

Немарковская форма линии магнитного резонанса

© Э.Х. Халваши, М.В. Чхартишвили

Батумский политехнический институт Грузинского технического университета,
384500 Батуми, Грузия

(Поступила в Редакцию 11 августа 1997 г.)

На основе теории магнитного резонанса в формализме функций памяти, разработанной одним из авторов, количественно исследуется форма линии поглощения в классических условиях магнитного резонанса в твердых телах. Установлено, что теоретические кривые хорошо описывают платообразность экспериментальной линии, но имеют несколько более пологие крылья. Кроме того, они нетривиальны (негауссовы и нелоренцевы), как это следует из немарковской теории формы линии, и ведут себя "по-протонорски" с увеличением амплитуды переменного поля (форма гауссова типа трансформируется в лоренцев тип).

Марковский этап развития исследований в области формы линии магнитного резонанса в твердых телах можно считать логически сформировавшимся в связи с появлением основополагающей теории Провоторова, которая, в частности, объяснила экспериментальный факт сужения линии магнитного резонанса в твердых телах с увеличением амплитуды внешнего переменного магнитного поля ω_1 (трансформацию формы линии гауссова типа в лоренцев тип) [1,2].

Теория формы линии магнитного резонанса в формализме функций памяти (немарковская теория) была развита в работе Ладо, Мемори и Паркера (ЛМП), которая объяснила экспериментальный факт, связанный с нетривиальностью (негауссовостью и нелоренцевостью) формы линии магнитного резонанса в твердых телах [3–5]. В теории Провоторова в качестве релевантных были выбраны интегралы движения — диагональные операторы спинового зеемановского и спиновых секулярных диполь-дипольных взаимодействий H^z и H^d соответственно. В теории же ЛМП был выбран недиагональный оператор I^x (x -компонента полного спина).

В немарковской теории магнитного резонанса, развитой в рамках хорошо известного метода функций памяти, в которой в качестве релевантных были выбраны одновременно как диагональные операторы H^z и H^d , так и недиагональные I^x и I^y , получены уравнения, объединяющие немарковские уравнения Провоторова и Блоха [6].¹ Стационарное решение этих уравнений, в частности, дает выражение для y -компоненты полного спина, из которого для формы линии резонансного поглощения можно получить

$$G(\Delta, S) = 2g(\Delta) [(4\pi)^2 \Delta^2 g^2(\Delta) + (1 - 4\pi \Delta g'(\Delta))^2 + \pi M^{1/2} g(\Delta) S (1 + \varepsilon/2)]^{-1}, \quad (1)$$

где $\Delta = \omega_0 - \omega$, ω и ω_0 — частоты зеемановского расщепления и внешнего переменного магнитного поля²

¹ Немарковские уравнения Блоха были введены в работе [7] заменой релаксационных членов поперечных компонент полного спина на соответствующие интегралы с памятью.

² Взаимодействие спинов с внешним переменным полем $\omega_1 I^x$ считается малым возмущением по сравнению с остальными членами

соответственно, $S = \omega_1^2 M_2^{1/2} T_1$ — блоховский фактор насыщения, M_2 — второй момент резонансной линии, T_1 — время спин-решеточной релаксации зеемановской энергии (соответствующий релаксационный член введен феноменологически), $g(\Delta)$ и $g'(\Delta)$, появившиеся в результате унификации функций памяти, являются cos- и sin-преобразованиями Фурье корреляционной функции

$$g(t) = \text{Sp } I^x(t) I^x / \text{Sp } (I^x)^2, \quad \varepsilon = \text{Sp } (H^z)^2 / \text{Sp } (H^d)^2.$$

В работе [6] приведен качественный анализ выражения для формы линии магнитного резонанса, из которого ясно, что предложенная немарковская теория объясняет упомянутые выше экспериментальные факты, описываемые теориями Провоторова и ЛМП по отдельности, в едином подходе. Однако не видно, в каких пределах насыщения (величины S) это реализуется лучше.

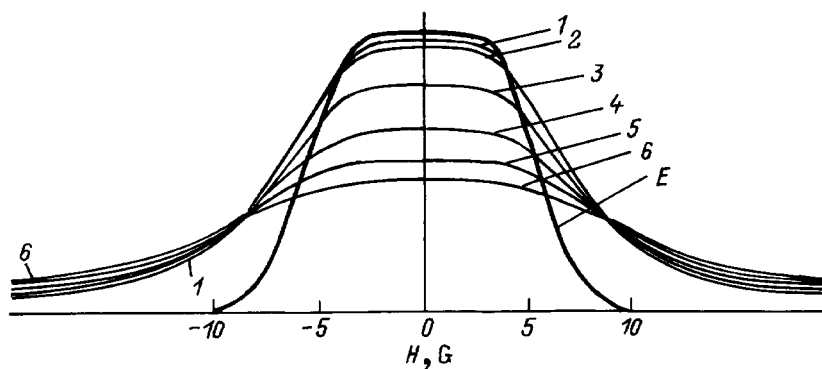
В данной работе количественно исследуется немарковская форма линии магнитного резонанса на основе выражения (1).

Для этого в первую очередь необходимо аппроксимировать $g(\Delta)$ и $g'(\Delta)$. Поскольку в нашем случае функции памяти (их в уравнениях работы [6] шестнадцать) выражаются через $g(t)$, а в немарковском подходе к вопросу о форме линии к функциям памяти, как правило, применяется гауссова аппроксимация [3–5,7], естественно представить $g(t)$ в виде гауссовой функции. Кроме того, в классической марковской теории магнитного резонанса $g(t)$ представляет форму линии, и в случае твердых тел для нее пользуются именно гауссовой аппроксимацией. Если теперь учтем, что

$$\varepsilon = \Delta^2 / d^2 = \Delta^2 / \text{Sp } (H^d)^2 / \text{Sp } (I^z)^2 \approx \Delta^2 / \omega_{\text{loc}}^2 \approx \Delta^2 / M_2,$$

где ω_{loc} — частота локального магнитного поля, действующего на спин со стороны соседей [2], и введем обозначения $\Delta / (2M_2)^{1/2} = x$, $G(x, S) M_2^{1/2} = f(x, S)$, то для формы линии магниторезонансного поглощения

гамильтониана задачи $H^z = \Delta I^z$ и H^d , где I^z — z -компонента полного спина.



Кривая E описывает сигнал поглощения ядер ^{19}F в CaF_2 при внешнем постоянном магнитном поле, параллельном оси [100]. Кривые 1–6 соответствуют резонансным линиям, вычисленным по формуле (2) для значений $S_1 = 0.001$, $S_2 = 0.01$, $S_3 = 0.1$, $S_4 = 0.3$, $S_5 = 0.6$ и $S_6 = 0.9$.

получим удобное для расчетов выражение

$$f(x, S) = [16\pi^3 x^2 \exp(-x^2) + (1 - 8\pi x D(x))^2 + \pi(\pi/2)^{1/2} S(1 + x^2)]^{-1}, \quad (2)$$

где $D(x) = \exp(-x^2) \int_0^x \exp(y^2) dy$ есть функция Досона, имеющая "колоколообразную" форму с максимальным значением 0.54 (для упрощения расчетов мы берем среднее арифметическое ≈ 0.27) [8]. Кроме того, произведена стандартная нормировка функции (2)

$$A \int_{-\infty}^{\infty} f(x, S) dx = 1, \quad (3)$$

где A — нормировочный множитель, определяемый для каждого значения S , меняемого в пределах от 0.001 до 10. Машинный расчет интеграла в (3) производился приближенным симплекс-методом. Поскольку резонансный пик в основном умещается в пределах чисел -2 и 2 , пределы интегрирования были заменены именно этими числами. Затем для указанных выше значений S с использованием соответствующего нормировочного множителя были проведены компьютерные расчеты по формуле (2). На рисунке кривыми 1–6 представлены резонансные линии для шести значений S . Жирной линией, обозначенной буквой E воспроизведена экспериментальная резонансная кривая [4].

Видно, что теоретические кривые хорошо описывают платообразность вершины экспериментальной кривой. Наиболее близки по наклону к кривой E ненасыщенные теоретические резонансные линии со значениями S_1 и S_2 , тогда как при дальнейшем увеличении амплитуды переменного поля ω_1 (кривые 3–6) теоретические линии несколько "салятся", уменьшается крутизна и увеличивается высота "пьедестала". Очевидно, что теоретические кривые имеют нетривиальный вид, характерный для ЛМП теории (чтобы не загромождать рисунок мы не приводим гауссову и лоренцеву линии). Кроме того,

легко проследить "провоторовскую" зависимость от ω_1 . Действительно, видно, что кривая гауссового типа 1 трансформируется в кривую лоренцевого типа 6 с увеличением амплитуды переменного магнитного поля ω_1 .

Таким образом, предложенные ненасыщенные теоретические кривые приближенно описывают экспериментальную линию у вершины. При этом они нетривиальны в соответствии с теорией ЛМП и ведут себя "провоторовски" с увеличением ω_1 .

Авторы признательны сотрудникам вычислительного центра нашего института И. Дидманидзе, Т. Телия и Р. Коколадзе за программное обеспечение и постоянную помощь в работе.

Список литературы

- [1] Б.Н. Провоторов. ЖЭТФ **41**, 5, 1582 (1961).
- [2] М. Гольдман. Спиновая температура и ЯМР в твердых телах. М. (1972). С. 342.
- [3] F. Lado, G.D. Memory, G.W. Parker. Phys. Rev. **B4**, 1406 (1971).
- [4] А. Абрагам, М. Гольдман. Ядерный магнетизм: порядок и беспорядок. М. (1984). Т. 1. С. 300; Т. 2. С. 360.
- [5] М. Меринг. В кн.: У. Хеберлен, М. Меринг. ЯМР высокого разрешения в твердых телах. М. (1980). С. 504.
- [6] Э.Х. Халваши. ЖЭТФ **110**, 8, 703 (1996).
- [7] Л.Л. Буишвили, М.Д. Звиададзе, Э.Х. Халваши. ЖЭТФ **91**, 7, 310 (1986).
- [8] У. Гаучи. В кн.: Справочник по специальным функциям. М. (1979). С. 830.