ТРЕТИЙ МОМЕНТ ЛИНИИ ЯМР В УСЛОВИЯХ МАГИЧЕСКОГО УГЛА

М. Г. Зайцев, Р. Х. Сабиров

Рассчитана величина третьего момента линии ЯМР в условиях магического угла для кубической решетки при трех ориентациях магнитного поля. Для данных условий определены значения, меньше которых не может быть отношение четвертого момента к квадрату второго.

Спиновая система парамагнетика в условиях магического угла описывается гамильтонианом [1–4]

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}_z + V, \tag{1}$$

где

$$\mathscr{H}_z = (\Omega + M_1) \sum_j S_j^z, \quad M_1 = \frac{3}{8\Omega} \sum_j \alpha_{ij}^2, \quad \Omega = \sqrt{\frac{3}{2}}\, \omega_1,$$

$$V = -\frac{1}{2\Omega} \sum_{ijk \neq} \alpha_{ij}\alpha_{jk} \left(S_i^- S_j^+ S_k^z + S_i^+ S_j^- S_k^z - \frac{1}{2} S_i^- S_k^+ S_j^z - 2 S_i^z S_j^z S_k^z \right), \tag{2}$$

$$\alpha_{ij} = \frac{1}{2} = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r_{ij}^3} (1 - 3\cos^2\theta_{ij}).$$

Здесь S_j^z, S_j^+ — продольная и поперечные компоненты спина j; ω_1 — амплитуда вращающейся компоненты РЧ поля, приложенного к спиновой системе; γ — гиромагнитное отношение, $\mathbf{r}_{ij}$ — расстояние между спинами i и j, θ_{ij} — одна из сферических координат радиус-вектора $\mathbf{r}_{ij}$.

Высокотемпературные моменты линии магнитного резонанса даются формулой

$$M_n = \langle [\underbrace{V\, [V\, [\ldots [V}_{n \text{ раз}},\, S^-] \ldots]]]\, S^+ \rangle_0 / \langle S^- S^+ \rangle_0, \tag{3}$$

где $S^{\pm} = \sum_j S_j^{\pm}$, а скобка $\langle \ldots \rangle_0$ означает усреднение с единичной матрицей плотности. Отличительной чертой линии ЯМР в условиях магического угла является то, что здесь даже в высокотемпературном приближении ее нечетные моменты отличны от нуля. Условие $M_3 \neq 0$ означает, что линия ЯМР в условиях магического угла является асимметричной. Однако оценок величины M_3, а значит и асимметрии линии ЯМР до сих пор не проведено. Восполним этот пробел.

Общая формула для третьего момента M_3, записанная через величины α_{ij} (2), получена в работе [5]. На основе результатов работы [5] можно написать ($S = 1/2$):

Значение моментов M_3 и отношения M_3^2/M_2^3 при ориентациях внешнего магнитного поля [100], [110], [111]

Момент	[100]	[110]	[111]
M_3	5.1369	0.8895	0.0979
M_3^2/M_2^3	0.0680	0.3616	0.4912

Примечание. M_3 дано в единицах $\frac{1}{\omega_1^3}(\gamma^2\hbar^2/a^3)^6$.

$$M_3 = \frac{1}{192\sqrt{6}\,\omega_1^3 N}\left\{\sum_{ijkf}(210\alpha_{if}^2\alpha_{fj}\alpha_{jl}\alpha_{ik}\alpha_{kf} + 743\alpha_{ik}^2\alpha_{kf}^2\alpha_{fj}\alpha_{jk} +\right.$$

$$+ 9f\alpha_{if}\alpha_{fj}\alpha_{jl}\alpha_{ik}\alpha_{kj}\alpha_{kf} + 259\alpha_{ik}^2\alpha_{kj}^2\alpha_{jf}\alpha_{fi} + 705\alpha_{ij}^2\alpha_{jf}\alpha_{fk}\alpha_{ki}\alpha_{if} + 167\alpha_{ik}^2\alpha_{kj}\alpha_{kf}) -$$

$$- \sum_{ijk}(303\alpha_{ij}^2\alpha_{jk}^2\alpha_{ki}^2 + 1727\alpha_{jk}^3\alpha_{kj}^2\alpha_{jl} + 743\alpha_{ij}^4\alpha_{jk}\alpha_{ki} + 319\alpha_{ij}^3\alpha_{jk}^3 +$$

$$\left. + 760\alpha_{ij}^4\alpha_{jk}^2) + 653\sum_{ij}\alpha_{ij}^6\right\}, \tag{4}$$

где N — полное число спинов. Численную оценку M_3 (4) проведем для системы спинов, расположенных в узлах простой кубической решетки при трех ориентациях [100], [110] и [111] внешнего магнитного поля. Как легко заметить, ряд решеточных сумм, входящих в (4), разбивается на произведение решеточных сумм по меньшему числу индексов суммирования. Одиночные и двойные суммы в (4) рассчитаны нами с учетом 1330 ближайших узлов с i-тым узлом в центре куба, т. е. в пределах куба с ребром в $10a$, где a — постоянная решетки. При этом тройные суммы вычислены с учетом лишь 342 соседей, т. е. по кубу с ребром в $6a$. В таблице приведены вычислительные значения третьего момента.

Вычисление четвертого момента представляет собой довольно громоздкую задачу. Однако, зная значение M_2 и M_3, можно оценить нижнюю границу значения M_4. Действительно, можно заметить, что независимо от вида оператора A и гамильтониана системы $\mathscr{H}$ имеет место неравенство [6]

$$\langle AA^+\rangle\langle[\mathscr{H}, [\mathscr{H}, A]]A^+\rangle \geqslant \langle[\mathscr{H}, A]A^+\rangle^2. \tag{5}$$

Из (5) немедленно следует

$$\langle[\mathscr{H}^{(2n)}, A]A^+\rangle\langle[\mathscr{H}^{(2n+2)}, A]A^+\rangle \geqslant \langle[\mathscr{H}^{(2n+1)}, A]A^+\rangle^2, \tag{6}$$

где

$$[\mathscr{H}^{(n)}, A] = \underbrace{[\mathscr{H}, [\mathscr{H}, [\ldots[\mathscr{H}, A]\ldots]]]}_{n\ \text{раз}} \tag{7}$$

с $[\mathscr{H}^{(0)}, A] = A$. Далее примем $A = S^-$, а за $\mathscr{H}$ возьмем гамильтониан (1). Тогда, используя коммутационные свойства спиновых операторов и учитывая, что $[\mathscr{H}_z, V] = 0$, имеем

$$[\mathscr{H}^{(n)}, S^-] = (-1)^n\sum_{m=0}^{n}(-1)^m(\Omega + M_1)^{n-m}C_n^m[V^{(m)}, S^-], \tag{8}$$

где C_n^m — биноминальные коэффициенты. На основе формул (6)—(8) легко показать, что

$$M_{2n}M_{2n+2} \geqslant M_{2n+1}^2 \tag{9}$$

с $M_0 = 1$. Из (9), в частности, следует

$$M_4/M_2^2 \geqslant M_3^2/M_2^3. \tag{10}$$

Обратим внимание на то, что неравенство (9) очень напоминает по виду неравенство Ляпунова [7]. Но последнее обычно относят лишь к значениям четных моментов, скажем $M_6M_2 \geqslant M_4^2$.

Знаяя, что второй момент M_2 равен [1, 2]

$$M_2 = \frac{3}{32\Omega^2 N}\sum_{ijk\neq}(11\alpha_{ij}^2\alpha_{jk}^2 + 19\alpha_{ij}^2\alpha_{jk}\alpha_{ki}), \tag{11}$$

на основе (10) можно оценить нижнюю границу отношения M_4/M_2^2. Вычисленные значения данного отношения, приведенные в таблице, говорят о том, что кривая сигнала свободной индукции в условиях магического угла может иметь колебательный характер. На последнее указывает и расчет работы [4]. К сожалению, нам не известна верхняя граница величины M_4/M_2^2, чтобы сделать точный вывод о наличии или отсутствии осцилляций в кривой сигнала свободной индукции.

Список литературы

[1] Lee M., Goldburg W. // Phys. Rev. 1965. V. 140. N 4A. P. 1251—1271.
[2] Мефед А. Е., Ацаркин В. А. // ЖЭТФ. 1978. Т. 74. № 2. С. 720—733.
[3] Сабиров Р. Х. // Радиофизика. 1982. Т. 25. № 8. С. 873—877.
[4] Антонов О. Ф., Буткевич Е. Р., Сабиров Р. Х. // Радиофизика. 1985. Т. 28. № 10. С. 1250—1255.
[5] Антонов О. Ф., Сабиров Р. Х. // Деп. в ВИНИТИ, № 8370-В от 9.12.86. Череповец, 1986.
[6] Сабиров Р. Х. // ТМФ. 1991. Т. 88. № 2. С. 311—313.
[7] Кендалл М. Дж., Стьюарт А. Теория распределений. М.: Наука, 1966.

Педагогический университет
им. В. И. Ленина
Москва

Поступило в Редакцию 8 мая 1992 г.
В окончательной редакции
10 июля 1992 г.