

1. Weigold E., Hood S. T., Mc Carthy I. E. «Phys. Rev.», 1975, A11, 566.
2. Hood S. T., Weigold E. et al. «Nat. Phys. Sci.», 1973, 242, 65.
3. Levin V. G., Neudatchin V. G. et al. «J. Chem. Phys.», 1975, 63, 1541.
4. Pitzer R. M. «J. Chem. Phys.», 1967, 46, 4871.
5. Palke W. E., Lipscomb W. N. «J. Am. Chem. Soc.», 1966, 88, 2384.
6. Epstein I. R. «J. Chem. Phys.», 1970, 53, 4425.

Поступила в редакцию
9.9 1975 г.

НИИЯФ

УДК 539.143.43

М. Ф. СОКОЛОВ

К ТЕОРИИ ФОРМЫ ЛИНИИ ЯМР В СИСТЕМАХ СЛАБО СВЯЗАННЫХ ЯДЕР

Анализ формы линии в спектрах ЯМР в настоящее время используется для определения релаксационных параметров и выяснения механизмов релаксации [1, 2].

В работе [3] показано, что при вычислении формы линий нельзя, вообще говоря, отбрасывать в спиновом гамильтониане член, описывающий взаимодействие между магнитно эквивалентными ядрами. Однако это можно делать, если параметры релаксации остаются неизменными при любых перестановках эквивалентных ядер. В нашей работе рассчитана форма линий в спектрах A_nX_n в отсутствие насыщения, причем в качестве механизма релаксации принята модель изотропного случайного поля. (Условия, при которых различные механизмы релаксации можно аппроксимировать моделью изотропных случайных полей, обсуждаются в работе [4].) Расчеты приведены для двух случаев, в которых параметры релаксации не изменяются при перестановках эквивалентных ядер: а) корреляция между случайными полями в местоположениях различных ядер отсутствует, б) случайные поля полностью коррелируют.

Форма ненасыщенного спектра описывается формулой [1]

$$S(\omega) = \omega_1 Tr \{ I_+ (\Lambda^0 + \Lambda^z - i\Gamma)^{-1} I_- \}, \quad (1)$$

где $I_{\pm} = \sum_i I_{\pm}(i) \omega_i = \gamma H_i$, Λ^0 , Λ^z и Γ — супероператоры, действие которых на произвольный оператор Q определяется формулами

$$\begin{aligned} \Lambda^0 Q &= [H_0, Q], \quad \Lambda^z Q = \omega [I_z, Q], \\ \Gamma Q &= -\frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_q J_{qij}(\omega) [A^{(-q)}(i), [A^{(q)}(j), Q]]. \end{aligned} \quad (2)$$

где $H_0 = -\omega_A I_z(A) - \omega_X I_z(X) + 2\pi J_{AX} I(A) I(X)$; $A^{(q)}(i)$ — неприводимый тензорный оператор для i -того ядра, $J_{qij}(\omega)$ — спектральная плотность (определения этих величин соответствуют монографии [5]; гамильтониан записан в единицах частоты).

Рассмотрим случай а). Релаксационный супероператор приобретает вид

$$\Gamma Q = -\frac{1}{2} J^A \sum_{i \in A} \sum_q [A^{(-q)}(i), [A^{(q)}(i), Q]] - \frac{1}{2} J^X \sum_{i \in X} \sum_q [A^{(-q)}(i), [A^{(q)}(i), Q]], \quad (3)$$

где $J^A = \frac{2}{3} \gamma_A^2 \tau_c \overline{H_A^2}$, $J^X = \frac{2}{3} \gamma_X^2 \tau_c \overline{H_X^2}$, $H_A(t)$ — случайное поле, действующее на каждое ядро группы A .

Заметим, что операторы вида

$$Q^A = I_-(A) P(I_z(X)), \quad Q^X = I_-(X) P(I_z(A)), \quad (4)$$

где $P(I_z(X))$ — полином от операторов $I_z(X)$, при действии на них $\Lambda^0 + \Lambda^z - i\Gamma$ переходят в операторы такого же вида, т. е. множество операторов вида (4) образует инвариантное подпространство супероператора $\Lambda^0 + \Lambda^z - i\Gamma$. I_- — также можно выразить через операторы вида (4). Поэтому в формуле (1) суперматрицу $(\Lambda^0 + \Lambda^z - i\Gamma)^{-1}$ можно вычислять в подпространстве операторов (4).

Уравнения на собственные значения λ и собственные операторы Q супероператора $\Lambda^0 + \Lambda^z$ имеют вид

$$(\omega_A - \omega - 2\pi J_{AX} I_z(X)) Q^A = \lambda_A Q^A,$$

$$(\omega_X - \omega - 2\pi J_{AX} I_z(A)) Q^X = \lambda_X Q^X.$$

Их решение

$$Q^A(m_X) = I_-(A) \prod'_{-I_X \leq m'_X \leq I_X} (I_z(X) - m'_X),$$

$$\lambda_A(m_X) = \omega_A - \omega - 2\pi J_{AX} m_X,$$

$$Q^X(m_A) = I_-(X) \prod'_{-I_A \leq m'_A \leq I_A} (I_z(A) - m'_A), \quad \lambda_X(m_A) = \omega_X - \omega - 2\pi J_{AX} m_A, \quad (5)$$

где штрих у знака произведения означает, что нужно опустить член с $m' = m$; $I_A = \frac{k}{2}$, где k — число ядер в группе A .

Операторы (5) взаимно ортогональны. Для нормировки их нужно разделить на $(Tr \{Q^+ Q\})^{1/2}$. Мы примем эти операторы за базисные. При этом

$$\Gamma Q^A(m_X) = J^X \left\{ I_X Q^A(m_X) + \frac{1}{2} (I_X - m_X) Q^A_{(m_X+1)} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} (I_X - m_X) Q^A_{(m_X-1)} \right\} + J^A Q^A(m_X)$$

и аналогично для $Q^X_{(m_A)}$.

Для неперекрывающихся линий J^X , $J^A \ll J_{AX}$, и мы сохраняем только диагональные элементы J . Таким образом, суперматрицу Γ можно приближенно считать диагональной в нашем базисе. Тогда из формулы (1) получим

$$S(\omega) = \omega_1 \sum_{-I_X \leq m_X \leq I_X} \frac{C^n_{(n/2 - |m_X|)}}{(\omega - \omega_A - 2\pi J_{AX} m_X) + i(J_A + I_X J^X)} + \\ + \omega_1 \sum_{-I_A \leq m_A \leq I_A} \frac{C^k_{(k/2 - |m_A|)}}{(\omega - \omega_X - 2\pi J_{AX} m_A) + i(J^X + I_A J^A)}. \quad (6)$$

Таким образом, все линии в A -части спектра являются лоренцовскими и имеют одинаковую ширину, тоже можно сказать и о X -части спектра.

Рассмотрим случай б). Супероператор Γ имеет вид

$$\Gamma Q = -\frac{1}{2} J^A \sum_q [A^{(-q)}(A), [A^{(q)}(A), Q]] - \frac{1}{2} J^X \sum_q [A^{(-q)}(X), [A^{(q)}(X), Q]].$$

Так как в супероператор Γ в этом случае входят только операторы полного момента групп A и X , то задачу можно решать для каждого значения полного спина I_A и I_X , а затем взять сумму этих решений. Вычисления, аналогичные приведенным для случая а), дают формулу

$$S(\omega) = \omega_1 \sum_{-n/2 \leq I_X < n/2} \left(\sum_{-I_X < m_X < I_X} \frac{g_{I_X}}{(\omega - \omega_A) - 2\pi J_{AX} m_X + i\{J^A + (I_X(I_X + 1) - m_X^2)J^X\}} \right) +$$

$$+ \omega_1 \sum_{-k/2 \leq A_1 < k/2} \left(\sum_{-I_A < m_A < I_A} \frac{g_{I_A}}{(\omega - \omega_X - 2\pi J_{AX} m_X) + i\{J^X + (I_A(I_A + 1) - m_A^2)J^A\}} \right), \quad (7)$$

где g_{I_A} — статистический вес для k эквивалентных ядер группы A (см. [6]).

Из формулы (7) видно, что на каждой резонансной частоте имеется несколько лоренцовских линий. Различные формы спектральных линий, описываемых формулами (6) и (7), дает возможность по хорошо разрешенному экспериментальному спектру судить о корреляции случайных полей, вызывающих уширение спектральных линий.

Приведенные в настоящей работе вычисления легко обобщить на системы ядер, содержащие больше двух групп эквивалентных ядер.

Для случая частичной корреляции между полями расчеты значительно более сложны и требуют введения большего числа базисных операторов, чем в рассмотренных нами случаях.

В заключение автор выражает благодарность В. С. Туманову за полезные обсуждения работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hoffman R. A. «Adv. Magn. Reson.», 1970, 4, 88.
2. Harris R. K., Worvill K. M. «Chem. Phys. Lett.», 1972, 14, 598.
3. Puper N. C. «Mol. Phys.», 1971, 21, 1.
4. Kumar A., Hafeswara Rao B. D. «J. Magn. Reson.», 1972, 8, 1.
5. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М., 1963.
6. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, т. 1. М., 1968.

Поступила в редакцию
10.10 1974 г.

Кафедра
радиофизики

УДК 535.34/37

Л. В. ЛЕВШИН, Н. НИЗАМОВ, Р. Х. ДЖУМАДИНОВ, А. К. АТАХОДЖАЕВ

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ АССОЦИАТОВ РОДАМИНА 6Ж

Родамин 6Ж является одним из классических красителей, на примере которого вот уже около сорока лет изучаются процессы молекулярной ассоциации [1]. Как правило, при комнатной температуре ассоциаты этого красителя не обладают люминесцентной способностью. Вместе с тем в работах [2—4] было установлено, что в благоприятных условиях и при комнатной температуре могут образовываться люминесцирующие ассоциаты родаминовых красителей. Причем полоса их свечения в зависимости от создаваемых условий может находиться либо с коротковолновой, либо с длинноволновой стороны по отношению к спектру люминесценции их мономерных молекул. В работе [4] было показано, что при введении капли перенасыщенного хлороформового раствора в четыреххлористый углерод возникают люминесцирующие ассоциаты исследуемого красителя, обладающие «красным» свечением. Однако в таком растворе очень трудно точно определить концентрацию красителя и состав бинарного растворителя. Это затрудняло воспроизведение результатов и не позволило подробно изучить спектральные характеристики родамина 6Ж в таких средах.

В настоящей работе эти исследования были продолжены с целью более подробного изучения спектроскопических свойств люминесцирующих ассоциатов родамина 6Ж, образующихся при комнатной температуре.

Известно, что полярные растворители, хорошо растворяющие краситель, препятствуют образованию ассоциатов родамина 6Ж [5]. Причем сила этого противодействия