ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Том XXV, № 8 *РАДИОФИЗИКА* *1982*

УДК 539.143.43

ВЛИЯНИЕ СИЛЬНОГО РАДИОЧАСТОТНОГО НАСЫЩЕНИЯ НА СПИНОВУЮ ДИФФУЗИЮ. УСЛОВИЕ МАГИЧЕСКОГО УГЛА

Р. Х. Сабиров

Рассмотрена спиновая диффузия в условиях сильного радиочастотного насыщения при произвольном соотношении между частотой и амплитудой РЧ поля. Для коэффициента спиновой диффузии получено выражение с учетом механизма диффузии за счет несекулярных членов спин-спинового взаимодействия Особое внимание уделено диффузии в условиях магического угла, когда диффузия за счет секулярных членов спин-спинового взаимодействия полностью подавлена. Получено выражение для коэффициента спиновой диффузии в условиях магического угла.

1. Спиновая система при наличии сильного радиочастотного (РЧ) насыщения характеризуется гамильтонианом [1]

$$\mathrm{H} = \mathrm{H}_z + \mathrm{H}_d + \mathrm{H}_1 + \mathrm{H}_2, \tag{1}$$

$$\mathrm{H}_z = \omega_e \sum_j S_j^z, \quad \omega_e = [(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2]^{1/2}, \quad \omega_1 = \gamma H_1,$$

$$\mathrm{H}_d = (1/6)(3\cos^2\varphi - 1) \sum_{ij} B_{ij} (S_i^z S_j^z - 0{,}5 S_j^+ S_i^-),$$

$$\mathrm{H}_1 = 0{,}5 \sin\varphi \cos\varphi \sum_{ij} B_{ij} (S_i^z S_j^+ + S_i^z S_j^-),$$

$$\mathrm{H}_2 = (1/8)\sin^2\varphi \sum_{ij} B_{ij} (S_i^+ S_j^+ + S_i^- S_j^-),$$

$$B_{ij} = 1{,}5\gamma^2\hbar^2(1 - 3\cos^2\theta_{ij}) r_{ij}^{-3}, \quad \cos\varphi = (\omega - \omega_0)/\omega_e.$$

Здесь H_z — зеемановская энергия спинов во вращающейся системе координат, H_d — секулярная, а H_1 и H_2 — несекулярные части диполь-дипольного взаимодействия спинов, ω_0 — ларморова частота спина в лабораторной системе координат, ω и H_1 — частота и амплитуда РЧ поля, γ — гиромагнитное отношение, φ — угол между направлениями постоянного и эффективного магнитных полей, r_{ij} — расстояние между спинами i и j, θ_{ij} — угол между межъядерным вектором r_{ij} и направлением постоянного магнитного поля, S_j^z и $S_j^\pm$ —продольная и поперечная компоненты спина j.

Соответствующим выбором значений H_1 и ω можно добиться выполнения условия $\cos^2\varphi = 1/3$ — условия магического угла. В этой ситуации, как легко заметить, секулярная часть H_d взаимодействия спинов обращается в нуль. Поскольку в первом приближении спиновая диффузия обусловлена секулярной частью спин-спинового взаимодействия [2, 3], следует ожидать существенного подавления диффузии в условиях магического угла. Однако диффузия при этом не подавляется полностью, что отчетливо продемонстрировано в экспериментах [4, 5] по релаксации ядер F в кристалле CaF_2 с парамагнитной примесью.

Последнее обстоятельство связано с наличием несекулярных членов H_1 и H_2 во взаимодействии, которые в высшем приближении могут обеспечить процесс спиновой диффузии.

2. Для исследования влияния несекулярных членов на спиновую диффузию введем унитарный оператор $\exp(A)$, где

$$A = 0{,}5\omega_e^{-1} \sin\varphi \cos\varphi \sum_{ij} B_{ij}(S_i^- S_j^z - S_j^z S_i^+) + + (1/16\omega_e)\sin^2\varphi \sum_{ij} B_{ij}(S_i^- S_j^- - S_i^+ S_j^+), \quad (2)$$

и с помощью его преобразуем гамильтониан H (1) к виду

$$\tilde{H} = e^{-A} H e^{A} = H - [A, H] + 0{,}5[A, [A, H]] - \ldots \quad (3)$$

Здесь $[A, B] = AB - BA$. Легко заметить, что $[A, H_z] = H_1 + H_2$ и, следовательно, гамильтониан $\tilde{H}$ не содержит несекулярных членов в первом порядке. Ограничиваясь вторым порядком по несекулярному взаимодействию, имеем $(S = 1/2)$

$$\tilde{H} = H'_z + H_d + H_{d1} + H_{d2}, \quad (4)$$

где

$$H'_z = (\omega_e + M_1)\sum_l S_l^z, \quad M_1 = (1/8\omega_e)\sin^2\varphi(1 - 3\sin^2\varphi/4)\sum_l B_{il}^2,$$

$$H_{d1} = -0{,}25\omega_e^{-1}\sin^2\varphi\cos^2\varphi \sum_{ijk\neq} B_{ij}B_{jk}(S_i^- S_j^+ S_k^z + S_k^+ S_j^- S_i^z - 2S_j^z S_k^z S_i^z),$$
$$H_{d2} = (1/16\,\omega_e)\sin^4\varphi \sum_{jik\neq} B_{ij}B_{jk} S_i^- S_k^+ S_j^z. \quad (5)$$

Выражения H_{d1} и H_{d2} являются секулярными частями диполь-дипольного взаимодействия спинов во втором порядке по возмущению. Гамильтониан (4) позволяет исследовать спиновую диффузию, обусловленную несекулярными взаимодействиями H_1 и H_2.

3. Расчет коэффициента спиновой диффузии проведем по формуле [6]

$$D^{\alpha\beta} = -0{,}5\,[\langle (H'_z(x))^2\rangle]^{-1} \int dx' \int_{-\infty}^{0} dt \exp(\varepsilon t) \times \times (x - x')_\alpha (x - x')_\beta \langle K(x', t) K(x)\rangle, \quad \varepsilon \to 0, \quad (6)$$

где

$$H'_z(x) = (\omega_e + M_1)\sum_l \delta(x - x_l) S_l^z, \quad K(x) = i^{-1}[H'_z(x), H_d^*]$$

есть плотность зеемановского гамильтониана и плотность потока соответственно ($H_d^* = H_d + H_{d1} + H_{d2}$), $K(x, t)$ — оператор $K(x)$ в гейзенберговском представлении, скобка $\langle\ldots\rangle$ обозначает статистическое усреднение, $\alpha, \beta \in x, y, z$ определяют различные компоненты тензора $D^{\alpha\beta}$.

Явный вид плотности потока есть

$$K(x) = -0{,}25i(\omega_e + M_1)\Big\{(1/3)(3\cos^2\varphi - 1)\sum_{kj} B_{kj}(S_k^+ S_j^- -$$

$$- S_j^+ S_k^-)\delta(x - x_j) + 0{,}25\omega_e^{-1} \sin^4\varphi \sum_{ijk\neq} B_{ij} B_{jk} (S_i^- S_k^+ - \tag{7}$$

$$- S_k^- S_i^+) S_j^z \delta(x - x_k) + \omega_e^{-1} \sin^2\varphi \cos^2\varphi \sum_{ijk\neq} B_{ij} B_{jk} (S_i^- S_j^+ -$$

$$- S_i^+ S_j^-) S_k^z [\delta(x - x_i) - \delta(x - x_j)] \Big\} .$$

Используя (7), для корреляционной функции, входящей в (6), можно получить ($x \neq x'$)

$$\langle K(x', t) K(x) \rangle = -(1/144)(\omega_e + M_1)^2 (3\cos^2\varphi - 1)^2 \times$$

$$\times \sum_{ij} B_{ij}^2 \langle S_i^+(t) S_j^-(t) S_j^+ S_i^- \rangle [\delta(x - x_i)\delta(x' - x_j) +$$

$$+ \delta(x - x_j)\delta(x' - x_i)] - (1/16\omega_e^2)(\omega_e + M_1)^2 \sum_{ijk\neq} \{ \sin^4\varphi \times$$

$$\times \cos^4\varphi B_{ij}^2 (B_{kj} + B_{ki})^2 + (1/16)\sin^8\varphi B_{ki}^2 B_{kj}^2 - 0{,}5 \sin^6\varphi \times \tag{8}$$

$$\times \cos^2\varphi B_{ik} B_{kj} B_{ji} (B_{ik} + B_{jk}) \} \langle S_i^-(t) S_j^+(t) S_k^z(t) S_i^+ S_j^- S_k^z \rangle \times$$

$$\times [\delta(x - x_i)\delta(x' - x_j) + \delta(x - x_j)\delta(x' - x_i)].$$

Подставляя выражение (8) в (6), для коэффициента диффузии имеем ($S=1/2$)

$$D^{\alpha\beta} = D_1^{\alpha\beta} + D_2^{\alpha\beta}, \tag{9}$$

где

$$D_1^{\alpha\beta} = (1/72)(3\cos^2\varphi - 1)^2 \sum_j (x_i - x_j)_\alpha (x_i - x_j)_\beta B_{ij}^2 \times$$

$$\times \int_{-\infty}^{0} dt \exp(\varepsilon t) \langle S_i^+(t) S_j^-(t) S_j^+ S_i^- + S_j^+(t) S_i^-(t) S_i^+ S_j^- \rangle; \tag{10}$$

$$D_2^{\alpha\beta} = (1/8\omega_e^2) \sin^4\varphi \sum_{jk(i)\neq} (x_i - x_j)_\alpha (x_i - x_j)_\beta \times$$

$$\times \{ \cos^4\varphi B_{ij}^2 (B_{kj} + B_{ki})^2 + (1/16)\sin^4\varphi B_{ki}^2 B_{kj}^2 -$$

$$- 0{,}5 \sin^2\varphi \cos^2\varphi B_{ij} B_{jk} B_{ki} (B_{ki} + B_{kj}) \} \times \tag{11}$$

$$\times \int_{-\infty}^{0} dt \exp(\varepsilon t) \langle S_i^-(t) S_j^+(t) S_k^z(t) S_i^+ S_j^- S_k^z + S_j^-(t) S_i^+(t) S_k^z(t) S_j^+ S_i^- S_k^z \rangle.$$

Символ $jk(i)\neq$ означает, что все индексы, включая и i, по которому не ведется суммирование, отличны друг от друга.

Для оценки корреляционных функций в (10) и (11) воспользуемся аппроксимацией ($i, j, k \neq$)

$$\langle S_i^+(t) S_j^-(t) S_j^+ S_i^- \rangle = \langle S_i^+(t) S_i^- \rangle \langle S_j^-(t) S_j^+ \rangle,$$

$$\langle S_i^-(t) S_j^+(t) S_k^z(t) S_i^+ S_j^- S_k^z \rangle = \langle S_i^-(t) S_i^+ \rangle \langle S_j^+(t) S_j^- \rangle \langle S_k^z(t) S_k^z \rangle,$$

означающей пренебрежение корреляцией между спинами, расположенными в различных узлах. Далее, принимая гауссово приближение для функций $\langle S_j^+(t) S_j^- \rangle$ и $\langle S_j^z(t) S_j^z \rangle$, окончательно получим

$$D_1^{\alpha\beta} = (1/72)(3\cos^2\varphi - 1)^2 \pi^{1/2} (M_2 - M_1^2)^{-1/2} \sum_j (x_i - x_j)_\alpha (x_i - x_j)_\beta B_{ij}^2; \tag{12}$$

$$D_2^{\alpha\beta} = (1/8\omega_e^2)\sin^4\varphi\,(2\pi)^{1/2}\,[2(M_2 - M_1^2) + \Delta_2]^{-1/2} \times$$
$$\times \sum_{jk(i)\neq}(x_i - x_j)_\alpha (x_i - x_j)_\beta \{\cos^4\varphi B_{ij}^2 (B_{kj} + B_{ik})^2 + \tag{13}$$
$$+ (1/16)\sin^4\varphi B_{ki}^2 B_{kj}^2 - 0{,}5\sin^2\varphi\cos^2\varphi\, B_{ij}B_{jk}B_{ki}(B_{ki} + B_{kj})\},$$

где через M_2 и Δ_2 обозначены вторые моменты корреляционных функций $\langle S_k^+(t)S_k^-\rangle$ и $\langle S_k^z(t)S_k^z\rangle$, равные

$$M_2 = (5/144)(3\cos^2\varphi - 1)^2\sum_i B_{ki}^2 + (8\omega_e)^{-2}\sin^4\varphi\cos^4\varphi \times$$
$$\times \sum_{i,(k)\neq}(3B_{ik}^2 B_{kj}^2 + 7B_{ij}^2 B_{jk}^2 + 6B_{ij}^2 B_{jk}B_{ki} + 10B_{jk}^2 B_{ki}B_{ij}) + \tag{14}$$
$$+ (32\omega_e)^{-2}\sin^8\varphi\sum_{ij(k)\neq}B_{kj}^2(B_{ij}^2 + B_{ki}^2) - 0{,}5(8\omega_e)^{-2} \times$$
$$\times \sin^6\varphi\cos^2\varphi\sum_{ij(k)\neq}B_{ik}B_{kj}B_{ji}(B_{ij} + 3B_{ik});$$

$$\Delta_2 = (1/72)(3\cos^2\varphi - 1)^2\sum_i B_{ki}^2 + 2(8\omega_e)^{-2}\sin^4\varphi\cos^4\varphi \times$$
$$\times \sum_{i,(k)\neq}B_{kj}^2(B_{ki} + B_{ij})^2 + 2(32\omega_e)^{-2}\sin^8\varphi\sum_{ij(k)\neq}B_{ki}^2 B_{ji}^2 - \tag{15}$$
$$- (8\omega_e)^{-2}\sin^6\varphi\cos^2\varphi\sum_{i,(k)\neq}B_{ij}B_{jk}B_{ki}(B_{jk} + B_{ij}).$$

4. Выражения (12) и (13) определяют коэффициент спиновой диффузии в условиях сильного РЧ насыщения. Коэффициент $D_1^{\alpha\beta}$ описывает спиновую диффузию, обусловленную секулярной частью спин-спинового взаимодействия. Легко заметить, что в условиях магического угла ($\cos^2\varphi = 1/3$) этот механизм диффузии полностью подавлен. Отметим, что результат (12) отличается от аналогичного результата работы [7]. В [7] рассмотрен случай, когда секулярная часть диполь-дипольного взаимодействия больше добавки, возникающей от несекулярной части. Поэтому естественно, что расчет M_2 в [7] проведен в приближении отсутствия взаимодействий H_1 и H_2 (1). Ясно, что результаты работы [7] несправедливы в непосредственной близости к магическому углу, когда при расчете M_2 принципиально необходимо учитывать взаимодействия H_1 и H_2.

Из (12) — (15) следует, что коэффициент спиновой диффузии в условиях магического угла равен

$$D^{\alpha\beta} = 2(36\omega_e)^{-2}(2\pi)^{1/2}\,[2(M_2 - M_1^2) + \Delta_2]^{-1/2} \times$$
$$\times \sum_{jk(i)\neq}(x_i - x_j)_\alpha (x_i - x_j)_\beta\,[4B_{ij}^2(B_{kj} + B_{ki})^2 + \tag{16}$$
$$+ B_{ki}^2 B_{kj}^2 - 4B_{ik}B_{kj}B_{ji}(B_{ik} + B_{jk})],$$

где

$$M_2 = (36\omega_e)^{-2}\sum_{ij(k)\neq}[5B_{ij}^2 B_{jk}B_{ki} + 7B_{jk}^2 B_{ki}B_{ij} +$$
$$+ 0{,}25B_{jk}^2(13B_{ik}^2 + 29B_{ij}^2)]; \tag{17}$$

$$\Delta_2 = (36\omega_e)^{-2}\sum_{ij(k)\neq}[B_{kj}^2(2B_{ki}^2 + 2{,}5B_{ij}^2) + 2B_{ij}B_{jk}B_{ki}(B_{jk} - B_{ji})]. \tag{18}$$

Поскольку в условиях магического угла $\omega_e = \sqrt{3/2}\,\omega_1$, коэффициент диффузии обратно пропорционален первой степени амплитуды РЧ поля.

Следует подчеркнуть, что полученные нами выражения корректны лишь при $\omega_e > \gamma H_L$, где H_L — величина локального магнитного поля. Дело в том, что в расчете мы ограничились учетом членов не выше второго порядка по несекулярному взаимодействию спинов. Данное условие очень хорошо выполняется в экспериментальных ситуациях [4, 5].

В заключение отметим, что результаты (16)—(18) отличаются от аналогичных результатов работы [8]. Это расхождение связано с тем, что формулы, используемые в работе [8], являются неточными (неточно выделена секулярная часть, обусловленная несекулярными членами спин-спинового взаимодействия).

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрагам А. Ядерный магнетизм.— М.: ИЛ, 1963.
2. Bloembergen N.— Physica, 1949, 15, p. 386.
3. Хуцишвили Г. Р.— УФН, 1965, 87, № 2, с. 211.
4. Tse D., Hartmann S. R.— Phys. Rev. Lett., 1968, 21, № 8, p. 511.
5. Lin N. A, Hartmann S. R — Phys. Rev. B, 1973, 8, № 9, p. 4079.
6. Буишвили Л. Л., Зубарев Д. Н.— ФТТ, 1965, 7, № 3, с. 722.
7. Buishvili L. L., Zviadadze M. D — Phys. Lett., 1967, 25A, № 2, p. 86.
8. Адамашвили Г. Т.— ФТТ, 1977, 19, № 5, с. 1458.

Московский государственный педагогический институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию 24 марта 1981 г.

AN EFFECT OF A STRONG RADIO FREQUENCY SATURATION ON THE SPIN DIFFUSION. CONDITIONS OF MAGIC ANGLE

R. Kh. Sabirov

A spin diffusion is considered under the condition of a strong radio frequency saturation at an arbitrary relation between the frequency and the amplitude of the RF field For the coefficient of the spin diffusion an expression has been obtained taking into account the diffusion mechanism due to nonsecular members of the spin-spin interaction. A particular attention is given to diffusion under the condition of the magic angle when the diffusion due to secular members of spin-spin interaction is completely suppressed. An expression has been obtained for the coefficient of the spin diffusion under the condition of the magic angle.