

# О ФОРМЕ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ЯМР И КРОСС-РЕЛАКСАЦИИ В ГЕТЕРОЯДЕРНОЙ СПИНОВОЙ СИСТЕМЕ

*В. Е. Зобов, А. А. Лундин\*, О. Е. Родионова*

*Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук  
117334, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 9 декабря 2000 г.

Развита динамическая теория гетероядерных спиновых систем в твердых телах при высоких температурах. Для временных спиновых корреляционных функций в приближении самосогласованного флуктуирующего локального поля получена система нелинейных интегральных уравнений. При этом учтены поправки, возникающие вследствие корреляций флуктуирующих локальных полей, существующие в реальных решетках. Теория применена к описанию имеющихся экспериментальных данных для кристалла LiF (система с двумя сортами ядер). При ориентациях магнитного поля вдоль основных кристаллографических осей рассчитаны сигналы свободной прецессии для ядер Li и F, а также спектры гармонической кросс-релаксации, кросс-поляризации изотопа  $^6\text{Li}$  и деполяризации изотопа  $^8\text{Li}$ . Достигнуто хорошее согласие между теорией и экспериментом.

PACS: 76.20.+q

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В экспериментах с использованием ЯМР в твердом теле в зависимости от выбранной методики наблюдения сигнала регистрируются спектры различных временных корреляционных функций (ВКФ). Разумеется, проще всего регистрируется спектр поглощения ЯМР — фурье-образ ВКФ, называемой сигналом свободной прецессии, который с помощью стандартных импульсных спектрометров наблюдают и непосредственно. В более изощренных экспериментах регистрируют различные варианты кросс-релаксационных спектров.

Всевозможные кросс-релаксационные методики резко повысили чувствительность ЯМР, позволили записать спектры ядерных изотопов, имеющих малую естественную распространенность и, наконец, породили двух- и трехмерную фурье-спектроскопию ЯМР, которая весьма важна для прикладных (прежде всего структурных) исследований (см., например, [1]).

С другой стороны, спектры кросс-релаксации, как, впрочем, и все остальные спектры ЯМР твер-

дого тела, отражают процессы установления равновесия при различных условиях в системе многих взаимодействующих тел. Таким образом, задачи о форме спектров ВКФ, наблюдаемых методами ЯМР, представляют собой частные реализации центральной проблемы неравновесной статистической механики. В гетероядерных системах (т. е. в веществах с несколькими сортами ядер с существенно различающимися ларморовскими частотами) в процессе установления равновесия между различными подсистемами особую роль играет форма далеких крыльев спектров, скорость их убывания в зависимости от расстройки. Соответствующая библиография и подробный анализ экспериментальных работ приведен в статье [2].

Здесь отметим, что корректный расчет формы крыльев спектра по сравнению с расчетом центральной его части предъявляет существенные дополнительные требования к теории (ср. [3–5] и [6]).

В 1969 г. Мак-Артур, Хан и Вальстедт [7] впервые экспериментально наблюдали экспоненциальную зависимость скорости кросс-релаксации от расстройки в условиях двойного резонанса при больших значениях расстройки (на крыле спектра). В

\*E-mail: andylun@orc.ru

дальнейшем экспоненциальная зависимость в области крыльев спектров ЯМР была неоднократно подтверждена экспериментально для различных твердых тел при различных методиках регистрации ЯМР (см. [2, 8]).

Впервые качественные объяснения наблюдавшимся экспериментальным фактам для гомоядерных спиновых систем были приведены в работах [6, 9], а для гетероядерных — в [2]. Теория, развитая в работах [2, 6], основана на построении диаграммного разложения для ВКФ, причем главное приближение теории, принятое в этих статьях, предполагало наличие бесконечно большого числа  $Z$  эквивалентных ближайших соседей, окружающего атомное ядро в решетке, реализованное за счет устремления размерности пространства к бесконечности ( $d \rightarrow \infty$ ). При этом все характеристики системы оказывались выраженными через один масштабный параметр — второй момент спектра.

В работе [2] для гетероядерной спиновой системы в том же приближении, что и в [6], нами были даны аналитические оценки частотных асимптотик спектров ВКФ, наблюдаемых в различных экспериментах по ЯМР лития, выполненных преимущественно при ориентации внешнего магнитного поля вдоль направления [111] для кристаллов LiF — традиционного модельного кристалла, имеющего гетероядерную спиновую систему. Достигнутое в [2] согласие между теорией и экспериментом было лишь качественным.

В предлагаемой работе, благодаря переходу к реальным решеткам с размерностью  $d = 3$ , получены существенно более корректные результаты, позволяющие, в частности, отследить предасимптотический режим для крыльев спектров, что существенно при описании абсолютного большинства имеющихся экспериментальных данных, в том числе и для описания спектров  $\beta$ -ЯМР, наблюдавшихся в работах [10, 11].

## 2. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ВРЕМЕННЫХ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ

Как известно [3], в немагнитных твердых телах основным взаимодействием, уширяющим спектр ЯМР и, таким образом, определяющим как динамические, так и термодинамические свойства ядерной спиновой подсистемы образца, является секулярная часть магнитного диполь-дипольного взаимодействия ядер между собой:

$$H = \sum_{\alpha} H_{hom}^{(\alpha)} + \sum_{\alpha > \beta} H_{het}^{(\alpha, \beta)}, \quad (1)$$

$$H_{hom}^{(\alpha)} = \sum_{i > j} b_{ij}^{(\alpha)} \times \left\{ S_{zi}^{(\alpha)} S_{zj}^{(\alpha)} - \frac{1}{4} [S_{+i}^{(\alpha)} S_{-j}^{(\alpha)} + S_{-i}^{(\alpha)} S_{+j}^{(\alpha)}] \right\}. \quad (2)$$

Гамильтониан (2) описывает взаимодействие внутри спиновой подсистемы ядер сорта с номером  $\alpha$ :

$$H_{het}^{(\alpha, \beta)} = \sum_{k, m} b_{km}^{(\alpha, \beta)} S_{zk}^{(\alpha)} S_{zm}^{(\beta)} \quad (3)$$

— секулярная часть диполь-дипольного взаимодействия спинов сортов  $\alpha$  и  $\beta$ . Дипольные коэффициенты,  $b_{ij}^{(\alpha)}$ ,  $b_{km}^{(\beta)}$ , как обычно, определяются взаимным расположением взаимодействующих спинов и направлением внешнего магнитного поля [3]:

$$b_{ij}^{(\alpha)} = \frac{\gamma_{\alpha}^2 h^2}{r_{ij}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}), \quad (4)$$

$$b_{km}^{(\alpha, \beta)} = \frac{\gamma_{\alpha} \gamma_{\beta} h^2}{r_{km}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{km}).$$

Обозначения стандартны [3]: здесь  $\mathbf{r}_{ij}$  — межъядерный вектор, разделяющий спины  $i$  и  $j$ ,  $\theta_{ij}$  — угол, который этот вектор составляет с внешним магнитным полем,  $\gamma_{\alpha}$ ,  $\gamma_{\beta}$  — гиромагнитные отношения ядер.

Как известно, фурье-образ спектра поглощения ЯМР спинов сорта  $\alpha$  — сигнал свободной прецессии, возникающий при приложении к равновесной спиновой системе  $\pi/2$ -импульса, пропорционален ВКФ:

$$\Gamma^{(\alpha)}(t) = \frac{\text{Sp} \left( S_x^{(\alpha)}(t) S_x^{(\alpha)} \right)}{\text{Sp} \left( S_x^{(\alpha)2} \right)}. \quad (5)$$

Здесь  $S_x^{(\alpha)}$  — полная  $x$ -компонента спинов сорта  $\alpha$ ,  $S_x^{(\alpha)}(t)$  — решение уравнения Гейзенберга

$$\frac{dS_x^{(\alpha)}(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [H, S_x^{(\alpha)}] \quad (6)$$

с гамильтонианом (1). В дальнейшем нам понадобятся также вспомогательные автокорреляционные функции для продольной и поперечной компонент индивидуального спина:

$$\Gamma_0^{(\alpha)}(t) = \frac{\text{Sp} \left( S_{xi}^{(\alpha)}(t) S_{xi}^{(\alpha)} \right)}{\text{Sp} \left( S_{xi}^{(\alpha)2} \right)}, \quad (7)$$

$$\Gamma_z^{(\alpha)}(t) = \frac{\text{Sp} \left( S_{zi}^{(\alpha)}(t) S_{zi}^{(\alpha)} \right)}{\text{Sp} \left( S_{zi}^{(\alpha)2} \right)}. \quad (8)$$

В то время как поперечные компоненты локального поля определяются взаимодействием только со спинами того же сорта,

$$h_i^{q(\alpha)} = -\frac{1}{2} \sum_j b_{ij}^{(\alpha)} S_{qj}^{(\alpha)}, \quad q = x, y, \quad (9)$$

в продольные компоненты поля вносит вклад взаимодействие (3) со спинами других сортов:

$$h_i^{z(\alpha)} = \sum_j b_{ij}^{(\alpha)} S_{zj}^{(\alpha)} + \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_k b_{ik}^{(\alpha, \beta)} S_{zk}^{(\beta)}. \quad (10)$$

Ранее [2, 12–14] было показано, что корреляционные функции компонент локального поля (9), (10) при большом числе  $Z$  эквивалентных ближайших соседей, окружающих спин в решетке ( $Z \rightarrow \infty$ ), пропорциональны ВКФ (7) и (8):

$$g_x^{(\alpha)}(t) = \frac{\text{Sp} \left\{ h_i^{x(\alpha)}(t) h_i^{x(\alpha)} \right\}}{\text{Sp} E} = \frac{1}{4} \Delta_{\alpha\alpha}^2 \Gamma_0^{(\alpha)}(t), \quad (11)$$

$$g_z^{(\alpha)}(t) = \frac{\text{Sp} \left\{ h_i^{z(\alpha)}(t) h_i^{z(\alpha)} \right\}}{\text{Sp} E} = \Delta_{\alpha\alpha}^2 \Gamma_z^{(\alpha)}(t) + \sum_{\beta} \Delta_{\alpha\beta}^2 \Gamma^{(\beta)}(t), \quad (12)$$

где  $E$  — единичная матрица,

$$\begin{aligned} \Delta_{\alpha\alpha}^2 &= \frac{1}{3} S^{(\alpha)} \left( S^{(\alpha)} + 1 \right) \sum_j b_{ij}^{(\alpha)2}, \\ \Delta_{\alpha\beta}^2 &= \frac{1}{3} S^{(\beta)} \left( S^{(\beta)} + 1 \right) \sum_n b_{mn}^{(\alpha, \beta)2} \end{aligned} \quad (13)$$

— средние квадраты двух вкладов в продольную компоненту локального поля на спине сорта  $\alpha$ . Аналогичные выражения для поля на спинах сорта  $\beta$  получаются с помощью очевидной перестановки индексов. Причиной, позволяющей отбросить перекрестные корреляционные вклады, пропорциональные слагаемым типа  $\text{Sp} \{ S_{zi}^{(\alpha)}(t) S_{zj}^{(\alpha)} \}$  в ВКФ (11), (12), является структура коэффициентов разложения в ряды по степеням времени этих функций.

Коэффициент при нулевой степени времени в перекрестной ВКФ равен нулю; автокорреляционной — единице. Отношение квадратичных членов определяется отношением решеточных сумм вида [2]

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \sum_{i,j,k} b_{ik}^{(\alpha, \beta)} b_{jk}^{(\alpha, \beta)} b_{ij}^{(\alpha)2} / \sum_{i,j,k} b_{ik}^{(\alpha, \beta)} b_{ij}^{(\alpha)2} = \\ &= S'_3 / S_1 S'_1. \end{aligned} \quad (14)$$

Для кубических решеток типа NaF, LiF при ориентации внешнего магнитного поля вдоль кристаллографических направлений [100], [110] и [111] это отношение весьма мало (см. ниже табл. 2). Коэффициенты при больших степенях времени содержат более сложные решеточные суммы. Однако структура коэффициентов разложения для перекрестных ВКФ такова, что их решеточные суммы обязательно содержат петлю из связей, тогда как среди вкладов в автокорреляционные функции присутствуют вклады, имеющие структуру деревьев, без петель. Проведенные оценки и численные расчеты показывают (см. [2]), что при больших значениях  $Z$  ( $d \rightarrow \infty$ ) увеличение размеров петель или их числа в решеточной сумме лишь увеличивает различия в величинах между указанными классами решеточных сумм.

В случае гетероядерного спин-спинового взаимодействия, описываемого гамильтонианом (1), ВКФ произведения операторов локального поля  $h_i^{q(\alpha)}(t)$  числом более двух распадается на сумму произведений всевозможных парных средних (11) и (12) [2], как и в случае гомоядерного взаимодействия [12, 13].

Указанное свойство, наряду с независимостью различных вкладов в локальное поле, представляет собой определение гауссова случайного процесса [15]. В ситуации, когда временные изменения вкладов в локальное поле вызваны спин-спиновым взаимодействием (1), именно отбрасывание решеточных петель и влечет независимость флуктуаций. При этом условии абсолютной независимости временных флуктуаций компонент локального поля, строго говоря, справедливо только для модельных решеток, у которых устремление числа соседей  $Z$  к бесконечности достигается за счет стремления к бесконечности размерности пространства (т. е. на гиперкубических решетках большой размерности), а не за счет, скажем, бесконечного увеличения радиуса взаимодействия.

Тем не менее, в силу упомянутых выше численных оценок и расчетов различных решеточных сумм, будем предполагать, что и для кубических решеток локальное магнитное поле, действующее на спин, является трехмерным (трехкомпонентным) гауссовым случайным полем.

Уравнения для ВКФ спина, прецессирующего в произвольном гауссовом случайном поле, получены в работе [13]. Учитывая, что в случае гетероядерной спиновой системы такие уравнения должны быть выписаны для спинов каждого сорта, приходим к системе интегральных уравнений:

$$\frac{d}{dt}\Gamma_q^{(\alpha)}(t) = - \int_0^t K_q^{(\alpha)}(t-t')\Gamma_q^{(\alpha)}(t')dt', \quad (15)$$

где индекс  $\alpha$  нумерует спиновые подсистемы, а  $q = 0, z, \dots$  ( $0$  —  $x$ -компонента спина;  $x$ -компонента суммарного спина системы входит без индекса) — спиновые проекции. Функция памяти  $K_q^{(\alpha)}(t)$  задается рядом с бесконечным числом слагаемых [2]. Далее будем, без ограничения общности, предполагать наличие в системе лишь двух сортов спинов.

Уравнения (15) были получены для взаимодействия с произвольной магнитной анизотропией. В то же время использование аксиальной симметрии гамильтониана (1), имеющее целью преимущественный учет продольной компоненты локального поля, принципиально улучшает сходимость ряда для функции памяти в гомоядерной спиновой системе [5, 6, 16–18].

В этой связи, как и в [2, 6, 17], целесообразным оказывается преобразование уравнений (15) к форме

$$\Gamma_q^{(\alpha)}(t) = G^{(\alpha)}(t) - \int_0^t G^{(\alpha)}(t-t') \times \int_0^{t'} \{K_q^{(\alpha)}(t'') - K_{q0}^{(\alpha)}(t'')\} \Gamma_q^{(\alpha)}(t'-t'')dt'dt'', \quad (16)$$

где

$$G^{(\alpha)}(t) = \exp \left\{ - \sum_{\beta} \Delta_{\alpha\beta}^2 \int_0^t \int_0^{t'} \Gamma_z^{(\beta)}(t'')dt'dt'' \right\} \quad (17)$$

— ВКФ спина, вращающегося в локальном поле, имеющем только продольную компоненту, аналогичную используемой в модели Андерсона [19]. Уравнения для  $\Gamma_z^{(\alpha)}(t)$  оставим без изменений.

Имея в виду описание экспериментальных результатов, полученных для кристаллов LiF, выпишем основные уравнения ядерной спиновой подсистемы этого кристалла в низшем приближении для функции памяти в явном виде:

$$G^{(1)}(t) = \exp \left\{ - \Delta_{11}^2 \int_0^t \int_0^{t'} dt'dt'' \Gamma_z^{(1)}(t'') - \Delta_{12}^2 \int_0^t \int_0^{t'} dt'dt'' \Gamma_z^{(2)}(t'') \right\},$$

$$G^{(2)}(t) = \exp \left\{ - \Delta_{21}^2 \int_0^t \int_0^{t'} dt'dt'' \Gamma_z^{(1)}(t'') - \Delta_{22}^2 \int_0^t \int_0^{t'} dt'dt'' \Gamma_z^{(2)}(t'') \right\},$$

$$\Gamma_z^{(1)}(t) = 1 - \frac{1}{2} \Delta_{11}^2 \int_0^t \int_0^{t'} dt'dt'' \Gamma_0^{(1)2}(t'-t'') \Gamma_z^{(1)}(t''),$$

$$\Gamma_z^{(2)}(t) = 1 - \frac{1}{2} \Delta_{22}^2 \int_0^t \int_0^{t'} dt'dt'' \Gamma_0^{(2)2}(t'-t'') \Gamma_z^{(2)}(t''), \quad (18)$$

$$\Gamma_0^{(1)}(t) = G^{(1)}(t) - \frac{1}{4} \Delta_{11}^2 \int_0^t dt' G^{(1)}(t-t') \times \int_0^{t'} dt'' \Gamma_0^{(1)}(t'-t'') \Gamma_z^{(1)}(t'-t'') \Gamma_0^{(1)}(t''),$$

$$\Gamma_0^{(2)}(t) = G^{(2)}(t) - \frac{1}{4} \Delta_{22}^2 \int_0^t dt' G^{(2)}(t-t') \times \int_0^{t'} dt'' \Gamma_0^{(2)}(t'-t'') \Gamma_z^{(2)}(t'-t'') \Gamma_0^{(2)}(t'').$$

В выражениях (18) и ниже ядра лития входят под номером 1, фтора — под номером 2.

Величины  $\Delta_{\alpha\beta}^2$  из уравнений (11)–(13), (18) для трех главных ориентаций постоянного магнитного поля относительно кристаллографических осей были рассчитаны нами с помощью решеточных сумм из работы [20] и приведены в табл. 1. Расчеты моментов проводились без учета наличия изотопа  $^6\text{Li}$ . Следствия наличия в образце небольшого количества изотопа  $^6\text{Li}$ , имеющего естественную распространенность 7.2%, обсуждаются ниже.

### 3. ФОРМА СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В LiF

В работах [10, 11] была детально исследована ориентационная зависимость спектров поглощения ЯМР  $\beta$ -активных ядер  $^8\text{Li}$  в монокристалле LiF. В частности, исключительно высокая чувствительность метода позволила тщательно изучить форму крыльев спектров, которым в этих работах было уделено особое внимание.

Таблица 1. Средние квадраты гомо- и гетероядерных вкладов в продольные локальные поля в LiF

Величина	$\mathbf{H}_0 \parallel [111]$	$\mathbf{H}_0 \parallel [110]$	$\mathbf{H}_0 \parallel [100]$
$\Delta_{22}^2, (\text{рад/с})^2$	$2838 \cdot 10^6$	$2581 \cdot 10^6$	$1809 \cdot 10^6$
$\Delta_{21}^2/\Delta_{22}^2$	0.3065	1.9559	9.7209
$\Delta_{12}^2/\Delta_{22}^2$	0.0613	0.3912	1.9444
$\Delta_{11}^2/\Delta_{22}^2$	0.1455	0.1455	0.1455

Поскольку чувствительность метода  $\beta$ -ЯМР-спектроскопии позволяет исследовать сигналы поглощения всего лишь от одного ядра (в условиях эксперимента число ядер  $^8\text{Li}$ , одновременно существующих в образце, не превосходит  $10^8$ ), будем полагать, что действующее на ядра  $^8\text{Li}$  локальное поле имеет только продольную компоненту и, таким образом, сигнал поглощения  $^8\text{Li}$  адекватно определяется «андерсоновской» ВКФ типа  $G^{(1)}(t)$  из системы (18), поскольку в силу малости концентраций ядер  $^6\text{Li}$ ,  $^8\text{Li}$  в образце вероятность обнаружить их в качестве близких соседей невелика.

В то же время следует учесть разницу во временных масштабах убывания ВКФ  $G^{(1)}(t)$  для ядер  $^7\text{Li}$  и  $^8\text{Li}$ . Отношение величин  $\Delta_{\alpha\beta}^2$  для них равно

$$\mu = \gamma_{^8\text{Li}}^2/\gamma_{^7\text{Li}}^2 \approx 0.14. \quad (19)$$

Этой же величине равно и отношение показателей экспонент соответствующих ВКФ из системы (19). Отсюда следует простое соотношение между самими функциями:

$$G_{^8\text{Li}}^{(1)} = \left[ G_{^7\text{Li}}^{(1)}(t) \right]^\mu. \quad (20)$$

Для расчета спектров поглощения  $\beta$ -ЯМР система связанных интегральных уравнений (18) была решена нами численно. Решение проводилось методом итераций: в качестве «затравочного» приближения для функций  $G^{(\alpha)}(t)$  выбирались выражения вида

$$\begin{aligned} G_0^{(1)}(t) &= \exp \left\{ -\Delta_{11}^2 t^2/2 - \Delta_{12}^2 t^2/2 \right\}, \\ G_0^{(2)}(t) &= \exp \left\{ -\Delta_{21}^2 t^2/2 - \Delta_{22}^2 t^2/2 \right\}. \end{aligned} \quad (21)$$

Подстановка функций (21) в систему (18) позволяет начать итерационный процесс. При больших временах вследствие разных скоростей затухания ВКФ поперечных и продольных компонент спинов в итерационной процедуре появляется неустойчивость. При появлении ее признаков итерации прекращались,

и в качестве новых «затравочных» ВКФ использовались функции  $G^{(\alpha)}(t)$ , численно рассчитанные к тому моменту времени, что позволяло существенно расширить временной интервал для устойчивого расчета. Таким образом, искомые ВКФ были рассчитаны на временном интервале от 0 до 800 мкс для трех главных ориентаций постоянного магнитного поля вдоль кристаллографических осей. Далее для расчета спектров численно выполнялось преобразование Фурье. Результаты расчетов в сопоставлении с экспериментальными приведены на рис. 1. Видно, что рассчитанная форма крыльев спектров ВКФ  $G^{(1)}(t)$  хорошо совпадает с измеренной в экспериментах [10, 11].

К сожалению, для гетероядерных систем в литературе отсутствуют столь же детальные экспериментальные исследования формы спектров поглощения обычного ЯМР (включая крылья линии), какие имеются для гомоядерной системы [8, 21] спинов с простой кубической решеткой  $\text{CaF}_2$ . Тем не менее сигналы свободной прецессии ядер  $^7\text{Li}$  и фтора на временном интервале, содержащем два-три нуля для главных ориентаций постоянного магнитного поля, опубликованы в работе [22]. Наблюдаемые сигналы описываются корреляционными функциями  $\Gamma(t)$ . Для их расчета система (18) должна быть дополнена двумя уравнениями для этих функций. Требуемые уравнения получаются из двух последних уравнений системы (18) при замене коэффициента перед интегралом на  $5/4$ . Рассчитанные с помощью этих уравнений и системы (18) сигналы свободной прецессии в сопоставлении с экспериментальными кривыми из [22] приведены на рис. 2 и 3. Как видно из рисунков, рассчитанные кривые согласуются с экспериментальными лишь качественно. Последнее обстоятельство, разумеется, не является удивительным. В отличие от крыльев спектра, характер которых в основном определяется комбинационными многоспиновыми процессами, в которые вовлечены только спины далекого окружения [6, 17], централь-

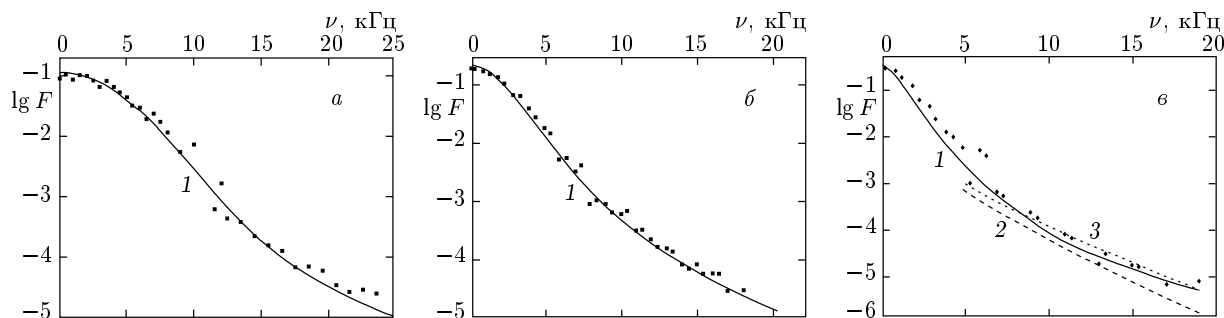


Рис. 1. Спектры  $\beta$ -ЯМР ядер  ${}^8\text{Li}$  в LiF при ориентациях внешнего магнитного поля вдоль направлений [100] (а), [110] (б) и [111] (в). Точки — эксперимент [10, 11]; кривые 1 — фурье-спектр правой части формулы (20) при расчете искомого ВКФ с помощью системы (18); 2 и 3 — асимптотическая формула из [2] соответственно при  $\tau = 55$  и 45 мкс

ная часть спектра ЯМР, ответственная за появление осцилляций в сигналах свободной прецессии, определяется взаимодействием с ближайшими соседями, число которых  $Z$  конечно (а не бесконечно, как предполагалось при получении системы (18)). В частности, например, спектр продольной компоненты локального поля, создаваемого ближайшими соседями, будет не гауссовым, а биномиальным с заметной дискретностью, если отвлечься от поперечного флип-флоп-взаимодействия [23, 24].

По этой причине введенные нами гауссовы «функции Грина свободной частицы» [16, 17] должны быть для ближайших соседей заменены в простейшем случае (см. обсуждение ниже) на ВКФ, соответствующие биномиальному распределению:

$$G_0^{(\alpha)}(t) = R'_{\alpha\alpha}(t)R'_{\alpha\beta}(t), \quad (22)$$

$$R'_{\alpha 2}(t) = \prod_{f \neq 0} \cos \frac{b_{0f}^{(\alpha,2)} t}{2}, \quad (23)$$

$$R'_{\alpha 1}(t) = \prod_{l \neq 0} \left( \frac{1}{2} \cos \frac{b_{0l}^{(\alpha,l)} t}{2} + \frac{1}{2} \cos \frac{3b_{0l}^{(\alpha,l)} t}{2} \right), \quad (24)$$

где индекс 0 относится к некоторому фиксированному спину сорта  $\alpha$ , индекс  $f$  принимает значения, соответствующие позициям фтора, а  $l$  — лития.

Как и для гомоядерной спиновой системы [6, 17] для гетероядерной системы уравнения (18) могут быть линеаризованы, и для описания сигналов свободной прецессии мы приходим к уравнению модели парных взаимодействий [5, 6, 17, 23, 25]:

$$\Gamma^{(\alpha)}(t) = G_0^{(\alpha)}(t) - A^2 \int_0^t G_0^{(\alpha)}(t-t') \times \int_0^{t'} G_0^{(\alpha)}(t'-t'') \Gamma^{(\alpha)}(t'') dt' dt''. \quad (25)$$

В то же время следует подчеркнуть, что для получения крыльев спектров ВКФ нелинейность системы (18) принципиально важна [2, 6, 17].

Вообще говоря, биномиальные спектральные компоненты ВКФ (23), (24) должны быть уширены вследствие поперечного взаимодействия спинов, создающих локальное поле на выделенном. В разделе, посвященном трехспиновой кросс-релаксации, обсуждаются способы учета воздействия поперечного взаимодействия на компоненту продольного локального поля (уравнения (43)–(46)).

Простое уравнение (25) дает относительно неплохое согласие с экспериментальными результатами, если использовать в качестве «затравочного» спектра биномиальное распределение. Однако для улучшения согласия следует учесть поправки к неприводимому оператору  $G_0^{(\alpha)}(t)$  за счет четырехвершинных неприводимых диаграмм [6, 17]. Поскольку структура этих поправок довольно сложна [6] и существенно зависит от выбора начального приближения, далее будем использовать для описания сигнала свободной прецессии в LiF несколько модифицированное уравнение, поправки к которому имеют существенно более простой вид:

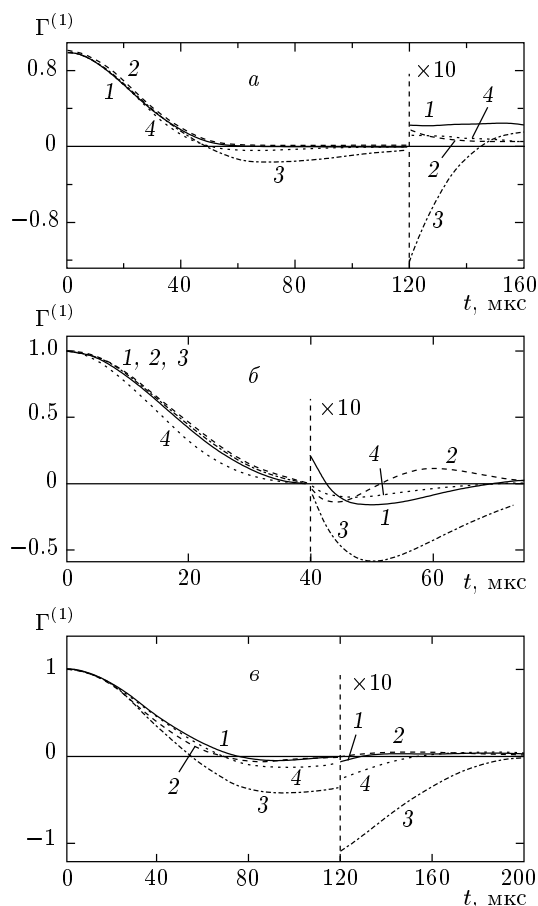


Рис. 2. Сигналы свободной прецессии ядер  ${}^7\text{Li}$  при  $\mathbf{H}_0 \parallel [100]$  (а),  $[110]$  (б),  $[111]$  (е): экспериментальные данные [22] — кривые 1; расчеты по формулам (28) — кривые 2; (25) — при  $A^2 = 1.25\Delta_{11}^2$  (кривые 3) и  $0.5\Delta_{11}^2$  (кривые 4). Поскольку некоторые кривые практически сливаются, вертикальными штрихами отмечена граница, за которой амплитуда кривых увеличена в 10 раз

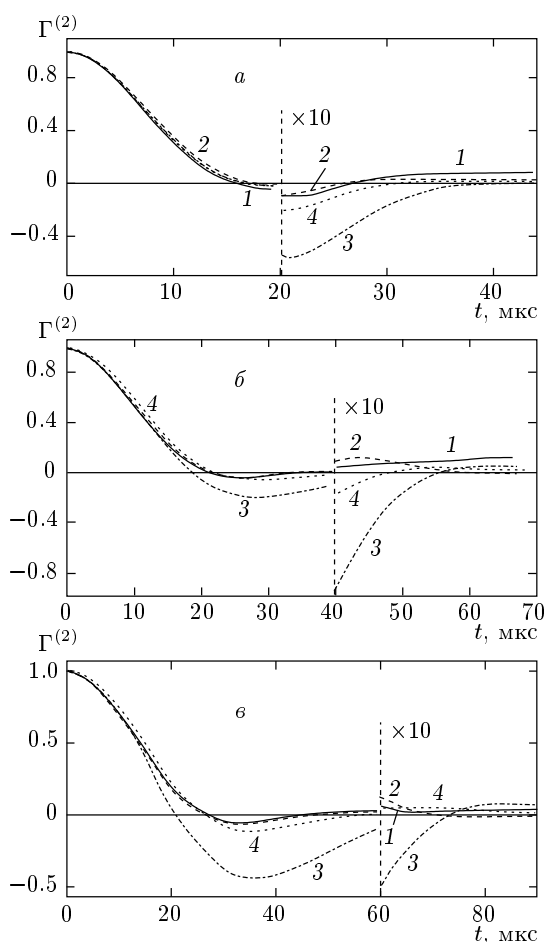


Рис. 3. То же, что на рис. 2, для ядер  ${}^{19}\text{F}$ , но  $A^2 = 1.25\Delta_{22}^2$  и  $0.5\Delta_{22}^2$

$$\Gamma^{(\alpha)}(t) = G_0^{(\alpha)}(t) - k^{(\alpha)} \times \int_0^t R_{\alpha\beta}(t') \dot{R}_{\alpha\alpha}(t') \Gamma^{(\alpha)}(t-t') dt', \quad (26)$$

$$\dot{R}_{\alpha\alpha}(t) = d/dt (R_{\alpha\alpha}(t)), \quad R_{\alpha\beta}(t) = R'_{\alpha\beta}(t),$$

$R_{\alpha\alpha}(t)$  получается из  $R'_{\alpha\alpha}(t)$  формулы (22) после замены  $b_{0k}^{(\alpha\beta)}$  на  $\lambda b_{0k}^{(\alpha\beta)}$ . Правильность второго момента спектра обеспечивает жесткая связь между параметрами  $k^{(\alpha)}$  и  $\lambda$ , входящими в уравнение (26):

$$k^{(\alpha)} = \frac{9}{4\lambda^2 - 1}. \quad (27)$$

Уравнение (26), впервые использованное для описания сигнала свободной прецессии гомоядерной спиновой системы в работах [18, 26, 27], удовлетворительно описало этот сигнал в  $\text{CaF}_2$  при значениях  $\lambda = 1.225$  и  $\lambda = 1.19$ .

Для определения поправок к уравнению (26), как и в случае гомоядерной системы [8], представим  $G^{(\alpha)}(t)$  как решение уравнения вида (15) с ядром  $Q^{(\alpha)}(t)$ , заданным рядом  $K^{(\alpha)}(t)$  при отбрасывании в нем слагаемых с вершинами, соответствующими взаимодействию между поперечными спиновыми проекциями и увеличенными в  $\lambda$  раз продольными. Комбинируя лаплас-образы уравнений (15) и (26), найдем

$$\Gamma^{(\alpha)}(t) = R_{\alpha\beta}(t)R_{\alpha\alpha}(t) + k^{(\alpha)} \times \int_0^t R_{\alpha\beta}(t')\dot{R}_{\alpha\alpha}(t')\Gamma^{(\alpha)}(t-t')dt' - \int_0^t \Phi^{(\alpha)}(t-t')\Gamma^{(\alpha)}(t')dt', \quad (28)$$

где

$$\Phi^{(\alpha)}(t) = \int_0^t \left\{ K^{(\alpha)}(t') - Q^{(\alpha)}(t') \right\} G^{(\alpha)}(t-t')dt' + k^{(\alpha)} R_{\alpha\beta}(t)\dot{R}_{\alpha\alpha}(t).$$

Уравнение (28) формально является точным при сохранении полных рядов для  $K^{(\alpha)}(t)$  и  $Q^{(\alpha)}(t)$  и позволяет найти нужные поправочные члены. Для вклада четырехвершинных диаграмм в  $\Phi^{(\alpha)}(t)$ , действуя как и в случае гомоядерной системы [8], найдем

$$\Phi^{(\alpha)}(t) = \frac{k_4 \Delta_{\alpha\alpha}^2}{\lambda^2} \int_0^t (t-t')R_{\alpha\beta}(t-t')R_{\alpha\beta}(t') \times \left\{ \dot{R}_{\alpha\alpha}(t-t')R_{\alpha\alpha}(t') + R_{\alpha\alpha}(t-t')\dot{R}_{\alpha\alpha}(t') \right\} dt'. \quad (29)$$

В Приложении Б приведены выражения, позволяющие сопоставить точные вклады в четвертый момент спектра с приближенными вкладами, следующими из уравнения (28).

Параметр  $k_4$  обеспечивает правильность гомоядерного вклада в четвертый момент спектра и равен  $k_4 = 9S_3/8S_1^2$ , где  $S_3$  и  $S_1$  — решеточные суммы, рассчитанные в работе [20] (см. также Приложение Б). Явные выражения для ядра уравнения (28), использованные при расчетах для трех главных ориентаций внешнего магнитного поля, и значения констант приведены в Приложении А.

Как видно из рис. 2, решение уравнения (28) достаточно хорошо согласуется с экспериментальными сигналами свободной прецессии из работы [22].

#### 4. СКОРОСТЬ ТРЕХСПИНОВОЙ КРОСС-РЕЛАКСАЦИИ В LiF

В этом разделе рассматривается процесс трехспиновой кросс-релаксации в LiF между зеемановскими подсистемами ядер  $^7\text{Li}$  и  $^{19}\text{F}$  в зависимости от приложенного постоянного внешнего магнитного поля

$H_0$ . Экспериментально этот процесс изучался Першаном [28]. В термодинамической теории [29, 30] методами теории возмущений, условия применимости которой улучшаются по мере увеличения расстрой- ки, показано, что скорость кросс-релаксации описы- вается выражением

$$1/T_{12} = Af(\omega), \quad (30)$$

где

$$f(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty F(t) \cos \omega t dt, \quad (31)$$

$$F(t) = \text{Sp} \{ V^+(t)V^- \} / \text{Sp}(V^+V^-), \quad (32)$$

$$V^+ = \sum_{\substack{i,j,k \\ i \neq j}} C_{ij/k} S_{+i}^{(1)} S_{+j}^{(1)} S_{-k}^{(2)} + \sum_{i,k} C_{ii/k} S_{+i}^{(1)2} S_{-k}^{(2)} \quad (33)$$

— оператор, получающийся во втором порядке теории возмущений и вызывающий процессы кросс-релаксации [28, 30],  $V^-$  — оператор, эрмитово сопряженный оператору  $V^+$ . Коэффициенты  $C_{ij/k}$  состоят из произведения различных коэф- фициентов несекулярной части диполь-дипольного взаимодействия, вызывающего соответствующий процесс: одновременный переворот двух ядер  $^7\text{Li}$  и одного ядра фтора. В обозначениях Першана [28] они имеют вид

$$\begin{aligned} C_{ij/k} &= \alpha_{ij/k} + \beta_{ij/k}, \quad C_{ii/k} = \beta_{ii/k}, \\ \alpha_{ij/k} &= 2\alpha_1 E_{ij} D'_{ik} - 2\alpha_3 C_{ij} B'_{ik}, \\ \beta_{ij/k} &= \frac{1}{2} \alpha_2 (B'_{ik} C'_{jk} + B'_{jk} C'_{ik}), \\ \alpha_1 &= \frac{1}{2\pi} \left( \frac{1}{2\omega_1} + \frac{1}{\omega_2} \right) = \frac{1}{2\hbar H_0} \frac{\gamma_2 + 2\gamma_1}{2\gamma_1 \gamma_2}, \\ \alpha_2 &= \alpha_3 = \frac{1}{2\hbar H_0} \frac{\gamma_2}{\gamma_1(\gamma_2 - \gamma_1)}, \end{aligned} \quad (34)$$

$\omega_1 = \gamma_1 H_0$ ,  $\omega_2 = \gamma_2 H_0$ . Величина  $A$  в формуле (30) представляет собой квадрат модуля матричного эле- мента возмущения (33). Частота  $\omega$  в формуле (31) определяется соотношением

$$\omega = (\gamma_2 - 2\gamma_1)H_0, \quad (35)$$

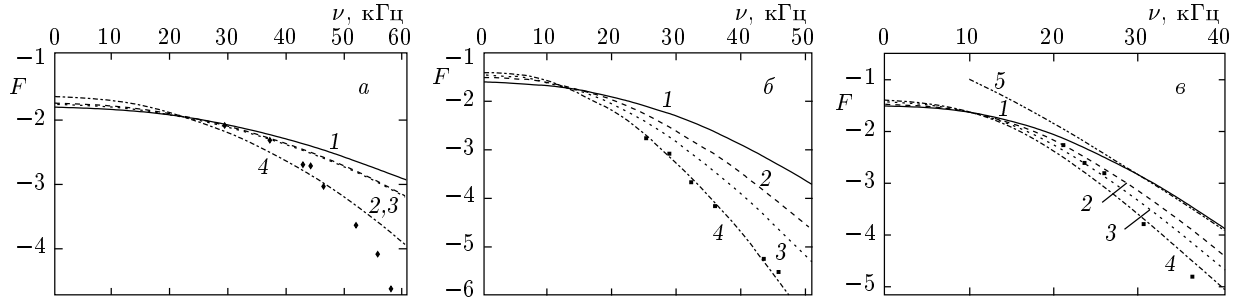
$f(\omega)$  — функция формы спектра кросс-релаксации, нормированная по площади под кривой на единицу.

Временная зависимость оператора  $V^+(t)$  в формуле (32) обусловлена секулярной частью диполь-дипольного взаимодействия (1).

Отбрасывание решеточных сумм с петлями и других малых слагаемых приводит к выражению для искомой функции [2]:

$$F_3(t) = \Gamma_0^{(2)}(t)\Gamma_0^{(1)2}(t), \quad (36)$$





**Рис. 4.** Крыло спектра трехспиновой кросс-релаксации при ориентациях внешнего магнитного поля вдоль направления [100] (а), [110] (б) и [111] (е). Точки — эксперимент [28]. Кривые 1 — фурье-спектр формулы (36) при расчете искомого ВКФ с помощью системы (18); 2–4 — то же самое, что и 1, но с масштабными факторами а)  $\delta = 0.8$  (2), 0.6 (3), 0.1 (4) и параметрами  $\nu = \nu' = 1$ ; б)  $\delta = 0.64$  (2), 0.5 (3), 0.125 (4) и параметрами  $\nu = \nu' = 1$ ; в)  $\delta = 0.8$ ,  $\nu = 0.79$ ,  $\nu'_1 = 0.71$  (2);  $\delta = 0.7$ ,  $\nu = \nu' = 1$  (3);  $\delta = 0.6$ ,  $\nu = \nu' = 1$  (4). Кривая 5 на рис. 4в — асимптотическая формула из [2] при  $\tau_0 = 45$  мкс

справедливому в том же приближении, что и система уравнений (19). Расчет спектра ВКФ из (36), проведенный с помощью системы (19), рис. 4, демонстрирует лишь качественное согласие с экспериментальными результатами [28].

Основная причина отсутствия количественного соответствия эксперименту представленной теории кроется в гораздо большей чувствительности трехцентровой корреляционной функции (32) (чем, скажем, одноцентровой функции  $G^{(1)}(t)$  из (19)) к деталям топологии кристаллической решетки вследствие пространственной корреляции локальных полей. Таким образом, при ограниченном числе соседей для описания спектров на конкретной решетке LiF уравнения (19) требуют корректировки.

Прежде всего должен быть исправлен второй момент результирующего спектра, на что указывал Першан [28]. Проанализируем необходимость расчета поправки для наиболее простого случая постоянных продольных полей, т. е. ограничиваясь лишь  $H_{zz}$ -взаимодействием в гамильтониане (1):

$$F_3^0(i, j, k|t) = \text{Sp} \left\{ \exp(iH_{zz}t) S_{-k}^{(2)} S_{+i}^{(1)} S_{+j}^{(1)} \times \exp(-iH_{zz}t) S_{+k}^{(2)} S_{-i}^{(1)} S_{-j}^{(1)} \right\} \times \left[ \text{Sp} \left( S_{+k}^{(2)} S_{-k}^{(2)} \right) \text{Sp} \left( S_{-i}^{(1)} S_{+i}^{(1)} \right)^2 \right]^{-1} = G^0(i, j, k, F|t) G^0(i, j, k, L|t) G^0(i, j, k, |t), \quad (37)$$

где

$$G^0(i, j, k, F|t) = \prod_{f \neq k} \cos \left\{ \frac{3}{2} \left( b_{fl}^{(1,2)} + b_{fj}^{(1,2)} - b_{fk}^{(2)} \right) t \right\},$$

$$G^0(i, j, k, L|t) = \prod_{l \neq i, j} \left\{ \frac{1}{2} \cos \left[ \frac{1}{2} \left( b_{li}^{(1)} + b_{lj}^{(1)} - b_{lk}^{(1,2)} \right) t \right] + \frac{1}{2} \cos \left[ \frac{3}{2} \left( b_{li}^{(1)} + b_{lj}^{(1)} - b_{lk}^{(1,2)} \right) t \right] \right\},$$

$$G^0(i, j, k, |t) = \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \left[ \left( b_{ik}^{(1,2)} - b_{ij}^{(1)} \right) t \right] \right\} \times \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \left[ \left( b_{jk}^{(1,2)} - b_{ij}^{(1)} \right) t \right] \right\}.$$

Индексы  $f, k$  в формуле (37) принимают значения, соответствующие позициям ядер фтора,  $l, i, j$  — лития. Диполь-дипольные коэффициенты  $\{b_{mn}(k)\}$  очевидным образом определяются введенными выше коэффициентами гамильтониана (1) и пропорциональны коэффициентам, введенным Першаном [28]:

$$b_{fi}^{(1,2)} = A'_{fi}, \quad b_{li}^{(1)} = 2A_{li}, \quad b_{jk}^{(2)} = 2A''_{fk}.$$

В этом приближении результирующий спектр кросс-релаксации возникает, если просуммировать по решетке все трехцентровые функции  $F_3^0(i, j, k|t)$  и домножить каждую из них на вес  $C_{ij/k}(C_{ij/k}^* + C_{ji/k}^*)$ . Знак «\*» означает комплексное сопряжение. Разумеется, наличие поперечного взаимодействия и флуктуаций поля заменит косинусы в (37) на существенно более сложные конструкции, разные для разных троек, однако качественно описанный выше корреляционный эффект виден на примере выражения (37).

Приближение некоррелированных локальных полей означает, что в (37) следует пренебречь как взаимодействием между самими спинами  $i, j, k$ , так и их взаимодействием с общими соседями. А поскольку у каждого из спинов  $i, j$  и  $k$  в этом приближении свои собственные соседи, постольку ВКФ  $G^0(i, j, k, F|t)$  и  $G^0(i, j, k, L|t)$  распадутся на произведения отдельных вкладов на спинах  $i, j$  и  $k$ :

$$F_3^0(i, j, k|t) = R_{11}^2(t)R_{12}^2(t)R_{22}(t)R_{21}(t), \quad (38)$$

где функции  $R_{\alpha\beta}(t)$  были определены выше (см. также Приложение Б).

Учет пространственных корреляционных эффектов для отношения вторых моментов ВКФ (37) и (38) (Приложение Б) дает

$$\delta = M_2/M_2^{(n)} \approx 0.64-0.86$$

в зависимости от ориентации внешнего поля ( $M_2^{(n)}$  — второй момент с учетом описанных выше поправок). Как видно из рис. 3, введение масштабного множителя заметно улучшает согласие теоретических кривых с экспериментальными.

Наряду с изменением второго момента спектра описанный выше корреляционный эффект приведет к ослаблению флуктуаций локального поля, действующего на выделенный спин в реальной решетке [8], по сравнению с приближением бесконечного числа соседей. Для пояснения этого эффекта рассмотрим ВКФ продольной компоненты локального поля на решетке конечной размерности:

$$\begin{aligned} \langle h_i^{z(\alpha)}(t)h_i^{z(\alpha)}(0) \rangle &= \\ &= \frac{1}{3} \sum'_{\beta, j \neq i} S^{(\beta)} (S^{(\beta)} + 1) (b_{ij}^{(\alpha\beta)})^2 \Gamma_{zj/i}^{(\beta)}(t) + \\ &+ \frac{1}{3} \sum'_{\substack{j \neq i \\ k, \beta}} S^{(\beta)} (S^{(\beta)} + 1) b_{ij}^{(\alpha\beta)} b_{ik}^{(\alpha\beta)} \Gamma_{zjk/i}^{(\beta)}(t). \end{aligned} \quad (39)$$

Первое слагаемое в (39) содержит автокорреляционную функцию  $z$ -проекции спина  $j$  сорта  $\beta$ . Второе слагаемое — перекрестную ВКФ двух спинов,  $j$  и  $k$ , одного сорта  $\beta$ , поскольку флип-флоп-переход между спинами разного сорта не учитывается. Косая черта в индексе означает исключение взаимодействия с выделенным спином  $i$  в обкладках. Выражение (12) основного приближения теории получается из (39) посредством исключения ограничения на взаимодействия и отбрасывания второго слагаемого.

Для оценки эффекта разложим (39) в ряд по степеням времени:

$$\begin{aligned} \langle h_i^{z(\alpha)}(t)h_i^{z(\alpha)}(0) \rangle &= \Delta_{\alpha\alpha}^2 - \frac{t^2 \Delta_{\alpha\alpha}^4}{4} \left\{ 1 - \frac{S_2}{S_1^2} - \frac{S_3}{S_1^2} \right\} + \\ &+ \Delta_{\alpha\beta}^2 - \frac{t^2 \Delta_{\alpha\beta}^2 \Delta_{\beta\beta}^2}{4} \left\{ 1 - \frac{S'_3}{S_1 S'_1} \right\} O(t^4), \end{aligned} \quad (40)$$

$$\Delta_{\alpha\alpha}^2 = \frac{4(\gamma_\alpha \hbar)^4}{3a^6} S^{(\alpha)} (S^{(\alpha)} + 1) S_1,$$

$$\Delta_{\alpha\beta}^2 = \frac{4(\gamma_\alpha \gamma_\beta \hbar^2)^2}{3a^6} S^{(\beta)} (S^{(\beta)} + 1) S'_1,$$

где  $a$  — постоянная решетки (см. Приложение Б). Слагаемые  $S_3, S'_3$  характеризуют корреляцию вкладов в локальное поле. Оценки величины корреляционного эффекта по отношению к решеточным суммам для второго момента приведены в табл. 2, 3. Обозначения решеточных сумм  $\{S_i\}$  заимствованы из работы [20]. Эффект ослабления флуктуаций проще всего учесть, сохраняя вид коррелятора поля (12) и возводя ВКФ  $\Gamma_z^\beta(t)$  в степень  $\nu_\beta$  меньшую единицы:

$$g_z^{(\alpha)}(t) = \Delta_{\alpha\alpha}^2 \left[ \Gamma_z^{(\alpha)}(t) \right]^{\nu_\alpha} + \sum_{\beta} \Delta_{\alpha\beta}^2 \left[ \Gamma_z^{(\beta)}(t) \right]^{\nu_\beta}. \quad (41)$$

Показатели степени в (41) определим, приравняв коэффициенты при  $t^2$  разложения в ряд по степеням времени ВКФ из (41) и (40):

$$\nu = \nu_\alpha = 1 - \frac{S_2}{S_1^2} - \frac{S_3}{S_1^2}, \quad \nu' = \nu_\beta = 1 - \frac{S'_3}{S'_1 S_1}.$$

Результаты расчетов параметра ослабления флуктуаций приведены в табл. 2.

Расчет спектров с помощью введения масштабного множителя  $\delta$  и (или) учета ослабления флуктуаций локального поля с помощью показателей степени « $\nu$ » практически не усложняет расчеты по сравнению с решением исходной системы уравнений (19). Из рис. 3 видно, что при ориентации внешнего поля вдоль направлений [110] и [111] проведенная модификация базовой теории приводит к хорошему согласию с экспериментальными результатами. В то же время для описания крыльев спектра при ориентации поля вдоль направления [100] теория нуждается в дальнейшей корректировке, более детально учитывающей подробности строения кристалла.

Как показано в Приложении Б, основной вклад в скорость кросс-релаксации дают тройки спинов (37), в которых два ядра лития соединены с фтором. В свою очередь, при ориентации поля вдоль [100] в

**Таблица 2.** Параметры ослабления флуктуаций локального поля и отношения решеточных сумм, использованные при его оценках

Величина	$\mathbf{H}_0 \parallel [100]$		$\mathbf{H}_0 \parallel [110]$		$\mathbf{H}_0 \parallel [111]$	
	ГЦК	ГЦК'	ГЦК	ГЦК'	ГЦК	ГЦК'
$S_2/S_1^2$	0.068	—	0.225	—	0.066	—
$S'_2/S'^2_1$	—	0.239	—	0.182	—	0.126
$S_3/S_1^2$	0.226	—	0.099	—	0.144	—
$S'_3/S'_1S_1$	—	0.071	—	0.087	—	0.288
$\nu$	0.71	—	0.68	—	0.79	—
$\nu'$	—	0.93	—	0.91	—	0.71

**Таблица 3.** Параметр уменьшения второго момента вследствие корреляционных эффектов и величины решеточных сумм, использованных при его оценке

Величина	$\mathbf{H}_0 \parallel [111]$	$\mathbf{H}_0 \parallel [110]$	$\mathbf{H}_0 \parallel [100]$
$C$	1.14	1.35	2.35
$C'$	20.71	2.74	0.0742
$E$	5.276	5.70	7.708
$S''_3/S'^2_1$	0.0378	0.148	0.0499
$S'''_3/S'^2_1$	0.741	0.179	-0.0410
$\delta$	0.73	0.64	0.86

решеточной сумме (Б.3) главный вклад проистекает от тех троек ближайших соседей, у которых взаимодействие  $B'_{ik}$  направлено вдоль оси [100], а взаимодействие  $C'_{kj}$  — вдоль диагонали куба. При ориентации поля вдоль [100] локальное поле от ядер другого сорта во много раз превосходит гомоядерный вклад. В гетероядерном взаимодействии 98% вклада во второй момент обеспечивается взаимодействием с шестью ближайшими соседями. Поэтому главный корреляционный эффект в (37) состоит в изъятии из (38) гетероядерного взаимодействия со спинами тройки. В связи с изложенным выражение (38) заменим на

$$F_3(t) = R_{11}^2(t)R'_{12}(t)R_{\Delta}(t)R_{22}(t)R'_{21}(t). \quad (42)$$

Модифицированные функции  $\{R(t)\}$  определены ниже (см. формулы (43), (45), (47)). Для гомоядерных вкладов в продольную компоненту локального поля по-прежнему сохраним ВКФ в форме (17). Для вклада ядер лития в локальное поле на фторе заме-

ним компоненту  $G^{(2)}(t)$ , обусловленную перекрестным взаимодействием, на произведения вкладов шести соседей (в духе формулы (24)) и исключим из этого произведения «запрещенные» вклады. Получим

$$R'_{21}(t) = (1/2)^5 [F_{11}(t) + F_{13}(t)]^4 (F_{21} + F_{23}). \quad (43)$$

Для расчета ВКФ  $\{F_{ql}(t)\}$  из (39) (где  $q = 2$  для спинов, межъядерный вектор которых, соединяющий их с выделенным спином, параллелен внешнему полю (их два) и  $q = 1$  для спинов с перпендикулярным вектором (их четыре);  $l/2 = 1/2$  или  $3/2$  — спиновая проекция) используем уравнения вида (15):

$$\dot{F}_{ql} = -q^2 l^2 m^2 \int_0^t \Gamma_z^{(1)}(t-t') F_{ql}(t') dt', \quad (44)$$

$$F_{ql}(0) = 1,$$

$m^2 = \lambda \Delta_{21}^2 / 60$  — перенормированный в  $\lambda$  раз коэф-

фициент диполь-дипольного взаимодействия, выраженный через второй момент.

Во вкладе ядер фтора в локальное поле на ядрах лития исключению подлежит вклад в локальное поле ядра, ближайшего к одному из ядер лития (ядро лития, находящееся на противоположном конце диагонали куба, имеет собственное независимое окружение). Получается выражение

$$R'_{12}(t) = L_2^3(t)L_1^8(t), \quad (45)$$

где

$$\dot{L}_q(t) = -q^2 b^2 \int_0^t \Gamma_{zq}^{(2)}(t-t')L_q(t')dt', \quad (46)$$

$$b = \Delta_{12}^2/12.$$

Как уже отмечалось в разд. 3, уравнения (43)–(46) позволяют адекватно учесть флуктуации продольного локального поля, уширяющие компоненты биномиального распределения (24), и получить, в частности, экспоненциальное крыло спектра поглощения ЯМР. В приближении постоянных локальных полей ВКФ  $\{F_{qt}(t), L_q(t)\}$  — обычные косинусы (фурье-образы компонент биномиального распределения),  $R_\Delta(t)$  — просто функции  $G^0(i, j, k, |t)$ , если для простоты оставить только сильное взаимодействие соседних лития и фтора:

$$R_\Delta(t) \approx 0.5 \left[ 1 + \cos \left( \sqrt{(4/3)\Delta_{12}^2 t} \right) \right]. \quad (47)$$

Автокорреляционные функции  $\Gamma_0^{(\alpha)}(t)$  из (19), (36) по форме очень близки к андерсоновским ВКФ (17), лишь отличаясь от них по ширине спектра на 1/4 долю малого гомоядерного вклада во второй момент. Для упрощения расчета можно заменить ВКФ  $\Gamma_0^{(\alpha)}(t)$  в (36) на андерсоновские функции (43), (45), (47) с подправленным вторым моментом.

Таким образом, приходим к уравнению (42). Отметим, что если бы эффект пространственной корреляции в (43) не был бы учтен, это уравнение очевидным образом трансформировалось бы в (38). Результаты расчета представлены на рис. 3в. Как видно из рисунка, при ориентации [100] экспериментальный спектр на крыле убывает гораздо резче, чем теоретический. Специфика взаимодействия при этой ориентации состоит в том (см. табл. 1), что гетероядерное взаимодействие во много раз превосходит гомоядерное. Полученный результат представляется тем более неожиданным, что приближение даже постоянных продольных локальных полей (37) (т. е. по существу использование биномиального распределения

для описания спектра) плохо согласуется с экспериментом, давая более широкий спектр. По-видимому, спектр при этой ориентации приобретает свойства неоднородно уширенного. Кросс-релаксация на крыле происходит через немногие резонансные тройки, а замедление связано с недостаточной скоростью спектральной диффузии основной массы ядер к этим тройкам.

### 5. КРОСС-ПОЛЯРИЗАЦИЯ В LiF

Процессы односпиновой кросс-релаксации, именуемые обычно кросс-поляризацией, экспериментально изучены, пожалуй, наиболее обстоятельно [7, 32–36]. Это связано с тем, что создать условия для ее наблюдения существенно проще, чем, скажем, для трехспиновой кросс-релаксации.

Как правило, кросс-поляризация наблюдается во вращающейся системе координат. Для ее наблюдения используется кристалл, содержащий изотоп ядра (имеющий малую естественную распространенность) с ненулевым магнитным моментом. В работе [34] исследован процесс кросс-поляризации между ядрами редкого изотопа  $^6\text{Li}$  и диполь-дипольным резервуаром ядер  $^7\text{Li}$  и  $^{19}\text{F}$ , вызываемый взаимодействием (3). Направив ось квантования спинов  $^6\text{Li}$  вдоль запирающего поля (оси  $x$  вращающейся системы координат), для возмущения получим

$$V^\pm = \frac{1}{2} \sum_\beta \sum_{k,m} b_{km}^{(\alpha,\beta)} S_{\pm k}^{(\alpha)} S_{z m}^{(\beta)}. \quad (48)$$

При достаточно большой амплитуде запирающего поля,  $\gamma_3 H_1 \gg \sqrt{\Delta_{31}^2 + \Delta_{32}^2}$  (индекс 3 нумерует ядра  $^6\text{Li}$ ), скорость процесса определяется выражениями (30), (31) с возмущением (48),  $\omega = \gamma_3 H_1$  и  $A = \pi(\Delta_{31}^2 + \Delta_{32}^2)$ . Корреляционная функция  $F(t)$  в этом случае в соответствии с формулой (39) выражается через корреляционную функцию продольно-локального поля на спине  $^6\text{Li}$ .

Таким образом, пренебрегая решеточными суммами с петлями ( $d \rightarrow \infty$ ), находим

$$F(t) = \frac{\Delta_{12}^2 \Gamma_z^{(2)}(t) + \Delta_{11}^2 \Gamma_z^{(1)}(t)}{\Delta_{12}^2 + \Delta_{11}^2}. \quad (49)$$

В реальной решетке LiF при ориентации [111] петли, а значит, и перекрестные корреляционные функции вносят заметный вклад (см. табл. 2). Представление о величине этого вклада можно получить из разложения (40).

Поправку, возникающую от перекрестной ВКФ, несложно учесть для далекого крыла спектра функции (49), определяемого ближайшей особой точкой

на оси мнимого времени [2]. Эта особенность является общей для всех ВКФ, связанных уравнениями (19). Главные части ВКФ в ее окрестности определяются коэффициентами [2]

$$\Gamma_{z/k}^{(\alpha)} \approx \frac{C_{z\alpha}}{(\tau_0 + it)\zeta_\alpha},$$

$$\Gamma_{zij/k}^{(\alpha)} \approx -\frac{(b_{ij}^{(\alpha)})^2 C_{z\alpha}}{\sum_j (b_{ij}^{(\alpha)})^2 (\tau_0 + it)\zeta_\alpha}. \quad (50)$$

Величины  $C_{z\alpha}$ ,  $\tau_0$  и  $\zeta_\alpha$  определены в [2] (табл. 2). Вид коэффициентов в правых частях формул (50) следует из уравнений для этой функции и, как легко проверить, удовлетворяют требованию сохранения полной  $z$ -проекции суммарного спина:

$$\Gamma_z^{(\alpha)}(t) + \sum_j \Gamma_{zij/k}^{(\alpha)}(t) = 1.$$

Подстановка (50) в (39) и (31) дает

$$f(\omega) \approx \frac{\exp(-\tau_0|\omega|)}{\Delta_{12}^2 + \Delta_{11}^2} \left\{ \frac{\Delta_{12}^2 C_{z2} |\omega|^{\zeta_2 - 1}}{\Gamma(\zeta_2)} \left( 1 - \frac{S'_3}{S_1 S'_1} \right) + \frac{\Delta_{11}^2 C_{z1} |\omega|^{\zeta_1 - 1}}{\Gamma(\zeta_1)} \left( 1 - \frac{S_2}{S_1^2} - \frac{S_3}{S_1^2} \right) \right\}. \quad (51)$$

Уменьшение коэффициентов ведет к понижению крыла по сравнению с идеализированным случаем решетки бесконечной размерности. Однако наблюдаемые результаты асимптотической формулой (51) полностью не описываются, поскольку эксперимент еще не продвинулся в частотную область, отвечающую далекому крылу спектра. В связи с этим для расчета спектра, как и в предыдущем разделе (см. (41)), сохраним для  $F(t)$  выражение (49) в виде суммы автокорреляционных функций  $\Gamma_z^{(\alpha)}(t)$ , возведенных в степень  $\nu_\alpha < 1$ . Если определить  $\nu_\alpha$  по первому члену разложения (40) по степеням времени, то получим значения  $\nu_\alpha$ , приведенные в табл. 2. Как видно из рис. 5, согласие между теорией и экспериментом для крыла спектра получается хорошим.

Тем не менее при уменьшении амплитуды запирающего поля до значений, сравнимых с продольными локальными полями на  ${}^6\text{Li}$ , в эксперименте наблюдается заметное уменьшение скорости кросс-поляризации по сравнению с результатом, следующим из теории возмущений. Вероятно это связано с тем, что в слабых полях не все возмущение, а только его часть вызывает кросс-поляризационные переходы. Дело в том, что при временах порядка  $T_2$  спин  ${}^6\text{Li}$  вращается вокруг действующего на

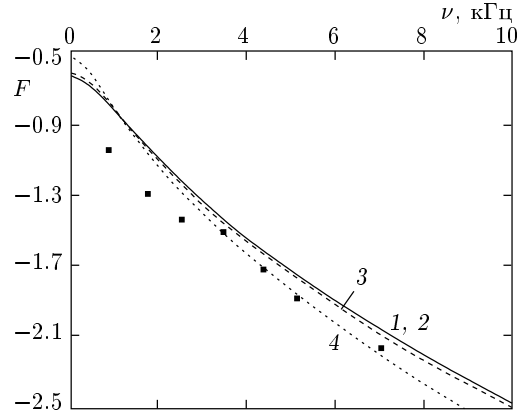


Рис. 5. Крыло спектра кросс-поляризации в LiF при ориентации внешнего магнитного поля вдоль направления [111]. Точки — эксперимент [34]. Кривые 1 — фурье-спектр формулы (49) при расчете искомых ВКФ с помощью системы (19); 2 (практически полностью сливается с 1), 3, 4 — то же самое, что и 1, но с масштабными факторами  $\delta = 1$  (2), 0.95 (3), 0.7 (4) и параметрами  $\nu = 0.79$ ,  $\nu' = 0.71$  (2),  $\nu = \nu' = 1$  (3),  $\nu = \nu' = 0.44$  (4)

него эффективного поля, складывающегося из поля  $H_1$ , направленного вдоль оси  $x$  вращающейся системы координат, и локального поля, направленного вдоль оси  $z$ . Соответствующие переходные осцилляции намагниченности хорошо известны [37]. После установления квазиравновесия спин  ${}^6\text{Li}$  направлен вдоль эффективного поля, образующего с осью  $z$  угол меньший  $90^\circ$ . Поэтому перевороты спина  ${}^6\text{Li}$  вызывает не все локальное поле, а только его часть, перпендикулярная эффективному полю. Следует, однако, обратить внимание на то, что локальное поле складывается из компонент, создаваемых ядрами  ${}^{19}\text{F}$  и  ${}^7\text{Li}$ . Как видно из табл. 1, поле от ядер  ${}^{19}\text{F}$  по величине меньше, чем поле от  ${}^7\text{Li}$  ( $\Delta_{12}^2 < \Delta_{11}^2$ ), но изменяется во времени оно значительно быстрее ( $\Delta_{11}^2 \ll \Delta_{22}^2$ ). Быстро флуктуирующее поле, создаваемое ядрами фтора, не участвует в образовании эффективного поля и не ведет к ослаблению взаимодействия (как это и происходило в экспериментах [7] для  $\text{CaF}_2$ ). В то же время поле, создаваемое спинами  ${}^7\text{Li}$ , может привести к обсуждаемому эффекту.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение отметим, что для модельных решеток бесконечной размерности развитый общий

подход — строгая микроскопическая теория. Для реальных же систем теория является приближением самосогласованного гауссова флуктуирующего локального поля. Проведенная корректировка общей теории позволила перейти к реальным трехмерным решеткам, причем учет вычисленных при корректировке поправок позволил адекватно описать практически все классические эксперименты для кристаллов LiF с гетероядерной спиновой системой. По-видимому, лишь описание спектров трехспиновой кросс-релаксации при ориентации поля вдоль [100] нуждается в дополнительном уточнении.

Принципиальная отличительная особенность подхода, представленного в настоящей работе, состоит также в том, что все результаты, необходимые для описания (по крайней мере качественного, а при небольшой корректировке и количественного), спектров ВКФ как рассмотренных выше, так и любых других подобных им непосредственно следуют из теории без каких-либо дополнительных предположений. Таким образом, теория оказывается замкнутой. Предложенная теория на общей основе сводит в единое целое спектры ВКФ, наблюдаемые различными методами, предсказывая экспоненциальный спад на крыле с общим показателем для всех ВКФ данного кристалла.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 98-03-33176 и 99-02-18214).

Авторы признательны В. В. Еремину и В. О. Завельскому за помощь в обработке экспериментальных результатов из работы [28], Ф. С. Джепарову и С. В. Степанову за предоставленные экспериментальные  $\beta$ -ЯМР спектры, Ф. С. Джепарову, предварительно ознакомившемуся с частью работы, за сделанные полезные замечания, М. А. Попову за помощь при расчетах решеточных сумм (табл. 3).

### ПРИЛОЖЕНИЕ А

Приведем явные выражения для функции памяти уравнения (28) при различных ориентациях постоянного магнитного поля вдоль кристаллографических осей, использованные при расчетах.

#### Ядра фтора

$\mathbf{H}_0 \parallel [100]$ :

$$G^{(2)}(t) = R_{21}(t)R_{22}(t), \quad R_{22}(t) \exp\{-\lambda^2 \Delta_{22}^2 t^2 / 2\},$$

$$R_{21} = \left(\frac{1}{2} \cos 6mt + \frac{1}{2} \cos 2mt\right)^2 \times \left(\frac{1}{2} \cos 3mt + \frac{1}{2} \cos mt\right)^4 \exp\left\{-\frac{1}{2}(1-d')\Delta_{21}^2 t^2\right\},$$

$$k_4 = \frac{9S_3}{8S_1^2} = 0.23 \cdot \frac{9}{8}, \quad m^2 = \frac{d' \Delta_{21}^2}{60},$$

$d' = 0.98$  — доля во втором моменте выделенных шести соседей. Здесь и ниже соответствующие диполь-дипольные коэффициенты выражены в долях второго момента из табл. 1.

$\mathbf{H}_0 \parallel [110]$ :

$$G^{(2)}(t) = R_{21}(t)R_{22}(t),$$

$$R_{22}(t) = \cos^2 Mt \cos^2 2Mt \exp\left\{-\frac{1}{2}(1-d_c)\lambda^2 \Delta_{22}^2 t^2\right\},$$

$$M^2 = \lambda^2 d_c \Delta_{22}^2 / 10, \quad d_c = 0.81,$$

$$R_{21} = \left(\frac{1}{2} \cos 3mt + \frac{1}{2} \cos mt\right)^4 \times \left(\frac{1}{2} \cos 6mt + \frac{1}{2} \cos 2mt\right)^2 \exp\left\{-\frac{1}{2}(1-d')\Delta_{21}^2 t^2\right\},$$

$$m^2 = \frac{d' \Delta_{21}^2}{60}, \quad k_4 = \frac{9}{8} \cdot 0.1, \quad d = 0.85.$$

$\mathbf{H}_0 \parallel [111]$ :

$$G^{(2)}(t) = R_{21}(t)R_{22}(t),$$

$$R_{21} = \left(\frac{1}{2} \cos 3mt + \frac{1}{2} \cos mt\right)^6 \times \left(\frac{1}{2} \cos 9mt + \frac{1}{2} \cos 3mt\right)^2 \exp\left\{-\frac{1}{2}(1-d')\Delta_{21}^2 t^2\right\},$$

$$R_{22} = \exp\left(-\frac{\lambda^2 \Delta_{22}^2 t^2}{2}\right), \quad m^2 = \frac{d' \Delta_{21}^2}{120},$$

$$k_4 = \frac{9}{8} \cdot 0.14, \quad d' = 0.64.$$

#### Ядра лития

$\mathbf{H}_0 \parallel [100]$ :

$$G^{(1)}(t) = R_{12}(t)R_{11}(t),$$

$$R_{12}(t) = \cos^2 2bt \cos^4 bt \exp\left\{-\frac{1}{2}(1-d')\Delta_{12}^2 t^2\right\},$$

$$R_{11} = \exp\left(-\frac{\lambda^2 \Delta_{11}^2 t^2}{2}\right), \quad b^2 = \frac{d' \Delta_{12}^2}{12},$$

$$k_4 = \frac{9}{8} \cdot 0.23, \quad d' = 0.98.$$

$\mathbf{H}_0 \parallel [110]$ :

$$G^{(1)}(t) = R_{12}(t)R_{11}(t),$$

$$R_{12}(t) = \cos^2 2bt \cos^4 bt \exp \left\{ -\frac{1}{2}(1-d')\Delta_{12}^2 t^2 \right\},$$

$$b^2 = \frac{\Delta_{12}^2 d'}{12}, \quad d' = 0.85,$$

$$R_{11} = \left( \frac{1}{2} \cos 3Mt + \frac{1}{2} \cos Mt \right)^2 \times \left( \frac{1}{2} \cos 6Mt + \frac{1}{2} \cos 2Mt \right)^2 \exp \left\{ -\frac{1}{2}(1-d_c)\Delta_{11}^2 \lambda^2 t^2 \right\},$$

$$M^2 = \frac{\lambda^2 d_c \Delta_{11}^2}{50}, \quad k_4 = \frac{9}{8} \cdot 0.1, \quad d_c = 0.81.$$

$\mathbf{H}_0 \parallel [111]$ :

$$G^{(1)}(t) = R_{12}(t)R_{11}(t),$$

$$R_{12}(t) = \cos^2 3bt \cos^6 bt \exp \left\{ -\frac{1}{2}(1-d')\Delta_{12}^2 t^2 \right\},$$

$$R_{11}(t) = \exp \left( -\frac{\Delta_{11}^2 \lambda^2 t^2}{2} \right),$$

$$b^2 = \frac{d' \Delta_{12}^2}{24}, \quad k_4 = \frac{9}{8} \cdot 0.14, \quad d' = 0.65.$$

### ПРИЛОЖЕНИЕ Б

В работе [20] был рассчитан ряд решеточных сумм, важных для понимания процессов спин-спиновой релаксации, протекающих под влиянием гомо- и гетероядерных взаимодействий, описываемых диполь-дипольным гамильтонианом (1):

$$S_1 = \frac{1}{4} \sum_j (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})^2 \left( \frac{a}{r_{ij}} \right)^6,$$

$$S'_1 = \frac{1}{4} \sum_{j'} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij'})^2 \left( \frac{a}{r_{ij'}} \right)^6,$$

$$S_2 = \frac{1}{16} \sum_j (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})^4 \left( \frac{a}{r_{ij}} \right)^{12},$$

$$S'_2 = \frac{1}{16} \sum_{j'} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij'})^4 \left( \frac{a}{r_{ij'}} \right)^{12}, \quad (\text{Б.1})$$

$$S_3 = \frac{1}{16} \sum_{j,k} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})^2 (1 - 3 \cos^2 \theta_{ik}) \times (1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}) \left( \frac{a}{r_{ij}} \right)^6 \left( \frac{a}{r_{ik}} \right)^3 \left( \frac{a}{r_{jk}} \right)^3,$$

$$S'_3 = \frac{1}{16} \sum_{j,k'} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})^2 (1 - 3 \cos^2 \theta_{ik'}) \times (1 - 3 \cos^2 \theta_{j'k'}) \left( \frac{a}{r_{ij}} \right)^6 \left( \frac{a}{r_{ik'}} \right)^3 \left( \frac{a}{r_{j'k'}} \right)^3,$$

$a$  — параметр решетки. Для интересующего нас кристалла LiF индекс суммирования в выражениях для  $S_i$  из сумм (Б.1) соответствует узлам ГЦК-решетки, занятым спинами одного сорта, а для  $S'_i$  — ГЦК'-решетки спинов другого сорта. Здесь и далее сохранены обозначения работы [20]. Поскольку в формулы для кросс-релаксации (например, (33)) входит и несекулярное взаимодействие, нам понадобятся решеточные суммы с иной угловой зависимостью:

$$C = \frac{9}{4S_1} \sum_j \sin^2 \theta_{ij} \cos^2 \theta_{ij} \left( \frac{a}{r_{ij}} \right)^6,$$

$$C' = \frac{9}{4S_1} \sum_{j'} \sin^2 \theta_{ij'} \cos^2 \theta_{ij'} \left( \frac{a}{r_{ij'}} \right)^6,$$

$$E = \frac{9}{4S_1} \sum_j \sin^4 \theta_{ij} \left( \frac{a}{r_{ij}} \right)^6, \quad (\text{Б.2})$$

$$S'''_3 = \frac{1}{16C'} \sum_{j',k'} 9 \sin^2 \theta_{ij'} \cos^2 \theta_{ij'} \times (1 - 3 \cos^2 \theta_{ik'}) (1 - 3 \cos^2 \theta_{j'k'}) \times \left( \frac{a}{r_{ij'}} \right)^6 \left( \frac{a}{r_{ik'}} \right)^3 \left( \frac{a}{r_{j'k'}} \right)^3,$$

а также сумма

$$S''_3 = \frac{1}{16} \sum_{j',k'} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij'})^2 (1 - 3 \cos^2 \theta_{ik'}) \times (1 - 3 \cos^2 \theta_{j'k'}) \left( \frac{a}{r_{ij'}} \right)^6 \left( \frac{a}{r_{ik'}} \right)^3 \left( \frac{a}{r_{j'k'}} \right)^3,$$

хотя и имеющая прежнюю угловую зависимость, но не приведенная в [20]. Эти решеточные суммы были рассчитаны по десяти координационным сферам ( $21^3$  соседям) и приведены в табл. 3.

Трехспиновое взаимодействие в (33) представляет собой суммы двух слагаемых с коэффициентами  $\alpha_{ik/j}$  и  $\beta_{ik/j}$ , различающимися качественно по положению ядра фтора: Li-F-Li и F-Li-Li. С

помощью приведенных выше значений решеточных сумм оценим отношение указанных выше вкладов в квадрат модуля матричного элемента кросс-релаксационного взаимодействия из (30) для приведенных конфигураций лития и фтора. Таким образом, найдем 2.7 при  $\mathbf{H}_0 \parallel [100]$ , 6.3 при  $\mathbf{H}_0 \parallel [110]$  и 1.4 при  $\mathbf{H}_0 \parallel [111]$ . Следовательно, наибольший вклад в скорость кросс-релаксации дает конфигурация Li–F–Li. Этот вклад в (30) пропорционален решеточной сумме:

$$W = \sum_{i \neq j} |B'_{ik} C'_{jk}|^2 = \frac{1}{4} \hbar^4 \Delta_{12}^4 C' - \sum_i |B'_{ik} C'_{ik}|^2. \quad (\text{Б.3})$$

Решеточная сумма с одним суммированием в (Б.3)

много меньше первого слагаемого, и мы будем пренебрегать ей.

Для вклада (Б.3) оценим уменьшение второго момента спектра кросс-релаксации в приближении постоянных локальных полей. Возьмем коэффициент при  $t^2/2$  в разложении косинусов в (37), домножим его на  $|B'_{ik} C'_{jk}|^2$  и просуммируем по индексам  $i$  и  $j$ . У нас получится большое количество решеточных сумм, различающихся схемой связей. Для наглядного их изображения перейдем к графическому представлению. Узел, занятый литием, обозначим точкой, а занятый фтором — кружком. Связи  $b_{ik}^{(\alpha)}$ ,  $b_{ik}^{(\alpha,\beta)}$  и  $B'_{ik} = -4b_{ik}^{(\alpha,\beta)}$  будем указывать с помощью сплошной линии,  $C'_{jk}$  — штриховой. В этих обозначениях вклад слагаемых без петель имеет вид

$$T = \dots + \frac{1}{2} \dots \quad (\text{Б.4})$$

Для слагаемых с петлями из трех узлов найдем

$$P_1 = -2 \dots - 2 \dots, \quad P_2 = -2 \dots - 2 \dots \quad (\text{Б.5})$$

Слагаемыми с петлями из четырех узлов будем пренебрегать. Выразим слагаемые, приведенные в выражении (Б.4), через введенные выше решеточные суммы:

$$T = \frac{1}{4} \Delta_{12}^2 \hbar^4 C' (\Delta_{22}^2 + 2\Delta_{11}^2 + 2\Delta_{12}^2 + \Delta_{21}^2) - \Delta_{12}^2 \frac{4S'_2}{S'^2_1}, \quad (\text{Б.6})$$

где последнее слагаемое — сумма последней диаграммы в (Б.4) и компенсирующих поправок, возникающих при преобразовании решеточных сумм к первой и предпоследней диаграммам. Другими компенсиру-

ющими поправками будем пренебрегать вследствие их малости.

Аналогичным образом находим

$$P_1 = \frac{1}{2} \Delta_{12}^6 C' \left( \frac{\gamma_2}{\gamma_1} + \frac{5\gamma_1}{\gamma_2} \right) \frac{S''_3}{S'^2_1}, \quad P_2 = \frac{1}{2} \Delta_{12}^6 C' \left( \frac{\gamma_2}{\gamma_1} + \frac{5\gamma_1}{\gamma_2} \right) \frac{S'''_3}{S'^2_1}. \quad (\text{Б.7})$$

Как отмечалось выше, в пределе  $\{Z, d\} \rightarrow \infty$  корреляции исчезают. В этом пределе обращаются в нуль отношения  $S'_2/S'^2_1$ ,  $S''_3/S'^2_1$ ,  $S'''_3/S'^2_1$ , и другие им по-



добные. Таким образом, в отсутствие корреляции имеем

$$T_1 = \frac{1}{4} \Delta_{12}^2 \hbar^4 C' (\Delta_{22}^2 + 2\Delta_{11}^2 + 2\Delta_{12}^2 + \Delta_{21}^2). \quad (\text{Б.8})$$

Искомый коэффициент  $\delta$ , описывающий уменьшение второго момента вследствие корреляционных эффектов, равен отношению суммы вкладов (Б.6) и (Б.7) к (Б.8). Таким образом, находим (см. табл. 3):

$$\delta = 1 - \frac{\left[ \frac{4S_2'^2}{S_1'^2} + 2 \left( \frac{\gamma_2}{\gamma_1} + \frac{5\gamma_1}{\gamma_2} \right) \left( \frac{S_3''}{S_1'^2} + \frac{S_3'''}{S_1'^2} \right) \right] \Delta_{12}^2}{\Delta_{22}^2 + 2\Delta_{11}^2 + 2\Delta_{12}^2 + \Delta_{21}^2}. \quad (\text{Б.9})$$

В заключение приведем для удобства читателя выражения для первых двух моментов спектра поглощения [38] в LiF в принятых в настоящей работе обозначениях:

$$M_2^{(2)} = \frac{9}{4} \Delta_{22}^2 + \Delta_{21}^2,$$

$$M_4^{(2)} = M_4^{22} + M_4^{(21,21)} + M_4^{(22,21)} + M_4^{(21,11)},$$

$$\frac{16M_4^{(22)}}{(9\Delta_{22}^2)^2} = \frac{7}{3} - \frac{4S_2}{2S_1^2} + \frac{2S_3}{3S_1^2}, \quad \frac{M_4^{(21,21)}}{\Delta_{21}^4} = 3 - \frac{34S_2'}{(5S_1')^2},$$

$$\frac{4M_4^{(22,21)}}{9\Delta_{21}^2 \Delta_{22}^2} = 6 - \frac{10}{9} \left( 1 - \frac{S_3'}{S_1 S_1'} \right),$$

$$\frac{4M_4^{(21,11)}}{9\Delta_{11}^2 \Delta_{21}^2} = \frac{2}{9} \left( 1 - \frac{S_3'}{S_1 S_1'} \right),$$

а также выражение для четвертого момента, следующее из решения уравнения (28)

$$\frac{16M_4^{(22)}}{(9\Delta_{22}^2)^2} = 1 + \frac{8\lambda^2}{9} \left( 1 + \frac{\nu_2}{4\lambda^2} \right) - \frac{8\lambda^2 S_2}{9S_1^2} + \frac{16}{27} k_4,$$

$$\frac{M_4^{(21,21)}}{\Delta_{21}^4} = 3 - \frac{34S_2'}{(5S_1')^2}, \quad \frac{4M_4^{(21,11)}}{9\Delta_{11}^2 \Delta_{21}^2} = \frac{2}{9} \nu_1,$$

$$\frac{4M_4^{(22,21)}}{9\Delta_{21}^2 \Delta_{22}^2} = \frac{6 + 4k^{(2)}}{1 + k^{(2)}} = 6 - 2 \left( 1 - \frac{4\lambda^2}{9} \right).$$

Здесь приведен общий результат, учитывающий флуктуации продольной компоненты локального поля. Переход к статическому (биномиальному) распределению продольных локальных полей осуществляется устремлением  $\nu_a$  к нулю.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Эрнст, Дж. Боденхаузен, А. Вокаун, *ЯМР в одном и двух измерениях*, Мир, Москва (1990).
2. В. Е. Зобов, А. А. Лундин, *ЖЭТФ* **106**, 1097 (1994).
3. А. Абрагам, *Ядерный магнетизм*, ИИЛ, Москва (1963).
4. Б. Н. Провоторов, Т. П. Кулагина, Г. Е. Карнаух, *ЖЭТФ* **113**, 967 (1998).
5. А. А. Лундин, А. В. Макаренко, *ЖЭТФ* **87**, 999 (1984).
6. A. A. Lundin, A. V. Makarenko, and V. E. Zobov, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 10131 (1990).
7. D. A. McArthur, E. L. Hahn, and R. E. Walstedt, *Phys. Rev.* **188**, 609 (1969).
8. В. Е. Зобов, М. А. Попов, Ю. Н. Иванов, А. И. Лифшиц, *ЖЭТФ* **115**, 285 (1999).
9. В. Е. Зобов, А. А. Лундин, *Письма в ЖЭТФ* **43**, 418 (1986).
10. М. И. Булгаков, А. Д. Гулько, Ф. С. Джепаров и др., *Письма в ЖЭТФ* **58**, 614 (1993).
11. Ю. Г. Абов, А. Д. Гулько, Ф. С. Джепаров и др., *ЭЧАЯ* **26**, 1654 (1995).
12. В. Е. Зобов, *ТМФ* **77**, 426 (1988).
13. В. Е. Зобов, *ТМФ* **84**, 111 (1990).
14. В. Е. Зобов, М. А. Попов, *ЖЭТФ* **103**, 2129 (1993).
15. N. G. Kampen, *Physica* **143**, 215 (1974).
16. А. А. Лундин, Б. Н. Провоторов, *ЖЭТФ* **70**, 2201 (1976).
17. В. Е. Зобов, А. А. Лундин, А. В. Макаренко, *Препринт № 436Ф, ИФ СО АН СССР им. Л. В. Киренского, Красноярск* (1987).
18. Г. Е. Карнаух, А. А. Лундин, Б. Н. Провоторов, К. Т. Сумманен, *ЖЭТФ* **91**, 2229 (1986).
19. P. W. Anderson and P. R. Weiss, *Rev. Mod. Phys.* **25**, 269 (1953).
20. H. T. Stokes and D. C. Ailion, *Phys. Rev. B* **15**, 1271 (1977).
21. M. Engelsberg and I. J. Lowe, *Phys. Rev. B* **10**, 822 (1974).
22. B. T. Gravelly and J. T. Memory, *Phys. Rev. B* **3**, 3426 (1971).

23. А. А. Лундин, ЖЭТФ **102**, 352 (1992).
24. А. А. Лундин, А. В. Макаренко, в сб. *Ядерный магнитный резонанс и структура кристаллов*, ИФ СО АН СССР им. Л. В. Киренского, Красноярск (1984), с. 40.
25. А. А. Лундин, А. В. Макаренко, ФТТ **29**, 1229 (1987).
26. K. W. Becker, T. Plefka, and G. Sauer mann, J. Phys. C **9**, 4041 (1976).
27. G. Sauer mann and M. Wiegand, Physica B **103**, 309 (1981).
28. P. S. Pershan, Phys. Rev. **117**, 109 (1960).
29. М. Гольдман, *Спиновая температура и ЯМР в твердых телах*, Мир, Москва (1972).
30. Л. Л. Буишвили, Г. В. Кобахидзе, М. Г. Менабде, ЖЭТФ **84**, 138 (1983).
31. D. E. Demco, J. Tegenfeldt, and J. S. Waugh, Phys. Rev. B **15**, 4133 (1975).
32. D. V. Lang and P. R. Moran, Phys. Rev. B **1**, 53 (1970).
33. У. Хеберлен, М. Меринг, *ЯМР высокого разрешения в твердых телах*, Мир, Москва (1980).
34. M. Engelsberg and R. E. Norberg, Phys. Rev. B **5**, 3395 (1972).
35. J. T. Markert and R. M. Gotts, Phys. Rev. B **36**, 6993 (1987).
36. В. А. Ацаркин, ФТТ **27**, 656 (1985).
37. А. Леше, *Ядерная индукция*, ИИЛ, Москва (1963).