt'} M_x(t-t') dt' - \int_0^t \Phi(t-t') M_x(t') dt', \quad (10)$$

где

$$\Phi(t) = \int_0^t \Gamma_\lambda(t-t') \{G_1(t') - (1+K)Q(t')\} dt'.$$

Полученное уравнение позволяет найти нужные поправочные члены, поскольку формально является точным при сохранении полных рядов для  $G_1(t)$  и  $Q(t)$ .

Другим важным следствием поперечного взаимодействия является изменение во времени ориентации спинов, приводящее к замене  $I_j^z$  на  $I_j^z(t)$  в выражении для продольного локального поля. В основном приближенном уравнении (8) не отражены такие флуктуации, наличие которых следует не только из теории, но и из экспериментов, например, по кроссполаризации редких ядер  $^{43}\text{Ca}$  [11], в которых измеряется спектр этих флуктуаций. Поэтому, хотя на малых временах спад свободной прецессии успешно описывается этим уравнением, на больших временах появляются расхождения с экспериментом. В частности, у осцилляций спада свободной прецессии появляются биения, особенно заметные в ориентации [100] в районе 5–7 нулей [4]. Крылья фурье-спектров у рассчитанных спадов свободной прецессии убывают быстрее, чем у функции Гаусса.

Включим в основное приближенное уравнение (8) флуктуации продольного локального поля, заменив  $\Gamma_\lambda(t)$  на новую автокорреляционную функцию  $P(t)$ . Процедура вывода уравнения (10) позволяет нам сделать такую замену и в этом уравнении. Для определения  $P(t)$  рассмотрим корреляционную функцию продольного локального поля на спине  $i$  [16, 17]

$$2\lambda \sum_j b_{ij} I_j^z(t),$$

во временной эволюции соседних спинов которого исключено взаимодействие с ним:

$$\langle \omega_i(t) \omega_i \rangle = \lambda^2 \sum_j b_{ij}^2 \Gamma_{zj/i}(t) + \lambda^2 \sum_{j,k} b_{ij} b_{ik} \Gamma_{zjk/i}(t). \quad (11)$$

Первое слагаемое содержит автокорреляционную функцию  $z$  проекции спина  $j$ . Второе слагаемое — перекрестную корреляционную функцию двух спинов  $j$  и  $k$ . Косая черта обозначает упомянутое выше исключение взаимодействия с выделенным спином  $i$ . Вклады в локальное поле от различных спинов окружения не являются независимыми. Такая независимость появляется только в пределе  $d \rightarrow \infty$  [1, 16, 17]. Дело в том, что в этом пределе решеточные суммы с петлями из связей становятся пренебрежимо малы по сравнению с решеточными суммами, не содержащими петель и выражающимися через степень второго момента. Другими модельными системами, где отсутствуют петли, являются системы на решетках Бете [19]. В этих системах вклады соседних спинов



в локальное поле также будут независимыми, поскольку в них исключено взаимодействие со спином  $i$ . Преимущество решеток Бете по сравнению с гиперкубическими решетками бесконечной размерности в том, что число соседей  $Z$  у них может быть произвольным.

Для кубической решетки вклад второго слагаемого в (11) хотя и не исчезает, но является сравнительно малым. Для его оценки разложим (11) по степеням времени:

$$\langle \omega_i(t)\omega_i \rangle = \lambda^2 S_1 + 2\xi^2 \lambda^4 S_1^2 (1 - S_2/S_1^2 - S_3/S_1^2) t^2 + O(t^4), \quad (12)$$

где

$$S_1 = \sum_j b_{ij}^2, \quad S_2 = \sum_j b_{ij}^4, \quad S_3 = \sum_{j,k} b_{ij} b_{ik} b_{jk}^2 \quad (13)$$

— известные решеточные суммы [12, 22]. Слагаемое с  $S_2$  в (12) обусловлено исключением взаимодействия с выделенным спином, тогда как слагаемое с  $S_3$  характеризует корреляцию вкладов. Отношение  $S_3/S_1^2$  изменяется в кубической решетке от 0.17 в ориентации [110] до 0.09 в ориентации [100].

Из (12) следует, что корреляция в движении спинов, создающих локальное поле, ослабляет его флуктуации. Этот же вывод можно сделать на основании выражения для корреляционной функции локального поля гетероядерной системы, предложенного в работе [28]. В этой работе помимо разложения на малых временах была принята во внимание диффузионная асимптотика автокорреляционной функции поля при  $t \rightarrow \infty$ . Мы этого не делаем, потому что интересующее нас крыло спектра определяется особыми точками на сравнительно небольшом временном интервале от начала и диффузия не успевает проявиться. Пренебрежение диффузионными хвостами позволяет записать для (11) более простое, чем в [28], выражение:

$$\langle \omega_i(t)\omega_i \rangle = \lambda^2 \sum_j b_{ij}^2 \Gamma_{zj/i}^\nu(t), \quad (14)$$

где указанное выше ослабление флуктуаций введено через показатель степени  $\nu < 1$ . В частности, при

$$\nu = \nu_0 \equiv 1 - S_3/S_1^2$$

первые два члена временного разложения (14) совпадут с (12). На больших временах следует ожидать дополнительного ослабления флуктуаций от более сложных петель, а также объемного взаимодействия ветвей деревьев, образованных связями  $b_{ij}$  [19]. Оценка последнего для модели Гейзенберга методом численного моделирования размещения деревьев на кубической решетке дала  $\nu = \nu' \approx 2/3$  [19]. Если воспользоваться этим значением  $\nu'$ , то при совместном учете этих эффектов показатель  $\nu = \nu' \nu_0$  в разных ориентациях изменяется от 0.55 до 0.61. Принимая во внимание грубость оценки, в дальнейших расчетах будем полагать  $\nu = 1/2$ .

Главное достоинство приближения (14) — сохранение независимости вкладов разных спинов в продольное локальное поле при учете флуктуаций последнего. Такое приближение позволяет получить уравнения, достаточно простые для их практического применения. В результате

$$\Gamma_{xi}(t) \approx \left\langle \exp \left[ 2i\lambda \sum_j b_{ij} \int_0^t I_j^z(t') dt' \right] \right\rangle = \prod_j \left\langle \exp \left[ 2i\lambda b_{ij} \int_0^t I_j^z(t') dt' \right] \right\rangle,$$

и произведение косинусов (7) заменяется на произведение

$$P_i(t) = \prod_j F_{ij}(t) \quad (15)$$

функций, удовлетворяющих уравнениям

$$\frac{d}{dt} F_{ij}(t) = - \int_0^t G_{F_{ij}}(t') F_{ij}(t-t') dt'. \quad (16)$$

Функция памяти в (16) может быть определена в виде ряда, как это было сделано в уравнении (6). Первый член этого ряда,

$$G_{F_{ij}}^{(1)}(t) = \lambda^2 b_{ij}^2 \Gamma_{zj/i}^\nu(t) \quad (17)$$

— вклад в (14) от спина  $j$ . Появление остальных членов ряда связано с несовпадением корреляционной функции произведения операторов

$$\prod_{p=1}^{2n} I_j^z(t_p)$$

с произведением двухспиновых корреляционных функций. В основном приближенном уравнении мы ограничимся первым членом (17) этого ряда. Остальная его часть подразумевается включенной в поправку (10). Как и должно быть, в пренебрежении флуктуациями (при  $\Gamma_{zj/i}(t) = 1$ ) из (15) получается произведение косинусов (7), а в пределе большого числа соседей уравнения (15)–(17) переходят в выражение для  $\Gamma_{xi}(t)$  с гауссовым случайным полем [15–19, 25, 29].

Тем самым, автокорреляционная функция  $P(t)$ , учитывающая флуктуации продольного локального поля, получена. Нам осталось вывести уравнение для автокорреляционной функции  $\Gamma_{zj/i}(t)$ . Возьмем уравнение (6) для соответствующей функции при сохранении в ряду для его ядра только первого члена [1, 16, 17, 26, 27] (напомним, что остальная часть этого ряда подразумевается отнесенной к поправочным членам уравнения (10)):

$$\frac{d}{dt} \Gamma_{zj}(t) = -2\xi^2 \sum_k b_{jk}^2 \int_0^t \Gamma_{xj}(t') \Gamma_{xk}(t') \Gamma_{zj}(t-t') dt'. \quad (18)$$

Для наглядности дальнейших преобразований мы выписали в (18) узельные индексы взаимодействующих спинов. Как было отмечено выше, такой вид уравнение имеет в пределе большого числа соседей. При ограниченном числе соседей становится важным исключить в автокорреляционных функциях взаимодействие со спинами, уже учтенное в явном виде через коэффициент  $b_{jk}^2$ . Проведя такую процедуру и заменив  $\Gamma_{xj}(t)$  на  $P_j(t)$ , получим уравнение

$$\frac{d}{dt} \Gamma_{zj/i}(t) = -2\xi^2 \sum_{k(\neq i)} b_{jk}^2 \int_0^t P_{j/ik}(t') P_{k/ij}(t') \Gamma_{zj/i}(t-t') dt', \quad (19)$$

где в обозначениях функций после косой черты, напомним, отмечены индексы спинов, взаимодействие с которыми исключается.

Система уравнений (15)–(17) и (19) самосогласованным образом определяет искомые автокорреляционные функции. Если затем функцию  $P(t)$  подставить в уравнение (8) на место  $\Gamma_\lambda(t)$ , то получим основное приближенное уравнение для  $M_x(t)$ , учитывающее флуктуации продольных полей. По этим уравнениям для первых двух моментов спектра ЯМР (коэффициентов разложения  $M_x(t)$  по степеням времени) получаем

$$M_2 = (1 + K)\lambda^2 S_1, \quad (20)$$

$$\frac{M_4}{M_2^2} = 1 + \frac{2}{1 + K} \left(1 + \frac{\nu\xi^2}{\lambda^2}\right) - 2 \left(1 + \frac{\nu\xi^2}{\lambda^2}\right) \frac{S_2}{(1 + K)S_1^2}.$$

Этот результат следует сравнить с точными выражениями для моментов [25, 30]:

$$M_2 = (1 + \xi)^2 S_1, \quad (21)$$

$$\frac{M_4}{M_2^2} = 3 - B - \frac{(2 - B)S_2}{S_1^2} + \frac{BS_3}{S_1^2},$$

$$B = \frac{4\xi}{1 + \xi} - \frac{6\xi^2}{(1 + \xi)^2}.$$

Из сравнения выражений для  $M_2$  находим соотношение

$$K = (1 + \xi)^2/\lambda^2 - 1,$$

которое переходит при  $\xi = 1/2$  в приведенную выше формулу (9). Приравняв в  $M_4$  коэффициенты перед имеющимися в (20) решеточными суммами, находим

$$\nu = (1 + 2\xi^2 - \lambda^2)/\xi^2. \quad (22)$$

В частности, значениям  $\nu = 1/2$  и  $\xi = 1/2$  отвечает  $\lambda^2 = 11/8$ .

Для восстановления недостающего вклада с  $S_3$  в выражении (20) для  $M_4$  перейдем от (8) к (10), заменим в нем  $\Gamma_\lambda(t)$  на  $P(t)$  и возьмем поправку  $\Phi(t)$  в виде

$$\Phi_4(t) = \frac{3BS_3M_2}{4S_1^2\lambda^2} \int_0^t \varphi(t - t') \Gamma_z^\nu(t') \{ \dot{P}(t - t')P(t') + P(t - t')\dot{P}(t') \} dt', \quad (23)$$

где

$$\varphi(t) = \int_0^t \Gamma_z^\nu(t') dt', \quad \dot{P}(t) = \frac{dP(t)}{dt},$$

а корреляционные функции под интегралом определены без ограничений на взаимодействие. Для наглядности приведем эту поправку в диаграммном представлении [16–18]:



рассматриваемых ориентаций поля константы взаимодействия с выбранными  $Z$  соседями принимают не более трех значений. Соответствующие три значения коэффициентов  $b_{ij}^2$  в уравнениях (17) и (19) будем обозначать  $b_q$  ( $q = 1, 2, 3$ ) и выражать в единицах  $M_2$ . Число соседей с коэффициентом взаимодействия  $b_q$  обозначим  $n_q$ . При ориентации [100] получаем

$$b_1 = d_c/27, \quad b_2 = 4b_1,$$

$$n_1 = 4, \quad n_2 = 2, \quad d_c = 0.898;$$

при ориентации [110] —

$$b_1 = d_c/36, \quad b_2 = 4b_1, \quad b_3 = 2b_1,$$

$$n_1 = 4, \quad n_2 = n_3 = 2, \quad d_c = 0.791;$$

при ориентации [111] —

$$b_1 = 4m/9, \quad b_2 = 4m, \quad b_3 = 27m/8,$$

$$n_1 = 6, \quad n_2 = 2, \quad n_3 = 12, \quad m = 8d_c/921, \quad d_c = 0.825.$$

Отношение к полному второму моменту вклада в него от оставленных  $Z$  соседей — константа  $d_c$  — определялась с помощью решеточных сумм из работы [12].

Сохраняя в уравнениях (15)–(17) и (19) только эти взаимодействия и взяв  $\xi = 1/2$ , получим следующую систему нелинейных уравнений для автокорреляционных функций:

$$\frac{d}{dt} F_q(t) = -\lambda^2 b_q \int_0^t \Gamma_{z/q}^\nu(t-t') F_q(t') dt', \quad (28)$$

$$\frac{d}{dt} \Gamma_{z/q}(t) = -\frac{1}{2} \int_0^t \Gamma_{z/q}(t-t') \left\{ \frac{b_1 n_1}{F_1^2(t')} + \frac{b_2 n_2}{F_2^2(t')} + \frac{b_3 n_3}{F_3^2(t')} - \frac{b_q}{F_q^2(t')} \right\} \frac{R_c^2(t') dt'}{F_q(t')}, \quad (29)$$

где

$$R_c(t) = F_1^{n_1}(t) F_2^{n_2}(t) F_3^{n_3}(t). \quad (30)$$

В то же время уравнение (10) для корреляционной функции  $x$ -проекции полного спина принимает следующий вид:

$$M_x(t) = P(t) + K \int_0^t \frac{dP(t')}{dt'} M_x(t-t') dt' - \int_0^t \Phi(t-t') M_x(t') dt', \quad (31)$$

где

$$\Phi(t) = \sum_{n=2} \Phi_{2n}(t), \quad (32)$$

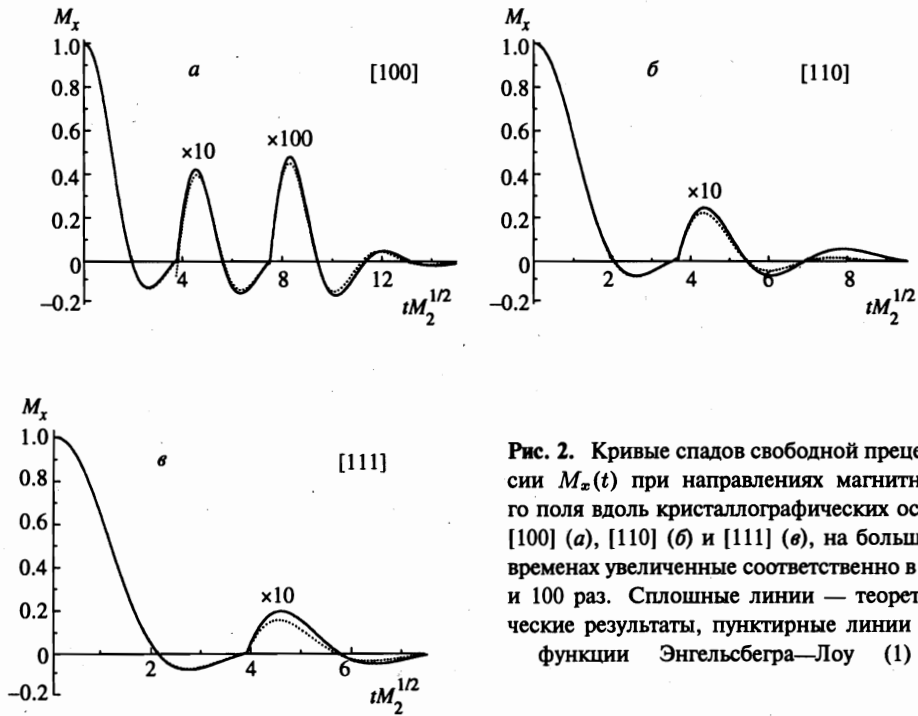


Рис. 2. Кривые спадов свободной прецессии  $M_x(t)$  при направлениях магнитного поля вдоль кристаллографических осей [100] (а), [110] (б) и [111] (в), на больших временах увеличенные соответственно в 10 и 100 раз. Сплошные линии — теоретические результаты, пунктирные линии — функции Энгельсберга—Лоу (1)

$$P(t) = R_c(t)R_f(t). \tag{33}$$

В (33) мы объединили вклад большого числа далеких спинов в виде автокорреляционной функции спина в гауссовом случайном поле:

$$R_f(t) = \exp \left\{ -\frac{4}{9} \lambda^2 (1 - d_c) \int_0^t (t - t') \Gamma_z^\nu(t') dt' \right\}, \tag{34}$$

где  $\Gamma_z(t)$  определяется из уравнения, отличающегося от (29) отсутствием в его ядре делителя  $F_q(t)$  и вычитаемого  $b_q/F_q^2(t)$ . Наконец, в (32)  $\Phi_4(t)$  определим формулой (23), а  $\Phi_{2n}(t)$  при  $n > 2$  — формулой (26).

Применив к системе нелинейных уравнений (28), (29) те же методы анализа, что в работах [1, 16–19], можно показать, что его решение имеет особые точки на оси мнимого времени (см. Приложение Б). Следовательно, спектр Фурье этого решения имеет экспоненциальные высокочастотные асимптотики, определяемые ближайшими особыми точками. Поскольку достигнутые в эксперименте расстройки недостаточно велики, чтобы ограничиться первым членом асимптотического ряда, мы, не останавливаясь на анализе особых точек, перейдем сразу к численному решению полученных уравнений.

Решение системы уравнений (28)–(31) выполнялось методом конечных разностей. Достаточная точность рассчитанных спадов свободной прецессии достигалась на временном интервале от  $t = 0$  до  $t = 20M_z^{-1/2}$ , разбитом на 2000 точек. Результаты показаны на рис. 2, а производные их спектров Фурье — на рис. 3. При расчете взято

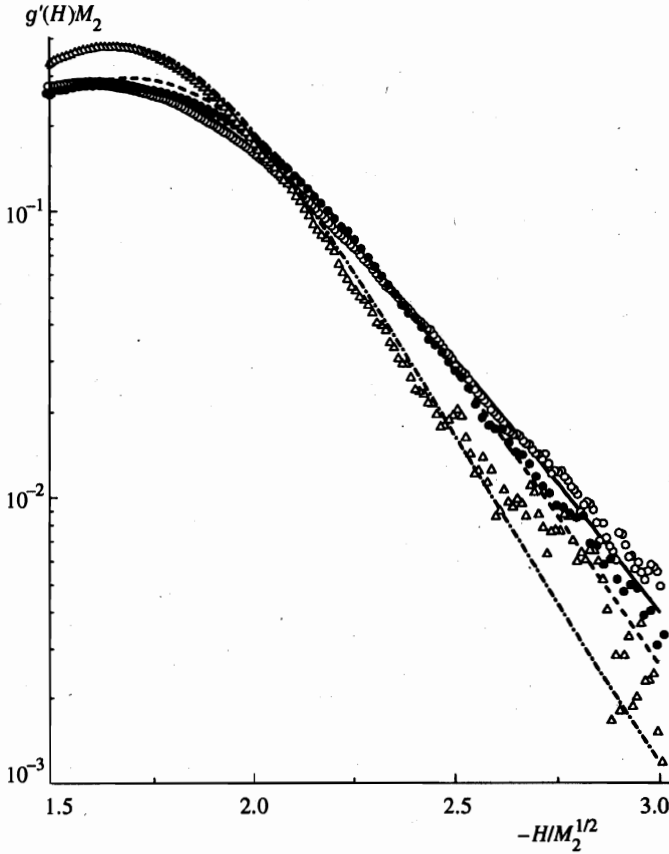


Рис. 3. Крылья производных фурье-спектров теоретических кривых, приведенных на рис. 2, в сравнении с экспериментальными крыльями спектров поглощения ЯМР  $^{19}\text{F}$  в  $\text{BaF}_2$ , показанными на рис. 1. Теоретические кривые: для ориентации [111] — сплошная, [110] — штриховая, [100] — штрихпунктирная

$\lambda^2 = 11/8$ ,  $\nu = 1/2$  и значения зависящих от ориентации параметров, приведенные в таблице. Численный анализ показал, что основное приближенное уравнение без поправок дает осциллирующие спады свободной прецессии с частотой осцилляций меньше экспериментальной. Добавление  $\Phi_4(t)$  увеличивает частоту осцилляций, но снижает амплитуду первого максимума (между вторым и третьим нулями). Поправка  $\Phi_6(t)$  позволила скорректировать это искажение. В ориентациях [110] и [111] учитывалась и поправка  $\Phi_8(t)$ , поскольку в этих ориентациях велика роль сложных корреляций в передаче поляризации. На экспериментальных спадах свободной прецессии это отражается, в частности, в неэквидистантности нулей (их сближении). Одно основное приближенное уравнение дает спад свободной прецессии с эквидистантными нулями и быстрее затухающей амплитудой. Только добавление поправочных членов позволяет добиться согласия с экспериментом. В частности, сохранившееся на рис. 2б различие при больших временах может быть ликвидировано добавлением  $\Phi_{10}(t)$ . Поскольку авторы работ [4–6, 10] не учитывали передачу поляризации через сложные корреляции и

ограничивались только основным приближенным уравнением, у них расчетные спады свободной прецессии в этих ориентациях значительно хуже согласуются с экспериментом.

Перейдем к результатам для крыла спектра ЯМР. Как видно на рис. 3, выбранное для описания флуктуаций локального поля приближение, выраженное в уравнениях (28) и (29), правильно описывает форму крыла и его ориентационную зависимость. Отсюда следует, что ускорение затухания крыла при переходе от ориентации поля [111] к [110] и далее к [100] связано в первую очередь с уменьшением числа соседей  $Z$ . На качественном уровне это можно объяснить тем, что поле создается  $Z$  соседями, но его изменение происходит от взаимодействия с  $Z - 1$  спинами. При этом при самосогласованном подходе так происходит каждый раз при вовлечении во взаимодействие с ростом времени все возрастающего числа новых спинов. Следовательно, для моментов высокого порядка можно ожидать соотношение

$$M_{2n}(Z)/[M_2(Z)]^n \sim M_{2n}(\infty)/[M_2(\infty)]^n [(Z-1)/Z]^n.$$

Отсюда для параметра в показателе экспоненты для крыла следует оценка

$$\tau_0(Z) \sim \tau_0(\infty) [Z/(Z-1)]^{1/2}.$$

На рис. 3 можно заметить, что рассчитанное крыло убывает немного круче, чем экспериментальное. Это может свидетельствовать о том, что ослабление флуктуаций продольного поля на самом деле происходит в меньшей степени, чем в нашем расчете при выборе параметра  $\nu = 1/2$ , или же о том, что следует включить в систему нелинейных уравнений большее число соседей. Отметим вместе с тем, что добавленные в уравнение (31) поправочные члены, как показал расчет, изменяют центр спектра, в частности положение максимумов производной, но практически не затрагивают крыло спектра.

Полученные уравнения динамики спиновой системы позволяют описывать помимо спектров поглощения ЯМР и другие эксперименты. Рассмотрим в качестве примера уже упоминавшийся выше эксперимент по измерению скорости кроссполаризации примеси редкого изотопа  $^{43}\text{Ca}$  из диполь-дипольного резервуара ядер  $^{19}\text{F}$  в кристалле  $\text{CaF}_2$  [11]. Зависимость скорости этого процесса от амплитуды радиочастотного поля  $H_1$  определяется формулой [11, 31]

$$1/T_{IS} = M_{2IS}g(H_1)/\pi,$$

где  $M_{2IS}$  — второй момент на ядре примеси от дипольного взаимодействия с ядрами фтора,  $g(H_1)$  — спектр корреляционной функции продольного локального поля (11) на ядре  $^{43}\text{Ca}$  от ядер фтора, нормированный на единицу по площади. Как можно заключить по величинам решеточных сумм [12, 31], в экспериментальных ориентациях поля [111] и [110] вклад с петлями еще меньше, чем было в случае поля на ядре  $^{19}\text{F}$ . Поэтому с большой точностью  $g(H_1)$  совпадает со спектром корреляционной функции  $\Gamma_z(t)$ . Уравнение для расчета этой функции с полным вторым моментом можно получить из уравнения (29) после устранения деления на  $F_q(t')$  и добавления в скобках вместо вычитаемого члена  $b_q/F_q^2(t')$  вклада от далеких спинов  $4(1-d_c)/9$ . Входящие в это уравнение функции  $F_q(t)$  рассчитываются по прежним нелинейным уравнениям. Ввиду медленного затухания  $\Gamma_z(t)$  временной интервал был увеличен до  $40/M_2^{1/2}$  и



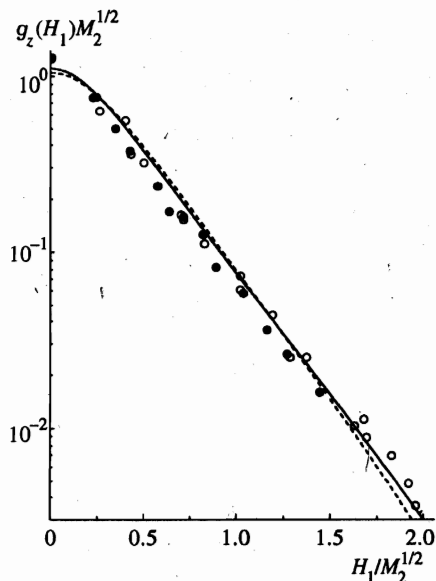


Рис. 4. Кроссполаризационные спектры для  $^{43}\text{Ca}-^{19}\text{F}$  в  $\text{CaF}_2$  при двух ориентациях магнитного поля. Экспериментальные данные Мак-Артура—Хана—Волстедта [11] показаны кружками (светлыми при  $\mathbf{H}_0 \parallel [111]$  и темными при  $\mathbf{H}_0 \parallel [110]$ ). Фурье-спектры корреляционных функций  $\Gamma_z(t)$  показаны сплошной линией при  $\mathbf{H}_0 \parallel [111]$  и штриховой при  $\mathbf{H}_0 \parallel [110]$ .

разбит на 64000 точек. Результаты расчета спектров показаны на рис. 4 вместе с экспериментальными данными. Сравнение показывает, что уравнения (28) и (29) хорошо описали кроссполаризацию и, следовательно, флуктуации продольного локального поля. Справедливости ради надо сказать, что уравнение с гауссовой функцией памяти [31] дало даже лучшее согласие. Причина в том, что экспериментально наблюдалась фактически центральная часть спектра  $\Gamma_z(t)$ , сильно суженного флуктуациями, о чем свидетельствует большое отношение его моментов  $M_{4z}/M_{2z}^2$ . Поэтому достоинства самосогласованного описания флуктуаций перед их описанием гауссовой функцией не проявились, тогда как проявилось уменьшение  $M_{4z}$  из-за отказа от учета взаимодействия с далекими спинами в нелинейных уравнениях (28)–(30).

Таким образом, мы убедились, что полученные уравнения правильно описывают эксперимент по кроссполаризации и крыло линии поглощения ЯМР, измеренное непрерывным методом. Если вернуться к результатам на рис. 1, полученным после фурье-преобразования формулы Энгельсберга—Лоу (1) для спадов свободной прецессии, то можно сделать вывод, что эта функция достаточно хорошо описывает крылья спектров в ориентациях [100] и [111], но в ориентации [110] приводит к заметно круче спадающему крылу.

Проанализируем теперь форму крыла, следующую из цитируемых выше теорий. Авторы работ [4, 5] вообще отказались от учета флуктуаций продольного локального поля, поэтому в их теории крыло спектра ЯМР спадает даже круче, чем крыло функции Гаусса. В работе [6] внесено существенное усовершенствование: неизменным рассматривается не все продольное локальное поле, а вклад в него от близких спинов (спинов ячейки), тогда как поле далеких спинов описано гаусс-гауссовским случайным процессом. В результате таких изменений крыло теоретического спектра ЯМР приблизилось к экспериментальному, но центр спектра стал описываться даже хуже. Подход с выделением ячейки получил свое дальнейшее развитие в работе [9]. Однако, поскольку вклад далеких спинов вводится в спад свободной прецессии домножением на экспо-

ненциальный сомножитель из функции Энгельсберга—Лоу (1), крыло получается таким же, как и у спектра этой функции. Наконец, в работе [10] флуктуирующим считается продольное локальное поле от всех спинов. Для задания изменений поля во времени использован разрывный марковский процесс, хорошо себя зарекомендовавший при описании изменений спектров ЯМР вследствие подвижности атомов и молекул [25, 32]. В жесткой решетке этот процесс является не совсем удачным приближением реальных флуктуаций локального поля, поскольку он дает лоренцево крыло спектра и, следовательно, бесконечное значение для всех спектральных моментов, тогда как в жесткой решетке они должны иметь конечные значения [25].

Иной подход, не использующий понятие продольного локального поля, применен в работе [8]. В этой работе преимущественный учет влияния диполь-дипольного взаимодействия между проекциями спинов на внешнее магнитное поле проведен в формализме непрерывной дроби. Показано, что при отбрасывании в диполь-дипольном гамильтониане взаимодействия между поперечными спиновыми компонентами коэффициенты в непрерывной дроби возрастают с ростом номера линейно. При включении отброшенного взаимодействия рост коэффициентов ускоряется. Для получения замкнутого выражения, допускающего расчет, авторам пришлось сделать предположение о виде этой зависимости. Было предложено экстраполировать квадратичную зависимость от номера, установленную по точным значениям первых четырех коэффициентов. Подобная зависимость была обнаружена ранее у анизотропной гейзенберговской модели [33]. Необычные свойства непрерывных дробей с такими коэффициентами обсуждались в работах [33, 34]. Для нас интересно, что при такой аппроксимации крыло спектра получается экспоненциальным, что согласуется с результатом нашей теории самосогласованного флуктуирующего поля. Тем самым, формальный переход в непрерывных дробях от линейной зависимости коэффициентов от номера к квадратичной получил в нашей теории физическое объяснение как переход от постоянных локальных полей к флуктуирующим. Далее, в этой же работе [8] для упрощения расчетов вместо квадратичной зависимости постулируется постоянство коэффициентов начиная с пятидесятого. В этом случае получается спектр с обрезанными крыльями. Обрезанными, правда, достаточно далеко от центра.

Приведенный обзор работ показывает, что главное достоинство предложенной теории перед другими состоит в том, что при вычислении корреляционных функций через самосогласованные уравнения отпадает необходимость в постулировании их формы или формы функции памяти в уравнениях для них. Другими достоинствами, позволившими добиться лучшего согласия с экспериментом, являются учет конечности числа ближайших соседей и передачи поляризации через сложные корреляции. Вместе с тем в дальнейшем предстоит уточнить оценку ослабления флуктуаций поля, более последовательно учесть вклад далеких спинов, а также вклад сложных петель.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, как импульсные, так и непрерывные исследования методом ЯМР выявили экспоненциальную зависимость крыльев спектра. Изменение параметров этой зависимости с ориентацией кристалла в магнитном поле не сводится к изменению второго момента спектра. Этот факт объяснен нами с помощью нелинейных уравнений для корреляционных функций, выведенных в приближении самосогласованного

флуктуирующего поля с учетом свойств реальной решетки. Показано, что крыло экспоненциальной формы — следствие самосогласованных флуктуаций локального поля. Вследствие анизотропии диполь-дипольного взаимодействия число ближайших соседей и вклад сложных корреляций изменяются с ориентацией, что ведет к изменению интенсивности флуктуаций локального поля и к дополнительной по сравнению со вторым моментом зависимости параметров крыла. Наоборот, если ограничиться приближением постоянных локальных полей, то можно прийти к ошибочному выводу, сделанному, например, Дж. Уо [35], о том, что спектр будет иметь границу, после превышения которой расстройкой радиочастотного поля последнее перестает нагревать спиновую систему. Как показано выше, это не так. Спектр хотя и экспоненциально слабый, но простирается практически до бесконечных частот. Этот вывод является важным для теории установления равновесия в спиновых системах.

Авторы благодарят П. П. Федорова за предоставление монокристалла  $\text{BaF}_2$ , В. А. Ацаркина, Ф. С. Джебарава и А. А. Лундина за обсуждение результатов работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Красноярского краевого фонда науки (грант 5F0068).

#### ПРИЛОЖЕНИЕ А

Согласно теории вычисления асимптотик интегралов [36], для достаточно больших частот фурье-образ функции Энгельсберга—Лоу (1) определяется ее поведением на оси мнимого времени вблизи точки ветвления  $t = iA$ . В этой области сделаем замену переменного  $t = i\tau$  и перепишем произведение, входящее в функцию (1), в новом виде:

$$\prod_{n=1} (1 + \alpha_n^2 \tau^2) = \frac{\text{sh}(b\tau)}{b\tau} \prod_{n=1} \frac{1 + \alpha_n^2 \tau^2}{1 + \tau^2 / (n\tau')^2}, \quad (\text{A.1})$$

где в произведении остались сомножители с первыми неэквидистантными нулями спада свободной прецессии, тогда как бесконечное произведение с эквидистантными нулями ( $t_n = n\tau'$ , отсутствовавший в работе [3] штрих добавлен, чтобы не путать с мнимым временем) собрано в функцию  $\sin(bt)/bt$  [3] с параметром  $b = \pi/\tau'$ . На интересующем нас интервале мнимой оси ( $iA, i\infty$ ) стоящее в правой части (A.1) произведение изменяется незначительно, поэтому подставим в (A.1) его значение  $D$  в точке  $t = iA$  ( $\tau = A$ ), величина которого в трех ориентациях следующая: 0.883 в [100], 0.514 в [110] и 0.690 в [111]. После этого искомая производная спектра выражается через функцию Макдональда, ограничившись первыми членами асимптотического ряда которой, получаем

$$\frac{d}{d\omega} g(\omega) \approx \frac{DC}{2b} \left( \frac{A}{2\pi} \right)^{1/2} \Omega^{-3/2} \exp \{ A(C - \Omega) \}, \quad (\text{A.2})$$

где

$$\Omega = [(\omega - b)^2 + C^2]^{1/2}.$$

При  $\omega = 2M_2^{1/2}$  значение (A.2) меньше рассчитанного спектра функции (1) на 15%, а начиная с  $2.5M_2^{1/2}$  практически совпадает с ним.

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Определим главную часть решения системы уравнений (28), (29) в окрестности особой точки с координатой  $\tau_0$ , используя метод аналогичный анализу Пенлеве подвижных особенностей нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений. С этой целью запишем ее в виде

$$F_q(t) \approx c_q(it + \tau_0)^{-\delta_q}, \quad \Gamma_{z/q}(t) \approx a_q(it + \tau_0)^{-\zeta_q}, \quad (\text{Б.1})$$

подставим в (28), (29) и сохраним в правых частях только главные члены. Из условия равенства левой и правой частей полученных уравнений для показателей сингулярностей находим

$$\begin{aligned} \delta_1 = \delta_2 = \delta_3 &= 2(1 + \nu) / [\nu(2Z - 3) - 1], \\ \zeta_1 = \zeta_2 = \zeta_3 &= (2 + \delta_1) / \nu = \delta_1(2Z - 3) - 2, \end{aligned} \quad (\text{Б.2})$$

тогда как для амплитуд получаем систему алгебраических уравнений:

$$\begin{aligned} a_q \zeta_1(1 + \zeta_1) &= \frac{1}{2} \frac{c^2}{c_q} \left( \frac{n_1 b_1}{c_1^2} + \frac{n_2 b_2}{c_2^2} + \frac{n_3 b_3}{c_3^2} - \frac{b_q}{c_q^2} \right), \\ \lambda^2 b_q a_q^\nu &= c_q \delta_1(1 + \delta_1), \quad c = c_1^{n_1} c_2^{n_2} c_3^{n_3}. \end{aligned}$$

Подобным же образом для характеристик функции

$$\Gamma_z(t) \approx a(it + \tau_0)^{-\zeta} \quad (\text{Б.3})$$

находим

$$\begin{aligned} \zeta = \zeta_1 + \delta_1 &= 2(2Z - 1 + \nu) / [\nu(2Z - 3) - 1], \\ a\zeta(1 + \zeta) &= \frac{c^2}{2} \left( \frac{n_1 b_1}{c_1^2} + \frac{n_2 b_2}{c_2^2} + \frac{n_3 b_3}{c_3^2} \right). \end{aligned} \quad (\text{Б.4})$$

Наконец, если подставить (Б.3) в (34), то получаем, что особенность у функции  $R_f(t)$  оказывается более сильной, чем у остальных функций. Для исправления этого несоответствия следует заменить показатель степени  $\nu$  на меньший  $\beta$ , определяемый условием  $\beta\zeta = 2$ . Причина в том, что изменения ориентаций спинов, удаленных от выделенного, приводят к меньшему изменению локального поля, чем переориентация соседних спинов. Точно так же следует заменить  $\nu$  на  $\beta$  в поправочных членах  $\Phi_{2n}(t)$ . Выше в тексте мы не делали этих замен, поскольку они не приводят к заметным изменениям расчетных кривых в рассматриваемых областях.

## Литература

1. В. Е. Зобов, А. А. Лундин, ЖЭТФ **106**, 1097 (1994).
2. С. R. Bruce, Phys. Rev. **107**, 43 (1957).
3. M. Engelsberg and I. J. Lowe, Phys. Rev. B **10**, 822 (1974).

4. K. W. Becker, T. Plefka, and G. Sauermann, *J. Phys. C* **9**, 4041 (1976).
5. G. Sauermann and M. Wiegand, *Physica B* **103**, 309 (1981).
6. Г. Е. Карнаух, А. А. Лундин, Б. Н. Провоторов, К. Т. Сумманен, *ЖЭТФ* **91**, 2229 (1986).
7. R. N. Shakhmuratov, *J. Phys.: Condens. Matter.* **3**, 8683 (1991).
8. J. Jensen, *Phys. Rev. B* **52**, 9611 (1995).
9. А. А. Лундин, *ЖЭТФ* **110**, 1378 (1996).
10. Б. Н. Провоторов, Т. П. Кулагина, Г. Е. Карнаух, *ЖЭТФ* **113**, 967 (1998).
11. D. A. McArthur, E. L. Hahn, and R. E. Walstedt, *Phys. Rev.* **188**, 609 (1969).
12. H. T. Stokes and D. C. Ailion, *Phys. Rev. B* **15**, 1271 (1977).
13. C. Cusumano and G. J. Troup, *Phys. Stat. Sol. (b)* **65**, 655 (1974).
14. В. А. Азаркин, Г. А. Васнева, В. В. Демидов, *ЖЭТФ* **91**, 1523 (1986).
15. M. Blume and J. Hubbard, *Phys. Rev. B* **1**, 3815 (1970).
16. В. Е. Зобов, Препринты 514Ф и 518Ф, ИФ СО РАН, Красноярск (1988).
17. В. Е. Зобов, *ТМФ* **77**, 426 (1988); **84**, 111 (1990).
18. А. А. Lundin, A. V. Makarenko, and V. E. Zobov, *J. Phys.: Condens. Matter.* **2**, 10131 (1990).
19. В. Е. Зобов, М. А. Попов, *ТМФ* **112**, 479 (1997).
20. R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol. 1, Interscience, New York (1963).
21. Э. И. Федин, И. К. Шмырев, А. И. Китайгородский, в сб. *Парамагнитный резонанс*, Наука, Москва (1971), с. 283.
22. G. W. Canters and C. S. Johnson, Jr., *J. Mag. Resonance* **6**, 1 (1972).
23. E. R. Andrew, *Phys. Rev.* **91**, 425 (1953).
24. K. W. Vollmers, I. J. Lowe, and M. Punkkinen, *J. Mag. Resonance* **30**, 33 (1978).
25. А. Абрагам, *Ядерный магнетизм*, Изд-во иностр. лит., Москва (1963).
26. P. Borckmans and D. Walgraef, *Physica* **35**, 80 (1967); *Phys. Rev.* **167**, 282 (1968).
27. P. Borckmans and D. Walgraef, *Phys. Rev. B* **7**, 563 (1973).
28. М. И. Булгаков, А. Д. Гулько, Ф. С. Джепаров и др., *Письма в ЖЭТФ* **58**, 614 (1993).
29. P. W. Anderson and P. R. Weiss, *Rev. Mod. Phys.* **25**, 269 (1953).
30. А. Леше, *Ядерная индукция*, Изд-во иностр. лит., Москва (1963).
31. D. E. Demco, J. Tegenfeldt, and J. S. Waugh, *Phys. Rev. B* **15**, 4133 (1975).
32. В. Е. Зобов, в сб. *Радиоспектроскопия твердого тела. Вып. 1*, ИФ СО РАН, Красноярск (1974), с. 22.
33. M. Böhm, H. Leschke, M. Henneke et al., *Phys. Rev. B* **49**, 417 (1994).
34. M. H. Lee, J. Kim, W. P. Cummings, and R. Dekeyser, *J. Phys.: Condens. Matter.* **7**, 3187 (1995).
35. J. S. Waugh, in *NMR and More in Honour of Anatole Abragam*, ed. by M. Goldman, M. Porneuf, Les Editions de Physique Les Ulis, France (1994), p. 353.
36. М. В. Федорюк, *Асимптотика: Интегралы и ряды*, Наука, Москва (1987).