

от температуры и составляет  $560 \cdot 10^{-6}$  моль $^{-1} \cdot$  см $^3$ , причем основной вклад в восприимчивость дает орбитальный парамагнетизм ( $\chi_{\text{орб}}$ ), поскольку спиновая восприимчивость  $S$ -,  $d$ - и  $f$ -электронов, определенная из значения коэффициента электронной теплоемкости  $\gamma$  [15], не превышает величины  $130 \cdot 10^{-6}$  моль $^{-1} \cdot$  см $^3$ , что, как видно, значительно меньше экспериментальной величины. Аналогично могут быть объяснены магнитные свойства ThB $_6$ . Что касается соединений ThB $_4$  и UB $_{12}$ , у которых  $d\chi/dT < 0$ , то у них уровень Ферми должен быть удален от минимума кривой плотности состояний.

### Выводы

Магнитная восприимчивость боридов урана и твердых растворов системы  $U_{1-x}\text{Th}_x\text{B}_4$  в температурном интервале 140–13000 К не подчиняется закону Кюри—Вейсса. Объяснение такого магнитного поведения исследованных боридов урана дано на основе зонной теории, причем существование антиферромагнетизма связывается с наличием высокой плотности состояний на поверхности Ферми.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] A. V. Auskeern, A. Aronson, J. Chem. Phys., **49**, № 1, 172, 1968.  
 [2] R. Trzc, W. Trzebiatowski, K. Piprik, Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim., **19**, № 6, 427, 1971. [3] В. И. Чечерников, Н. Али-Заде, М. Г. Рамазан-Заде, В. К. Словянских. Ученые записки. Баку, **9**, № 1, 75, 1972.  
 [4] В. И. Чечерников, Н. Али-Заде, М. Г. Рамазан-Заде, В. К. Словянских, Л. И. Лисицын, Н. Г. Гусейнов. ФТТ, **16**, 4, 1056, 1974.  
 [5] К. П. Белов, М. А. Беляничкова, Р. З. Левитин, С. А. Никитин. Редкоземельные ферро- и антиферромагнетики. М., Наука, 1965. [6] В. И. Чечерников, Т. М. Шавишвили, А. В. Печеников, В. К. Словянских. ЖЭТФ, **55**, 1, 151, 1968. [7] В. И. Чечерников, Н. Али-Заде, М. Г. Рамазан-Заде. Ученые записки АзГУ, № 2, 82, 1972. [8] J. Grunzweig-Genossar, M. Kuznetz, F. Friedman, Phys. Rev., **173**, 2, 562, 1968. [9] С. В. Вонсовский. Магнетизм. М., Наука, 1971. [10] J. Friedel, G. Leman, S. Olszewski, J. Appl. Phys., **32**, 3259, 1961. [11] J. Friedel, J. Phys. Chem. Sol. Pergamon Press., **1**, 175, 1956. [12] Е. И. Кондорский. Зонная теория магнетизма. Ч. 1, 2. Изд-во МГУ, 1976. [13] В. П. Силин, А. З. Солонцов. ЖЭТФ, **73**, 3 (9), 1073, 1977. [14] E. A. Kmetko, H. Hill. Proc. of 11th Int. Conf. on Plutonium and Other Actinides Los Alamos, New Mexico, 233, 1970. [15] H. E. Flotow, D. W. Osborne, P. A. O'Hare, J. L. Settle, F. C. Mrozek, W. H. Hubbard. J. Chem. Phys., **51**, 583, 1969.

Грузинский политехнический институт  
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
9 июля 1981 г.,  
в окончательном варианте —  
18 ноября 1981 г.

УДК 539.2:194

Н. А. СЕРГЕЕВ, Д. С. РЯБУШКИН

### АНАЛИЗ ФОРМЫ ЛИНИИ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ПРИ МЕДЛЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДВИЖЕНИЯХ

Рассмотрен новый подход к анализу формы линии магнитного резонанса при медленных молекулярных движениях. Сущность подхода состоит в вычислении коэффициентов  $a_n$  в разложении кривой спада свободной индукции  $G(t)$  в ряд Тейлора по степеням  $t$ . Разработана простая процедура вычисления коэффициента  $a_n$  для молекулярных движений, описываемых случайным марковским процессом.

В последние годы значительно возрос интерес к исследованию формы линии магнитного резонанса в области частот молекулярной подвижности, сравнимых с частотными расщеплениями спектра. Интерес этот обусловлен главным образом тем, что именно в области медлен-

ных молекулярных движений форма линии магнитного резонанса наиболее всего чувствительна к деталям молекулярного движения [1—3].

Расчет формы линии магнитного резонанса сводится к вычислению релаксационной функции  $G(t)$  [4, 5]

$$G(t) = \frac{\text{Sp}\{S_x \langle S_x(t) \rangle\}}{\text{Sp}\{S_x^2\}}, \quad (1)$$

где  $S_x$ — $x$ -компонента спинового оператора системы, а скобки  $\langle \dots \rangle$  означают усреднение по молекулярному движению. Фурье-образ релаксационной функции  $G(t)$  описывает форму линии магнитного резонанса  $g(\omega)$ . Экспериментально возможно измерение как  $g(\omega)$ , так и  $G(t)$  [4, 5]. Для наиболее важных, с точки зрения приложений, марковских случайных процессов в [6—8] был развит метод решения уравнения Гейзенберга для  $S_x(t)$  (метод случайных траекторий), который сводит решение задачи к решению релаксационного уравнения

$$\frac{dS_x(\Omega, t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}(\Omega), S_x(\Omega, t)] - L_\Omega S_x(\Omega, t), \quad (2)$$

где  $\Omega$  — совокупность решеточных переменных, описывающих пространственные конфигурации, которые спиновая система «посещает» в результате молекулярного движения;  $\mathcal{H}(\Omega)$  — гамильтониан, описывающий спиновую систему в конфигурации  $\Omega$ ;  $L_\Omega$  — оператор, определяемый конкретным видом случайного процесса, описывающего молекулярное движение [1]. Усредненное по случайному процессу  $\langle S_x(t) \rangle$  находится простым суммированием (интегрированием)  $S_x(\Omega, t)$  по всем возможным значениям  $\Omega$ .

При решении релаксационного уравнения (2) в качестве исходного пункта требуется знание собственных значений и функций гамильтониана  $\mathcal{H}(\Omega)$ , т. е. знание спектра магнитного резонанса «жесткой» спиновой системы. Кроме того, с усложнением модели молекулярной подвижности, в частности, с увеличением числа возможных пространственных конфигураций  $\Omega$ , значительно возрастают трудности, связанные с решением уравнения (2).

Недавно Лоу [9—11] для анализа формы линии магнитного резонанса при наличии молекулярной подвижности предложил метод, который, в определенном смысле, подобен методу моментов Ван Флека [12]. Сущность метода состоит в вычислении коэффициентов в разложении  $G(t)$  в ряд Тейлора по степеням  $t$

$$G(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} a_n t^n. \quad (3)$$

Для гамильтониана диполь-дипольного взаимодействия и простой модели случайных прыжков по  $N$  равновероятным пространственным конфигурациям в [10] были вычислены первые пять коэффициентов ряда (3).

В настоящей работе показано, что использование релаксационного уравнения (2) значительно упрощает процедуру получения общих выражений для  $a_n$ . Для простоты будем рассматривать случай, когда в результате движения спиновая система может находиться в  $N$  пространственных конфигурациях  $\Omega_k$  ( $k = 1, 2, \dots, N$ ). Система уравнений для  $S_x(\Omega_k, t)$  в данном случае имеет вид [1]

$$\frac{dS_x(\Omega_k, t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}(\Omega_k), S_x(\Omega_k, t)] + \sum_{l=1}^N W_{kl} S_x(\Omega_l, t), \quad (4)$$

где  $W_{kl}$  ( $k \neq l$ ) — вероятность перехода спиновой системы от конфигурации  $\Omega_l$  к конфигурации  $\Omega_k$  и

$$W_{kk} = - \sum_{k \neq l} W_{kl}.$$

Согласно (3) коэффициенты  $a_n$  находятся по формуле

$$a_n = \text{Sp} \left\{ S_x \frac{d^n \langle S_x(t) \rangle}{dt^n} \Big|_{t=0} \right\} / \text{Sp} \{ S_x^2 \}. \quad (5)$$

Дифференцирование уравнения (4) и учет того, что [1]

$$\langle S_x(t) \rangle = \sum_{\kappa} S_x(\Omega_{\kappa}, t); \quad S_x(\Omega_{\kappa}, 0) = P_{\kappa} S_x, \quad (6)$$

где  $P_{\kappa}$  — вероятность того, что в момент времени  $t=0$  система находится в конфигурации  $\Omega_{\kappa}$ , приводит к следующим выражениям для первых четырех коэффициентов:

$$a_0 = 1, \quad a_1 = 0,$$

$$a_2 = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{\kappa=1}^N P_{\kappa} \text{Sp} \{ [\mathcal{H}(\Omega_{\kappa}), [\mathcal{H}(\Omega_{\kappa}), S_x]] S_x \} / \text{Sp} \{ S_x^2 \}; \quad (7)$$

$$a_3 = \sum_{\kappa, l} P_{\kappa} W_{\kappa l} F_{l\kappa}; \quad (8)$$

$$a_4 = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\kappa=1}^N P_{\kappa} \text{Sp} \{ [\mathcal{H}(\Omega_{\kappa}), [\mathcal{H}(\Omega_{\kappa}), [\mathcal{H}(\Omega_{\kappa}), [\mathcal{H}(\Omega_{\kappa}), S_x]]]] \} / \text{Sp} \{ S_x^2 \} + \\ + \sum_{\kappa, l, m} P_m W_{ml} W_{l\kappa} F_{\kappa m}, \quad (9)$$

$$\text{где } F_{\kappa m} = -\frac{1}{\hbar^2} \text{Sp} \{ [\mathcal{H}(\Omega_m), [\mathcal{H}(\Omega_{\kappa}), S_x]] S_x \} / \text{Sp} \{ S_x^2 \}.$$

Наличие в (3) членов, нечетных по времени, не представляется удивительным, поскольку исходное выражение (2) описывает приближенно случайный процесс и справедливо лишь на временах  $t > \tau_c$ , где  $\tau_c$  — время корреляции, характеризующее случайный молекулярный процесс. Следовательно, использование выражения (3) для описания  $G(t)$  также справедливо только на временах  $t > \tau_c$ .

Проведенное выше рассмотрение не опиралось на конкретный вид гамильтониана  $\mathcal{H}(\Omega_{\kappa})$  и поэтому может быть применено для решения разнообразных задач магнитного резонанса, связанных с молекулярной подвижностью. Обычно в твердых телах основным взаимодействием между магнитными моментами ядер является диполь-дипольное взаимодействие, гамильтониан которого имеет вид [4]

$$\mathcal{H}_g = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{2} \sum_{i>j} b_{ij} (\mathbf{I}_i \mathbf{I}_j - 3I_{iz} \cdot I_{jz}), \quad (10)$$

где  $\gamma$  — гиромагнитное отношение;  $\hbar$  — постоянная Планка;  $\mathbf{I}_i$  и  $\mathbf{I}_j$  — спиновые операторы ядер  $i$  и  $j$ ;

$$b_{ij} = R_{ij}^{-3} (3 \cos^2 \theta_{ij} - 1), \quad (11)$$

$\theta_{ij}$  — угол между внешним постоянным магнитным полем  $\mathbf{H}_0$  и вектором  $\mathbf{R}_{ij}$ , соединяющим ядра  $i$  и  $j$ . Подставляя выражение (10) в (7) и вычисляя шпуры от произведений спиновых операторов, получим для коэффициента  $a_2$

$$a_2 = -K \sum_{i>j} R_{ij}^{-6} (3 \cos^2 \theta_{ij} - 1)^2; \quad K = \frac{3}{2} I(I+1) \gamma^2 \hbar^2, \quad (12)$$

что с точностью до знака совпадает с формулой Ван Флека для второго момента ( $M_2$ ) линии поглощения ЯМР [12]. Этот результат отражает хорошо известный факт об инвариантности  $M_2$  относительно пространственного движения ядер [4]. Аналогичные вычисления приводят к следующим выражениям для  $a_3, a_4$ :

$$a_3 = K \sum_{i>j} \sum_{\kappa,l} P_\kappa W_{\kappa l} b_{ij}(\Omega_\kappa) b_{ij}(\Omega_l), \quad (13)$$

$$a_4 = M_4 + K \sum_{i>j} \sum_{\kappa,l,m} P_m W_{\kappa l} W_{lm} b_{ij}(\Omega_\kappa) b_{ij}(\Omega_m). \quad (14)$$

Здесь  $b_{ij}(\Omega_\kappa)$  — значение  $b_{ij}$  в пространственной конфигурации  $\Omega_\kappa$ , а  $M_4$  — выражение для четвертого момента линии поглощения ЯМР [12].

В качестве конкретного примера вычислим коэффициенты  $a_3$  и  $a_4$  для реориентационной подвижности молекул в кристалле. Для простоты ограничимся рассмотрением диполь-дипольных взаимодействий между магнитными ядрами одной молекулы, поскольку для выделенных молекулярных групп именно эти взаимодействия главным образом определяют форму линии магнитного резонанса.

Предположим, что вероятность перескока молекулы из одного равновесного положения в другое не зависит от начального и конечного состояний и равна

$$W = 1/N\tau_c, \quad (15)$$

где  $N$  — число равновесных положений (конфигураций  $\Omega_\kappa$ );  $\tau_c$  — время корреляции, характеризующее случайный процесс. В этом случае

$$P_i = 1/N. \quad (16)$$

Подставляя (15) и (16) в (13) и (14), находим

$$a_3 = \Delta M_2 / \tau_c, \quad (17)$$

$$a_4 = M_4 - \Delta M_2 / \tau_c^2. \quad (18)$$

Здесь

$$\Delta M_2 = K \sum_{i>j} b_{ij}^2 - K \sum_{i>j} (\bar{b}_{ij})^2 - \quad (19)$$

разность вторых моментов спектра ЯМР, соответствующих случаям „жесткой“ решетки ( $\tau_c^{-1} \ll \sqrt{M_2}$ ) и „динамической“ решетки ( $\tau_c^{-1} \gg \sqrt{M_2}$ ), а

$$\bar{b}_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\kappa=1}^N b_{ij}(\Omega_\kappa) - \quad (20)$$

усредненные по реориентационному движению величины  $b_{ij}$ . Конкретные формулы вычисления  $\bar{b}_{ij}$  при реориентации молекулы вокруг оси  $n$ -го порядка ( $n \geq 2$ ) приведены в [13, 14]. Из выражений (17)–(19) следует, что  $a_3$  и  $a_4$  позволяют относительно просто определить  $\tau_c$  — основную энергетическую величину, характеризующую молекулярную подвижность в твердом теле

$$\tau_c = a_3 / (M_4 - a_4).$$

Абсолютные значения коэффициентов  $a_3$  и  $a_4$  позволяют найти величину  $K \sum_{i>j} (\bar{b}_{ij})^2$  и определить микроскопический механизм реориентационной подвижности молекул в кристалле.

В заключение отметим, что несмотря на то, что метод Лоу обладает теми же недостатками, что и метод моментов Ван Флека [12], анализ  $G(t)$  с помощью выражения (3) имеет ряд преимуществ по сравнению с непосредственным расчетом спектра магнитного резонанса на основе релаксационного уравнения (2) [15, 16]. Во-первых, коэффициенты  $a_n$  могут быть вычислены практически для любых спиновых систем и моделей молекулярной подвижности. Кроме того, при исследовании поликристаллических образцов или вязких жидкостей значительно возрастают вычислительные трудности, связанные с усреднением  $G(t)$  по всем возможным ориентациям образца относительно внешнего магнитного поля [17, 18]. Аналогичное усреднение коэффициентов  $a_n$  выполнить проще. И, наконец, анализ  $G(t)$  по первым коэффициентам ряда (3) сильно упрощает процедуру сравнения теории с экспериментом и по-

зволяет, используя хорошо разработанные в вычислительной математике методы минимизации, добиваться наилучшего совпадения теории с экспериментом.

Отметим также, что рассмотренный выше метод расчета формы линии магнитного резонанса может быть использован при решении других задач физики твердого тела, связанных с молекулярной подвижностью спиновых систем, например, при анализе кривой деполяризации  $\mu^+$ -мезонов в твердых телах [19, 20].

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Н. Н. Корст, Л. И. Анциферова. УФН, **126**, 67, 1978. [2] Дж. Фрид. В кн.: Метод спиновых меток. М., Мир, с. 64, 1979. [3] А. Н. Кузнецов. Метод спинного зонда. М., Наука, 1976. [4] А. Абрагам. Ядерный магнетизм. М. ИЛ, 1963. [5] И. В. Александров. Теория магнитной релаксации. М., Наука, 1975. [6] Н. Н. Корст. ТМФ, **6**, 265, 1971. [7] С. Johnson. J. Chem. Phys., **41**, 3277, 1964. [8] R. Kubo. J. Phys. Soc. Japan. Suppl., **26**, 1, 1969. [9] I. J. Lowe. IV Ampere Summer School, Yugoslavia, p. 343, 1977. [10] I. J. Lowe, K. W. Vollmers, M. Punkkinen. I Colloque Ampere, Krakow. [11] T. Y. Hwang, I. J. Lowe. Phys. Rev., **B7**, 2845, 1978. [12] J. H. Van Vleck. Phys. Rev., **74**, 1148, 1948. [13] С. П. Габуда, А. Г. Лундин. ЖЭТФ, **55**, 1068, 1968. [14] Н. А. Сергеев, О. В. Фалалеев, С. П. Габуда. ФТТ, **11**, 2248, 1969. [15] K. W. Vollmers, I. J. Lowe, M. Punkkinen. J. Magn. Res., **30**, 33, 1978. [16] K. W. Vollmers. Ph. D. thesis (University of Pittsburgh), 1974. [17] S. Alexander, A. Baran, Z. Luz. Mol. Phys., **27**, 441, 1974. [18] H. W. Spiess. Chem. Phys., **6**, 217, 1974. [19] В. Г. Мелешко, И. И. Гуревич, В. А. Жуков, А. И. Маныч, В. И. Селиванов, В. А. Суетин. ЖЭТФ, **63**, 1548, 1975. [20] А. Г. Лундин, О. В. Фалалеев, Н. А. Сергеев. Письма в ЖЭТФ, **25**, 103, 1977.

Симферопольский госуниверситет  
им. М. В. Фрунзе

Поступила в редакцию  
17 декабря 1981 г.

УДК 621.372.8.092.22

*В. А. МЕЩЕРЯКОВ, А. Е. МУДРОВ, Г. А. РЕДЬКИН*

### СОБСТВЕННЫЕ ВОЛНЫ В АЗИМУТАЛЬНО НАМАГНИЧЕННОЙ БИГИРОТРОПНОЙ СРЕДЕ. III

Проведено асимптотическое решение системы обобщенных волновых уравнений электромагнитного поля в азимутально бигиротропной среде в окрестности иррегулярной особой точки. Определены характеристические значения, показатели и установлены рекуррентные формулы для коэффициентов формальных рядов, через частичные суммы убывающих членов которых представлены найденные решения. Рассмотрены предельные переходы к характерным частным случаям. Представлены результаты сравнения расчета одного из асимптотических решений с соответствующим регулярным. Установленные соотношения совместно с регулярными решениями позволяют проводить модельное исследование волновых процессов в средах и колебательных системах с азимутальной двойной гиротропией в широкой области изменения их параметров.

В работах [1, 2] показаны способы формирования и аналитического решения волновых уравнений для азимутально намагниченной бигиротропной среды в окрестности регулярной особой точки  $\rho = 0$ , где система дифференциальных уравнений относительно составляющих электромагнитного поля в общем случае имеет четверку линейно независимых гомоморфных решений в виде обобщенных степенных рядов.

Однако, как показывают численные расчеты граничных задач [3], использование только регулярных решений не всегда дает удовлетворительную точность результатов при больших значениях нормированной радиальной координаты  $\rho$  или значительных неоднородностях в поперечном сечении рассматриваемых колебательных структур. Это связано с медленной сходимостью обобщенных степенных рядов в отдельных областях изменения их аргументов, что существенно затрудняет модельное исследование собственных типов колебаний (особенно высших