

ЛИТЕРАТУРА

1. Крылов В. И., Приближенное вычисление интегралов, М., 1967.
2. Аксень М. Б., Некоторые экстремальные задачи теории квадратурных формул, Автореферат диссертации, Минск, 1966.
3. Данко П. Е., О полиноме нескольких переменных, наименее уклоняющемся от нуля в метрике L_p , Сб., Ростов-на-Дону, Ин-т инж. ж.-д. транспорта, вып. 39, 1962, с. 54.
4. Левин М., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, 12, 44 (1963).
5. Левин М., Шац Э., Изв. АН ЭССР, Физ.-Матем., 18, 460 (1969).

Таллинский политехнический институт

Поступила в редакцию
4/VII 1969

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. XVIII KÕIDE
FÜSIKA * MATEMAATIKA. 1969, NR. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ XVIII
ФИЗИКА * МАТЕМАТИКА. 1969, № 4

<https://doi.org/10.3176/phys.math.1969.4.15>

В. СИНИВЕЭ

УРАВНЕНИЯ ВАНГСНЕСА—БЛОХА—РЕДФИЛЬДА С УЧЕТОМ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

V. SINIVEE. WANGSNESSI-BLOCHI-REDFIELDI VÕRRANDID
INTERMOLEKULAARSETE INTERAKTSIOONIDEGA

V. SINIVEE. WANGSNESS-BLOCH-REDFIELD EQUATIONS
INVOLVING INTERMOLECULAR INTERACTIONS

В работах по применению уравнений Вангснеса—Блоха—Редфильда (ВБР) [1,2] к задачам ядерного магнитного резонанса жидкостей под спиновой системой, как правило, понимают систему ядерных спинов одной молекулы. Этим не учитывают взаимодействия ядерных спинов, принадлежащих к различным молекулам (как однотипным, так и различных типов). Однако эти межмолекулярные взаимодействия ответственны за межмолекулярный вклад во времена спиновой релаксации и за межмолекулярный ядерный эффект Оверхаузера [3]. В данной работе приводятся обобщенные уравнения, позволяющие описывать отмеченные межмолекулярные эффекты. По-видимому, полученные уравнения можно применять также в случае разбавленных растворов парамагнитных частиц. Метод вывода их в основном соответствует примененному в [2], с той лишь разницей, что здесь дополнительно вводится предположение о статистической независимости среднего поведения молекулярных спиновых систем. Это предположение позволяет обрывать цепочку Боголюбова.

Рассматривая раствор, состоящий из молекул типа A, B, \dots, X, \dots , приписываем соответствующим спиновым системам матрицы плотности $\sigma_A, \sigma_B, \dots$. Взамен уравнения ВБР получим систему матричных уравнений. Если (для сокращения записи) 1) учесть достаточность высоко-

температурного приближения, 2) отбросить члены, содержащие корреляцию внутри- и межмолекулярных взаимодействий, 3) ограничиться слабой релаксацией и слабыми радиочастотными полями и 4) невырожденными спиновыми системами, то уравнение для компоненты A примет следующий общий вид:

$$\frac{d\sigma_A}{dt} + i[\mathbf{H}_A, \sigma_A] = \Gamma_{AA}(\chi_A) + \sum_{X \neq A} \Gamma_{AX}(\chi_X);$$

$$\sigma_A = \sigma_A^0 + \chi_A; \quad \text{Sp } \sigma_A = 1, \quad (1)$$

где σ_A^0 соответствует равновесному состоянию. Если операторы межмолекулярного взаимодействия спинов молекул j и k , $\mathbf{G}_{jk}(t)$ исчезают, то (1) переходит в уравнение ВБР. В частном случае односпиновых молекул из (1) получаются уравнения типа Соломона [4]. Благодаря высокотемпературному приближению уравнения (1) линейны по χ_A, χ_B, \dots

Межмолекулярные взаимодействия содержатся во всех трех членах (1). Гамильтониан спиновой системы типа A определяется по

$$\mathbf{H}_A = \mathbf{E}_A(t) + \sum_X \text{Sp}_X(\bar{\mathbf{G}}_{AX} \sigma_X) \quad (2)$$

$$\bar{\mathbf{G}}_{AX} = \langle \sum_{k \ni X} \mathbf{G}_{jk}(t) \rangle, \quad (3)$$

где $\mathbf{E}_A(t)$ — спиновый гамильтониан теории ВБР с независимой от времени частью \mathbf{E}_A^0 . Сумма в (3) распространяется на все молекулы типа X , одновременно заметно взаимодействующие со спинами молекулы j . Знак усреднения в (3) означает усреднение по всем возможным конфигурациям этих молекул (в смысле как пространственного расположения вокруг j , так и ориентации молекул). В случае диполь-дипольного взаимодействия в изотропной жидкости $\bar{\mathbf{G}}_{AX} = 0$. Но скалярное взаимодействие в растворах парамагнитных частиц X приводит к сдвигам резонансных частот A [5]. По (2), эти сдвиги изменяются при насыщении переходов X (так как $\sigma_X \neq \sigma_X^0$).

Релаксационные члены (правая часть) уравнения (1) были выписаны на базе из собственных векторов операторов $\mathbf{E}_A^0, \mathbf{E}_B^0, \dots; |a_A\rangle, |a_B\rangle, \dots$. Наряду со спектральными плотностями $I_{abcd}(A)$, соответствующими внутримолекулярным взаимодействиям в теории ВБР, появляются спектральные плотности межмолекулярных взаимодействий

$$I_{abcd}^{abcd}(AX) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \langle a_A a_X | \mathbf{G}_{AX}(t) | b_A b_X \rangle \langle c_A c_X | \mathbf{G}_{AX}(t - \tau) | d_A d_X \rangle^* \times$$

$$\times \exp(c_A - d_A + c_X - d_X)\tau. \quad (4)$$

В левой части (4) нижние индексы относятся к A , а верхние — к X . В (4) \mathbf{G}_{AX} означает \mathbf{G}_{jk} , $j \ni A$, $k \ni X$, но при этом следует произвести суммирование по всем взаимодействующим k и по конфигурациям. В (4) может быть и $X = A$ (взаимодействие однотипных молекул).

Пусть, далее,

$$W_{ac}(AA) = I_{acac}(A) + \sum_{X \neq A} \sum_{a_X} \sum_{b_X} I_{acac}^{abab}(AX), \quad (5)$$

$$W_a^b(A) = \frac{1}{Z_A} \sum_{c_A} \sum_{d_X} [I_{acac}^{dbdb}(AX) - I_{acac}^{bdbd}(AX)], \quad (6)$$

$$I_{aabb}(AA) = I_{aabb}(A) + \sum_{X \neq A} \sum_{a_X} \sum_{b_X} \frac{1}{Z_X} I_{aabb}^{abab}(AX). \quad (7)$$

Z_A — число уровней энергии спинсистемы A . Тогда

$$\langle a_A | \Gamma_{AA}(\chi_A) | b_A \rangle = -\frac{1}{T_{ab2}^A} \langle a_A | \chi_A | b_A \rangle, \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{ab2}^A} &= \sum_{c_A} \frac{1}{2} (W_{ac} + W_{bc}) - I_{aabb}(AA) + \\ &+ \frac{2}{Z_A} \sum_{c_A} \sum_{d_A} [I_{acbc}^{bdad}(AA) - I_{acbc}^{dadl}(AA)], \end{aligned} \quad (9)$$

но

$$\langle a_A | \Gamma_{AX}(\chi_X) | b_A \rangle = 0. \quad (10)$$

Итак, по (10) время перекрестной релаксации (9) перехода $a_A \rightarrow b_A$ не зависит от состояния спиновых систем $X \neq A$. Это согласуется с экспериментом [3]. Далее,

$$\begin{aligned} \langle a_A | \Gamma_{AA}(\chi_A) | a_A \rangle &= \sum_{b_A} W_{ab}(AA) [\langle b_A | \chi_A | b_A \rangle - \langle a_A | \chi_A | a_A \rangle] + \\ &+ \sum_{b_A} 2W_a^b(AA) \langle b_A | \chi_A | b_A \rangle, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\langle a_A | \Gamma_{AX}(\chi_X) | a_A \rangle = \sum_{b_X} W_a^b(AX) \langle b_X | \chi_X | b_X \rangle. \quad (12)$$

Релаксационные члены в (12) ответственны за межмолекулярный ядерный эффект Оверхаузера. Первые суммы в (9), (11) содержат вклад межмолекулярных взаимодействий в спиновую релаксацию от равновесной части X , вторые суммы в тех же выражениях соответствуют взаимодействиям однотипных молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wangsness R. K., Bloch F., Phys. Rev., **89**, 728, 1953; Bloch F., Phys. Rev., **102**, 104 (1956).
2. Redfield A. G., Adv. Magn. Reson., **1**, 1 (1965).
3. Kaiser R., J. Chem. Phys., **42**, 1838 (1965).
4. Solomon I., Phys. Rev., **99**, 559 (1955).
5. Eaton D. R., Phillips W. D., Adv. Magn. Reson. **1**, 103 (1965).

Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
2/VI 1969