EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 19. KÕIDE
FÜÜSIKA * MATEMAATIKA. 1970, NR. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 19
ФИЗИКА * МАТЕМАТИКА. 1970, № 4

https://doi.org/10.3176/phys.math.1970.4.15

М. АЛЛА

ПРОТОН — ПРОТОННЫЙ ЭФФЕКТ ОВЕРХАУЗЕРА В СИСТЕМЕ $AB+S$

M. ALLA. PROOTON-PROTOONNE OVERHAUSERI EFEKT $AB+S$ SÜSTEEMIS
M. ALLA. PROTON-PROTON OVERHAUSER EFFECT IN THE $AB+S$ SYSTEM

Недавно В. Синивеэ [1] предложил уравнения типа Вангснесса—Блоха—Редфилда с учетом межмолекулярных взаимодействий. В данном кратком сообщении мы ограничиваемся изучением лишь стационарных населенностей энергетических уровней части спиновой системы. Межмолекулярную релаксацию между подсистемами AB не учитываем.

Гамильтониан системы можно представить в виде суммы

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^0_{AB} + \mathbf{H}^0_S + \mathbf{H}_{AB} + \mathbf{H}_S + \mathbf{H}', \tag{1}$$

где $\mathbf{H}^0_{AB}$, $\mathbf{H}^0_S$ описывают взаимодействие с внешним магнитным полем соответствующих подсистем, имеющих стационарные состояния:

$$|1\rangle = |++\rangle,\ |2\rangle = p|+-\rangle + q|-+\rangle,$$
$$|3\rangle = -q|+-\rangle + p|-+\rangle,\ |4\rangle = |--\rangle;\ |\mathrm{I}\rangle = |+\rangle,\ |\mathrm{II}\rangle = |-\rangle.$$

Через $\mathbf{H}_{AB}$, $\mathbf{H}_S$ обозначены взаимодействия, ответственные за релаксацию подсистем в отдельности; $\mathbf{H}'$ — гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия между подсистемами, состоящий из двух частей

$$\mathbf{H}' = \mathbf{H}'_A + \mathbf{H}'_B. \tag{2}$$

Установившиеся населенности N_a подсистемы AB должны удовлетворять системе уравнений

$$\begin{cases} \sum\limits_b (W_{ba}N_b - W_{ab}N_a) = 0, \\ \sum\limits_b N_b = 1. \end{cases} \tag{3}$$

Если взаимодействие $\mathbf{H}'$ не коррелировано с $\mathbf{H}_{AB}$ и $\mathbf{H}_S$, то вероятность перехода $|a\rangle \to |b\rangle$, соответствующая сумме $\mathbf{H}' + \mathbf{H}_{AB}$, есть $W_{ab} = W'_{ab} + W''_{ab}$. Величина W'_{ab} связана с населенностями N_α подсистемы S через $W^{\alpha\beta}_{ab}$, представляющую вероятность совместного перехода $|a\alpha\rangle \to |b\beta\rangle$,

$$W'_{ab} = \sum_{\alpha,\beta} W^{\alpha\beta}_{ab} N_\alpha. \tag{4}$$

В приближении высоких температур T решетки

$$W_{ab}^{\alpha\beta}=W_{ba}^{\beta\alpha}\left(1-\frac{E_\beta-E_\alpha+E_b-E_a}{kT}\right)=W_{ba}^{\beta\alpha}(1-\Delta_{ab}^{\alpha\beta}), \qquad (5)$$

$$E_b\geqslant E_a,\ E_\beta\geqslant E_\alpha.$$

Представив $\mathbf{H}'_A$, $\mathbf{H}'_B$ в виде произведений функций от решеточных ($F^{(s)}$) и спиновых ($\mathbf{A}^{(s)}$) координат [2]

$$\mathbf{H}'_A=\sum_s F_A^{(s)}\mathbf{A}_A^{(s)},\quad s=-2,\ -1,\ 0,\ 1,\ 2,$$

получаем

$$W_{ab}^{\alpha\beta}=W_{ab}^{\alpha\beta}(A)+W_{ab}^{\alpha\beta}(B)+W_{ab}^{\alpha\beta}(AB), \qquad (6)$$

где

$$W_{ab}^{\alpha\beta}(AB)=\sum_{s,s'}\langle a\alpha|\,\mathbf{A}_A^{(s)}\,|b\beta\rangle\langle b\beta|\,\mathbf{A}_B^{(s')}\,|a\alpha\rangle\, J_{AB}^{ss'}(\omega),$$

$$J_{AB}^{ss'}(\omega)=\int_{-\infty}^{+\infty}\overline{F_A^s(t)F_B^{s^*}(t+\tau)}\,e^{-i\omega t}\,d\tau\delta_{ss'}.$$

Тогда в условиях сильного сужения получаем W'_{ab}, выраженные через

$T_A^{-1}=\frac{15}{4}\gamma_A^2\gamma_S^2\hbar^2\tau_c\overline{|F_A^{(1)}|^2}$, $T_B^{-1}=\frac{15}{4}\gamma_B^2\gamma_S^2\hbar^2\tau_c\overline{|F_B^{(1)}|^2}$ и $T_{AB}^{-1}=c(T_A^{-1}T_B^{-1})^{1/2}$,

где k, $\hbar$, γ, τ_c имеют свои обычные значения [2], c — коэффициент корреляции взаимодействий $\mathbf{H}'_A$, $\mathbf{H}'_B$.

$$\begin{aligned}
&W'_{12}=T_A^{-1}q^2+T_B^{-1}p^2+2T_{AB}^{-1}pq, && W'_{34}=T_A^{-1}q^2+T_B^{-1}p^2-2T_{AB}^{-1}pq,\\
&W'_{13}=T_A^{-1}p^2+T_B^{-1}q^2-2T_{AB}^{-1}pq, && W'_{24}=T_A^{-1}p^2+T_B^{-1}q^2+2T_{AB}^{-1}pq, \qquad (7)\\
&W'_{23}=2p^2q^2(T_A^{-1}+T_B^{-1}-2T_{AB}^{-1}), && W'_{14}=0.
\end{aligned}$$

Вероятности обратного перехода W'_{ki} мало отличаются от W'_{ik}, т. е.

$$W'_{ki}=W'_{ik}(1+\Delta X_{ik}),\qquad \Delta=\frac{\hbar\omega}{kT}. \qquad (8)$$

Значение численного параметра X_{ik} зависит от N_{I}, N_{II}. Если последние принимают равновесные при данной температуре значения $N_{\mathrm{I}}=N_{\mathrm{I}}^0$, $N_{\mathrm{II}}=N_{\mathrm{II}}^0$, то $X_{12}=X_{13}=X_{34}=X_{24}=1$, $X_{23}=0$. При $N_{\mathrm{I}}=N_{\mathrm{II}}$, $X_{12}=X_{13}=X_{34}=X_{24}=3/2$, $X_{23}=0$. Выражения, аналогичные соотношению (8), имеют место и для W''_{ki}.

Система (3) решается сравнительно просто относительно N_a (Δ считается малым параметром). Для эффекта Оверхаузера

$$h_{ik}^{(S)}=\frac{(N_i-N_i^0)-(N_k-N_k^0)}{N_i^0-N_k^0}$$

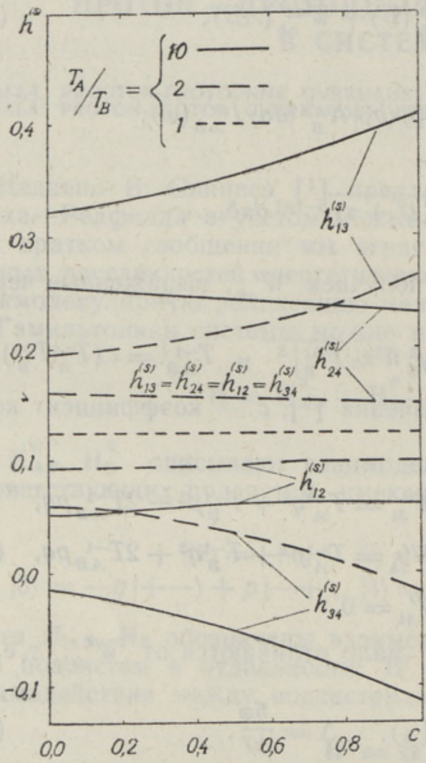
в случае линии, соответствующей энергетическим уровням i, k системы AB, получаем

$$h_{ik}^{(S)}=\frac{1}{2}\frac{y_{ik}n'-z_{ik}r'}{n(k^2-s^2)-kr^2}, \qquad (9)$$

где

$$\begin{aligned}
y_{13} &= (k^2 - s^2) + r(k + s), & z_{13} &= k(r + n) + sn,\\
y_{24} &= (k^2 - s^2) + r(k - s), & z_{24} &= k(r + n) - sn,\\
y_{12} &= (k^2 - s^2) - r(k - s), & z_{12} &= k(r - n) + sn,\\
y_{34} &= (k^2 - s^2) - r(k + s), & z_{34} &= k(r - n) - sn,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
k &= W_{12} + W_{13} = W_{24} + W_{34}, & k' &= W'_{12} + W'_{13} = W'_{24} + W'_{34},\\
n &= k + W_{14}, & n' &= k' + W'_{14},\\
s &= W_{12} - W_{34} = W_{24} - W_{13}, & &\\
r &= W_{12} - W_{24} = W_{34} - W_{13}, & r' &= W'_{12} - W'_{24} = W'_{34} - W_{13}.
\end{aligned}$$



Зависимость эффекта Оверхаузера $h^{(S)}$ от коэффициента корреляции c. Механизмы релаксации: внутримолекулярная диполь-дипольная (T_d) релаксация между спинами A, B и диполь-дипольная релаксация со спином S. $\sqrt{T_A \cdot T_B / T_d} = 10$, $T_d^{-1} = \frac{3}{2} \tau_d \gamma_A^2 \gamma_B^2 \hbar^2 / 2b^6$, τ_d — время корреляции внутримолекулярного диполь-дипольного взаимодействия, b — расстояние между ядрами A и B.

В заключение сделаем некоторые выводы.

1. В общем случае все 4 эффекта не равны между собой.

2. При некоррелированных для спинов A и B механизмах релаксации или при $q = 0$, т. е. для системы типа AX, имеем $s = 0$ и $h^{(S)}_{13} = h^{(S)}_{24}$, $h^{(S)}_{12} = h^{(S)}_{34}$.

3. Если все механизмы релаксации симметричные относительно AB, т. е. соответствующие T_A и T_B равны, то $r = r' = 0$ и все эффекты оказываются равными.

4. Если диполь-дипольная релаксация со спинами S является единственным механизмом релаксации для системы типа AB, то $k = k'$, $n = n'$, $s = s'$, $r = r'$ и эффекты на всех линиях равны $^1/_2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Синивеэ В., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 18, 468 (1969).
2. Абрагам А., Ядерный магнетизм, М., 1963.

Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
24/III 1970