Письма в ЖЭТФ, том 43, вып. 9, стр. 418 – 420 *10 мая 1986 г.*

ЧАСТОТНЫЕ АСИМПТОТИКИ СПЕКТРОВ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

В.Е.Зобов, А.А.Лундин

На основе статистической теории формы линии рассчитаны частотные асимптотики спектров ряда корреляционных функций, наблюдаемых в экспериментах по магнитному резонансу. Показано, что частотные асимптотики описываются соотношением $\exp(-\alpha\omega)$.

В 1967 году Мак-Артур, Хан и Вальстедт впервые экспериментально наблюдали экспоненциальную зависимость от расстройки скорости кросс-релаксации [1]. Этот результат выглядел весьма неожиданно на фоне существовавшего в те годы убеждения, что абсолютное большинство временных корреляционных функций (ВКФ), наблюдаемых методами магнитного резонанса имеют спектры близкие к гауссовым или лоренцевым. В дальнейшем результаты работы [1] неоднократно подтверждались экспериментально на различных объектах (например, [2]) и в различных методиках [3,4].

Упомянутые факты до сих пор не имеют какого-либо объяснения ибо, как указано в [5], смысл феноменологических приближений, сделанных в работе [6] для описания результатов [1] не ясен, что впрочем отмечали и сами авторы работы [6]. Таким образом, экспоненциальные частотные асимптотики спектров ВКФ по-прежнему остаются, по словам Дж.Уо "наиболее загадочным фактом в физике магнитного резонанса" [7,8].

В настоящей работе исследовано влияние многоспиновых процессов на асимптотическое по частоте ($\omega \gg \omega_{loc}$; $\omega_{loc} = \gamma H_{loc}$; H_{loc} – локальное магнитное поле) поведение спектров поглощения магнитного резонанса, дипольных флуктуаций [1] и диполь-зеемановской кросс-релаксации при спин-локинге. Показано, что перечисленные спектры имеют экспоненциальные асимптотики. Хотя конкретные выкладки будут проведены для задачи о спектре поглощения, абсолютное большинство результатов без труда распространяются на расчеты спектров остальных ВКФ, поскольку асимптотики, как будет видно из изложенного ниже обусловлены одновременным переворотом большого числа спинов.

Как известно, [9,10] модель случайных локальных полей предложенная Андерсоном [11], несмотря на недостаточную строгость, качественно верно описывает многие характерные особенности спектров магнитного резонанса. В связи с этим целесообразно рассмотреть асимптотики спектра на основе этой популярной модели.

ВКФ, пропорциональная сигналу свободной прецессии, являющемуся фурье-образом формы линии описывается выражением [11]:

$$\Gamma(t) = \langle \exp(i\int_0^t \omega(t')dt')\rangle . \quad (1)$$

Символом $\langle ... \rangle$ обозначено усреднение по реализациям случайного локального поля $\omega(t)$. Очень часто (а в случае ЯМР практически всегда) изменение во времени локальных полей происходит вследствие флип-флоп процессов (ФФП), обусловленных членом H_{ff} в секулярной части диполь-дипольного взаимодействия, ответственного за уширение линии [9]:

$$H_d = H_{zz} + H_{ff} = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} b_{ij}\left\{S_{z_i}S_{z_j} - \frac{1}{4}(S_i^+S_j^- + S_i^-S_j^+)\right\}. \quad (2)$$

Как показано в [12] ФФП в паре спинов с заметно различающимися частотами по существу состоит из двух процессов: быстрых нутаций спинов вокруг некоторого "среднего" направления и существенно более медленного изменения этого направления. Вследствие этого, локальное поле на некотором спине с номером "0" состоит из постоянной составляющей (ее медленными изменениями здесь будем пренебрегать) и модуляционного вклада:

$$\omega_0(t) = \omega_0 + \sum_k a_{0k}\cos(\Omega_k t + \varphi_k) . \quad (3)$$

В духе теории Андерсона будем полагать частоты ω_0, $\{\Omega_k\}$, фазы $\{\varphi_k\}$ и амплитуды $\{a_{0k}\}$ $\left(\text{для больших } \Omega_k, \text{ по-порядку величины } a_{0k} \sim \frac{b^2_{kk'} b_{0k}}{\Omega^2_k}\right)$ случайными величинами, характеризуемыми некоторой многомерной функцией распределения:

$$P(\omega_0; \{\Omega_k\}; \{\varphi_k\}; \{a_{0k}\}) . \tag{4}$$

Подстановка (3) в (1) приводит к выражению:

$$\Gamma(t) = \langle e^{i\omega_0 t} \prod_k \exp\{i a_{0k} \int_0^t \cos(\Omega_k t' + \varphi_k) dt'\} \rangle . \tag{5}$$

Нетрудно убедиться, что правая часть соотношения (5) представляет собой сумму членов, осциллирующих со всеми возможными частотами. Модуляционные частоты складываясь с частотой осцилляций, обусловленной квазистатической компонентой локального поля приводят к появлению в спектре сколь угодно больших частот даже в ситуации, когда статические локальные поля имеют ограниченный спектр. Точно так же, эти процессы определят крыло линии и в случае, когда спектр статических полей спадает быстрее флуктуационного. Именно этот случай и реализуется в твердом теле: квазистатические локальные поля, обусловленные H_{zz} взаимодействием гамильтониана (2) имеют гауссов спектр [13], тогда как флуктуации, как будет видно, дают экспоненциальное крыло спектра. Далее будем предполагать, что каждый спин имеет большое число эквивалентных соседей $Z \gg 1$. Тогда можно полагать, что флуктуирующие поля, создаваемые различными соседями не зависят друг от друга [14]. Следовательно

$$\Gamma(t) = \langle \cos\omega_0 t \rangle \langle a_{0k} \int_0^t \cos(\Omega_k t' + \varphi_k) dt' \rangle^Z . \tag{7}$$

Поскольку нас интересуют частотные асимптотики, основную роль в формуле (7) играют частоты $\Omega_k \gtrsim \omega_{loc}$. Для них,соответствующие амплитуды a_{0k} малы и второй косинус в (7) может быть разложен в ряд. Ограничиваясь первым членом

$$\Gamma(t) = \Gamma_0(t)[1 - R(t)]^Z \approx \Gamma_0(t) e^{-ZR(t)} . \tag{8}$$

Здесь

$$\Gamma_0(t) = \langle \cos\omega_0 t \rangle , \tag{9}$$

$$R(t) = \frac{1}{2} \langle a^2_{0k} (\int_0^t \cos(\Omega_k t' + \varphi_k) dt')^2 \rangle . \tag{10}$$

Хотя величины a_{0k} и Ω_k не являются, вообще говоря статистически – независимыми, в дальнейших оценках для простоты заменим a^2_{0k} на $\langle a^2_{0k} \rangle$. Предполагая все значения фазы равновероятными, после очевидных промежуточных преобразований получим:

$$ZR(t) = A \int_0^t d\tau (t - \tau) G(\tau) = A \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' G(t'') . \tag{11}$$

Причем

$$A = \frac{1}{2} Z \langle a^2_{0k} \rangle ; \qquad G(t) = \langle \cos\Omega_k t \rangle . \tag{12}$$

Для вычисления функций $\Gamma_0(t)$ и $G(t)$ необходимо задать функцию распределения статических локальных полей, $P_\omega(\omega)$ и частот модуляции $P_\Omega(\Omega)$. Рассмотрим случай гауссова распределения:

$$P_\omega(\omega_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi M_2}} \exp\left\{-\frac{\omega^2}{M^2}\right\} . \tag{13}$$

Частота модуляции Ω_k определяется главным образом разницей статических локальных полей на спинах, участвующих в ФФП: Поэтому функция P_Ω является сверткой функций распределения из (13). Следовательно:

$$\Gamma_0(t) = \exp\left(-\frac{M_2 t^2}{2}\right); \quad G(t) = \exp(-M_2 t^2). \tag{14}$$

Форма линии поглощения определяется интегралом

$$g(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t}\,\Gamma_0(t)\exp\left\{-A\int_0^t\int_0^{t'} dt'\,dt''\,G(t'')\right\}dt. \tag{15}$$

Асимптотическое поведение интеграла при $\omega \to \infty$ может быть исследовано методом перевала [15]. Таким образом,

$$g(\omega) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi f''(x_0)}}\exp\{-f(x_0)\}. \tag{16}$$

Уравнение на точку перевала, $ix_0 = t_0$ имеет вид

$$Ae^{x_0^2 M_2} = 2x_0 M_2(\omega - x_0 M_2). \tag{17}$$

Решая его приближенно для больших ω, получим:

$$g(\omega) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\sqrt{M_2}\,\omega\ln^{1/2}(2\omega\sqrt{M_2}/A)}}\exp\left\{-\frac{\omega}{\sqrt{M_2}}\ln^{1/2}\left(\frac{2\omega\sqrt{M_2}}{A}\right)\right\}. \tag{18}$$

В заключение отметим, что в соответствии с изложенным, в формировании экспоненциальной асимптотики основную роль играет "модуляционный" вклад в локальное поле. Он же определяет асимптотики и остальных корреляционных функций. Учет этого вклада в спектр дипольных флуктуаций [1] привел к экспоненциальной зависимости от частоты с показателем хорошо согласующимся с экспериментальным.

Благодарим В.А.Ацаркина, Ф.С.Джепарова, за интерес к работе и обсуждение результатов.

Литература

1. *McArthur D.A., Hahn E.L., Walstedt E.* Phys. Rev. B, 1969, **188**, 609.
2. *Stokes H.T., Ailion D.C.* Phys. Rev. B., 1977, **15**, 1271.
3. *Garroway A.N.* J. Magn. Res.,1979, **34**, 283.
4. *Сафин В.А., Ванштейн Д.И., Скребнев В.А., Винокуров В.М.* ЖЭТФ, 1985, **88**, 157.
5. *Абрагам А., Гольдман М.* Ядерный магнетизм. Порядок и беспорядок. М.: Мир, 1984, гл. 1, т. 1.
6. *Demco D.E., Tegenfeldt J., Waugh J.S.* Phys. Rev. B, 1975, **11**, 4133.
7. *Waugh J.S.* Proc. First Spec. Coll. AMPERE, Krakow, Poland, 1973, p. 53.
8. *Уо Дж.* Новые методы ЯМР в твердых телах, гл. 5, М.: Мир, 1978.
9. *Абрагам А.* Ядерный магнетизм, М.: ИИЛ, 1963, гл. 4.
10. *Лундин А.А., Провоторов Б.Н.* ЖЭТФ, 1976, **70**, 2201.
11. *Anderson P.W., Weiss P.R.* Rev. Mod. Phys., 1953, **25**, 269.
12. *Зобов В.Е., Провоторов Б.Н.* ФТТ, 1975, **17**, 1298.
13. *Лундин А.А., Макаренко А.В.* Сб. Ядерная магнитная релаксация и динамика спиновых систем, 120, Красноярск, 1982.
14. *Лундин А.А., Макаренко А.В.* ЖЭТФ, 1984, **87**, 999.
15. *Евграфов М.А.* Асимптотические оценки и целые функции. М.: Наука, 1979, гл. 4.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
4 февраля 1986 г.