

Relajación Espín-Red en Sistemas con Movimientos Correlacionados

O.L. MENSIO[#] Y R.C ZAMAR^{*}

FAMAF (UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA)
MEDINA ALLENDE ESQ. HAYA DE LA TORRE - (5000)- CÓRDOBA - ARGENTINA
e-mail: mensio@famaf.fis.uncor.edu

El estado actual de las técnicas experimentales permite el estudio de los tiempos de relajación Zeeman y dipolar en amplio rango de frecuencias de Larmor. Recientes mediciones de estos tiempos en cristales líquidos termotrópicos en la fase nemática no pueden ser explicadas con la teoría semiclassical existente, que falla para explicar procesos eminentemente colectivos como el de la relajación dipolar. En este trabajo se presenta un tratamiento cuántico completo del problema mediante el cual es posible encontrar una ecuación maestra generalizada que no contiene ninguna hipótesis de proceso estocástico ni de orden débil en el sistema de espines. Utilizando este formalismo, y asumiendo la existencia de una temperatura de espín durante todo el experimento es posible dar una descripción de la relajación espín-red en sistemas con movimientos correlacionados.

The actual state of experimental techniques permits the study of the Zeeman and dipolar relaxation times in a wide frequency range. Recent measurements of these times in nematics liquid crystals cannot be explained by the semiclassical existent theory which fails to account for collective process such as dipolar relaxation. A full quantum treatment which leads to a generalized master equation which doesn't contain any hypothesis of stochastic process nor weak order in the spin system is presented. By means of this formalism and the assumption of spin temperature it is possible to present a description of spin-relaxation in system with correlated motions.

1. Introducción

En los experimentos mas usuales de relajación espín-red en RMN se confiere al sistema de espines un estado de orden conocido como orden Zeeman que consiste en el alineamiento de éstos en la dirección de un campo magnético externo. Luego se aparta al sistema de su estado de equilibrio y se estudia la velocidad con que éste relaja a su estado inicial debido principalmente a las fluctuaciones de la interacciones dipolares. Otro experimento alternativo comienza con la creación de orden dipolar en el sistema de espines (o "alineamiento a lo largo de los campos magnéticos locales")⁽¹⁾, para luego estudiar la velocidad con que este orden se pierde. Las velocidades de relajación están caracterizadas respectivamente por los tiempos de relajación Zeeman (T_{1Z}) y dipolar (T_{1D}) y dependen fuertemente de la estructura y dinámica del sistema.

La descripción usual de estos procesos está basada principalmente en la teoría de Abragam-Redfield^{(2) (3)} que contiene las siguientes hipótesis fundamentales:

1) El proceso es Markoviano, es decir que la interacción espín-red es débil y que durante el tiempo de vida de las fluctuaciones de las interacciones dipolares no se producen cambios apreciables en la matriz densidad reducida del sistema de espines⁽¹¹⁾.

2) La temperatura de la red es muy alta: $\hbar\omega_L / K_B T_R \ll 1$, donde ω_L es la frecuencia de Larmor y T_R es la temperatura de la red.

3) Se asume la hipótesis de "orden débil del sistema de espines".

En términos matemáticos esta condición se expresa de la siguiente manera:

$$\left| \frac{\sigma^*}{A} - 1 \right| \ll 1; \quad (1)$$

donde σ^* es la matriz densidad reducida del sistema de espines en la representación interacción y A es el número de grados de libertad.

El resultado principal de la teoría es una ecuación maestra para la matriz reducida del sistema de espines⁽²⁾:

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = -\hbar^2 \int_0^\infty dt' [H_{SR}^*(t), [H_{SR}^*(t'), \sigma^*(t) - \sigma(0)]] \quad (2)$$

donde $H_{SR}^*(t)$ es el Hamiltoniano que representa las fluctuaciones de la interacción dipolar de los espines responsables de la relajación, expresado en la representación interacción y $\sigma(0)$ es la matriz densidad en equilibrio. La barra superior indica promedio estadístico sobre las posibles configuraciones de la red. A partir de ella es posible calcular la evolución temporal de los operadores de interés y deducir de allí los tiempos de relajación relevantes.

Para realizar este cálculo, generalmente se procede de la siguiente manera:

4) Al transformar los operadores de espín a la representación interacción, se considera únicamente el Hamiltoniano Zeeman (interacción de los espines con el campo externo), despreciando de esta manera las interacciones dipolares de los espines entre si. Esta

* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.

Becario de Conicor.

aproximación sólo es compatible con una visión de "espín aislado".

5) Se adopta un modelo de pares de espines equivalentes, considerando además que las variables espaciales que intervienen en el Hamiltoniano de interacción dipolar de los espines (usualmente llamadas "red"), son funciones estocásticas del tiempo. Esta última suposición es la que le confiere el carácter semiclásico a la teoría y a la vez prohíbe procesos en los que el sistema de espines podría influenciar sobre las fluctuaciones de la red. De este modo la evolución temporal de las "variables de la red", está prefijada de antemano y no es el resultado de su evolución correlacionada con el sistema de espines.

Los tiempos de relajación obtenidos son ⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾:

$$T_{1D}^{-1} = 3C_D J_1(\omega_L)$$

$$T_{1Z}^{-1} = C_D (J_1(\omega_L) + J_2(2\omega_L)) \quad (3)$$

donde $C_D = \frac{9}{8} \gamma^4 \hbar^2 / r^6$, (γ es la razón giromagnética r el vector internuclear del par de espines equivalentes y $J_n(n\omega_L)$ es la densidad espectral de los armónicos esféricos). De la lectura de las hipótesis resulta claro que la descripción semiclásica tiene su principal aplicación en gases y líquidos, y, en principio, no hay razón para esperar que arroje resultados satisfactorios en el caso de sistemas en donde el grado de ordenamiento es mayor y en donde los movimientos de los núcleos están altamente correlacionados.

En efecto, las mediciones de los tiempos de relajación T_{1D} y T_{1Z} en cristales líquidos nemáticos no pueden ser explicadas con este modelo (ver figura N°: 1)⁽⁸⁾. En particular, como se desprende de las ecuaciones (1), éste predice $T_{1Z} / T_{1D} < 3$, para todo el rango de frecuencia de Larmor, sin embargo los valores del cociente medidos son superiores a ese valor en un amplio rango de frecuencias.

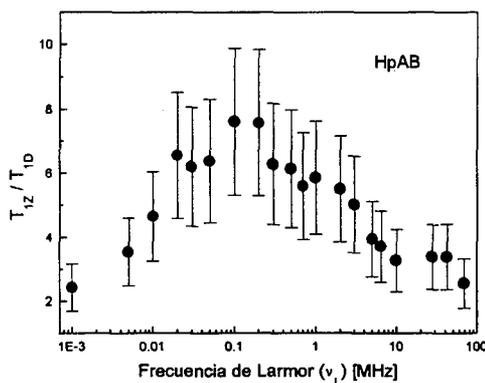


Figura 1: Cociente entre los tiempos de relajación Zeeman (T_{1Z}) y dipolar (T_{1D}) en función de la frecuencia de Larmor, para el cristal líquido termotrópico HPAB, en la fase nemática.

El principal propósito de este trabajo es presentar una descripción capaz de reflejar el carácter cuántico y colectivo del proceso de relajación en sistemas con parcialmente ordenados tales como los cristales líquidos termotrópicos. Estos compuestos son sistemas moleculares con un "grado de ordenamiento molecular" intermedio entre los sólidos cristalinos y los líquidos isotrópicos. Si bien tienen el aspecto de un líquido, presentan propiedades típicas de los sólidos cristalinos como la birrefringencia óptica.

En particular, los cristales líquidos nemáticos tienen las siguientes características salientes⁽⁹⁾:

- Están compuestos por moléculas alargadas, con simetría aproximadamente cilíndrica.
- Contienen una porción rígida con enlaces dobles que definen un eje molecular.
- No presentan ordenamiento de los centros de masa de las moléculas.
- Presentan un ordenamiento molecular de largo alcance. Debido a interacciones de tipo estéricas entre ellas, las moléculas tienden a orientarse en una dirección preferencial, la cual varía de un lugar a otro de la muestra.

Debido a esta última característica es que resulta útil definir el concepto de "director local", que es un vector unitario $n(r)$ que señala la dirección local de orientación preferencial de los ejes moleculares. Las fluctuaciones temporales de estos versores son conocidas como "fluctuaciones de orden del director (FOD)" y son un mecanismo que contribuye significativamente a la relajación espín-red en estos sistemas.

En este modelo se consideran a las variables espaciales como operadores cuánticos. Es de esperar, en el régimen de campo alto, que las correcciones obtenidas sean mayores para T_{1D} que para T_{1Z} . Esto se debe a que el primero caracteriza a la velocidad de relajación del orden dipolar creado después de la secuencia de Jeener-Broeckaert⁽¹⁾, el cual es un proceso eminentemente colectivo, mientras que el segundo está relacionado con la relajación del orden de espín a lo largo de la dirección del campo externo, la cual aceptaría, en principio, una visión de espín aislado. Por lo tanto, en este trabajo se trata principalmente la relajación dipolar.

En la sección 3 se muestra que si se abandonan solamente las hipótesis 4 y 5, se obtiene el mismo resultado que el de la teoría semiclásica. Este resultado es una consecuencia de la suposición de "orden débil" para el sistema de espines (ec. (1)) contenida en la deducción de la ecuación maestra de Abragam-Redfield.

Por lo tanto es necesario construir una ecuación maestra más realista para la RMN, volviendo a la ecuación maestra para sistemas Markovianos e incluyendo la existencia de orden en el sistema de espines. La generalización de la teoría está hecha en el marco de la suposición de la existencia de una temperatura de espín definida durante todo el proceso de relajación. De esta manera es posible realizar los cálculos sin conocer autoestados del sistema completo de

espines, pero sin pérdida de generalidad.

La idea general es expandir la ecuación maestra en función de los parámetros $\hbar\omega_s / K_B T_R$, $\hbar\omega_s / K_B T_D$ y

$\hbar\omega_s / K_B T_Z$, donde ω_s es una frecuencia típica de una transición entre los niveles de energía del Hamiltoniano completo de espín (ver sección 2), y T_R , T_D , y T_Z son las temperaturas de la red, del reservorio dipolar y del Zeeman respectivamente. Así se puede mostrar que la ecuación de Abragam-Redfield es, en realidad, una aproximación lineal. Por lo tanto es necesario, al menos, incluir términos de orden cuadrático para dar cuenta de los resultados experimentales. Este es el contenido de la sección 2.

En la sección 4 se aplica el formalismo obtenido al caso de un cristal líquido nemático.

De esta manera, se obtiene una descripción en la que se refleja la naturaleza colectiva del proceso y la evolución correlacionada del sistema de espines con la red, en donde, sin embargo, los cálculos son realizables.

2. Modelo Cuántico de espines interactuantes

Se considera al conjunto de los espines nucleares como un sistema cuántico abierto, en contacto con la red, que es considerada como un "sistema cuántico disipativo", en el sentido de que es capaz de disipar rápidamente cualquier flujo de energía que reciba, sin alterar esencialmente su estado de equilibrio⁽¹¹⁾.

Si se asume, además, que la interacción espín-red es débil, se obtiene la siguiente ecuación Markoviana para la matriz reducida del sistema de espines⁽¹¹⁾:

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = -\hbar^2 \int_0^\infty dt' [H_{SR}^*(t), [H_{SR}^*(t'), \sigma^*(t) \rho_R(0)]]$$

donde la barra superior indica promedio estadístico sobre las variables de la red y $\rho_R(0)$ es la matriz reducida de la red en equilibrio termodinámico.

En el problema principal que se ataca en este trabajo (relajación dipolar en presencia de un campo magnético alto), puede considerarse al sistema de espines como formado por dos "reservorios" a temperaturas T_Z y T_D respectivamente⁽¹⁰⁾, cada una de las cuales relaja independientemente a la temperatura T_R de la red. El

Hamiltoniano Zeeman H_Z y el dipolar secular H_D^0 pueden ser considerados separadamente como cuasi-invariantes de movimiento, debido a que, al ser la separación entre los niveles de energía Zeeman mayor que el ancho de banda dipolar, el contacto térmico entre ambos es muy pobre. Por lo tanto, de acuerdo a la termodinámica de cuasi-equilibrio y utilizando la aproximación de altas temperaturas, puede escribirse⁽¹²⁾:

$$\sigma^*(t) \cong \frac{1}{A} (I - \beta_Z(t) H_Z - \beta_D(t) H_D^0) \quad (4)$$

donde $\beta_R = (k_B T_R)^{-1}$, $\beta_D = (k_B T_D)^{-1}$ y $\beta_Z = (k_B T_Z)^{-1}$.

Para describir un proceso cooperativo como el de la relajación dipolar es necesario introducir el concepto de orden en el sistema de espines, lo cual no se logra con la aproximación lineal de la teoría de Abragam-Redfield, como puede deducirse de los resultados de la sección 3. Mediante un desarrollo de segundo grado en los parámetros $\hbar\omega_s / K_B T_R$, $\hbar\omega_s / K_B T_D$ y $\hbar\omega_s / K_B T_Z$, se obtiene la siguiente ecuación maestra generalizada:

$$\frac{d\sigma^*(t)}{dt} = \left(\frac{d\sigma^*(t)}{dt} \right)_{A-R} + \left(\frac{d\sigma^*(t)}{dt} \right)' \quad (5)$$

donde el primer término representa la aproximación de Abragam-Redfield y el segundo es la corrección propuesta:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\sigma^*(t)}{dt} \right)' = & \frac{-\hbar^2}{2A} \{ \beta_R \int_{-\infty}^{+\infty} dt' H_{SR}^*(t) (\beta_Z(t) H_Z - \beta_D(t) H_D^0) [H_{SR}^*(t'), H_S] - \\ & - \beta_R \int_{-\infty}^{+\infty} dt' [H_{SR}^*(t'), H_S] (\beta_Z(t) H_Z - \beta_D(t) H_D^0) H_{SR}^*(t) - \\ & - \frac{\beta_R^2}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt' H_{SR}^*(t) [[H_{SR}^*(t'), H_S], H_S] - \\ & + \frac{\beta_R^2}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt' [[H_{SR}^*(t'), H_S], H_S] H_{SR}^*(t) \} \quad (6) \end{aligned}$$

donde $H_S = H_Z + \overline{H_D}$, siendo H_Z el Hamiltoniano Zeeman y $\overline{H_D}$ el Hamiltoniano de interacción dipolar para una configuración promedio de la red.

3. Relajación Dipolar

Utilizando la ecuación (5) puede calcularse la corrección a la evolución temporal del valor medio del Hamiltoniano dipolar secular introducida mediante este modelo, para deducir de allí el tiempo de relajación dipolar.

Partiendo de:

$$\langle \overline{H_D^0} \rangle = T_r \langle \sigma^* \overline{H_D^0} \rangle,$$

se obtiene:

$$\left\langle \frac{d \langle \overline{H_D^0} \rangle}{dt} \right\rangle = T_r \left\langle \left(\frac{d\sigma^*}{dt} \right)' \overline{H_D^0} \right\rangle$$

donde se ha hecho la suposición de que $\overline{H_D^0}$ es una cantidad cuasi-invariante.

Utilizando la expresión (4) para σ^* se obtiene una ecuación para la evolución temporal de la temperatura dipolar de donde es posible deducir la siguiente corrección a la expresión semiclásica del tiempo de relajación dipolar (T_{1D}):

$$(T_{1D}^{-1})' = \frac{\beta_R}{2A^2} \sum_{qq'} \sum_{lklk'} \int_{-\infty}^{\infty} dt' [\Delta F_{lk}^q(t') \Delta F_{l'k'}^{q'}(t) - \Delta F_{l'k'}^{q'}(t) \Delta F_{lk}^q(t')] \times \times Tr_S \left\{ [A_{lk}^q(t'), H_S] \overline{H_D^o} A_{l'k'}^{q'}(t) \overline{H_D^o} \right\} \quad (7)$$

donde $\Delta F_{lk}^q(t') \Delta F_{l'k'}^{q'}(t)$ y $\Delta F_{l'k'}^{q'}(t) \Delta F_{lk}^q(t')$ son las funciones de correlación de las variables de la red y $A_{lk}^q(t')$ son los operadores tensoriales esféricos de espín en la representación interacción. Las sumas son sobre los sitios de espín.

En esta ecuación se manifiesta claramente el carácter cuántico de la corrección, ya que si se adopta un modelo clásico para las variables de la red los operadores conmutan entre sí y la corrección se anula.

El cálculo de los operadores en la representación interacción se realiza utilizando el Hamiltoniano completo de espín:

Conservando hasta el primer orden en " ω_D / ω_L " (aproximación de campo alto), se obtiene:

$$A_{lk}^q(t) = e^{i\hbar(H_Z + \overline{H_D^o})} A_{lk}^q e^{-i\hbar(H_Z + \overline{H_D^o})} + \sum_{k', \sum_{p \neq 0}} \overline{F_{lk}^p} [A_{lk'}^p, A_{lk}^q] e^{-i\omega_L t} \frac{(e^{-i\omega_L p t} - 1)}{\omega_L p} + \dots \quad (8)$$

Por último, reemplazando esta última ecuación en la (6), es posible avanzar en el cálculo del tiempo de relajación dipolar T_{1D} :

El resultado es:

$$(T_{1D}^{-1})' = (T_{1D}^{A-R})^{-1} + \frac{\beta_R}{ATr_S \{ (H_D^o)^2 \}} \sum_{qq'} \sum_{lkl'k'} \left\{ \begin{aligned} &A(\omega) (1 - e^{\hbar\beta_R \omega_L q}) J_{lk,l'k'}^{q,-q'}(\omega_L q) \delta_{q,-q'} + \\ &+ B(\omega) \overline{F_{l'n}^{p'}} \frac{(1 - e^{\hbar\beta_R \omega_L q})}{\omega p} J_{lk,l'k'}^{q,-q'}(\omega_L q) [\delta_{-p',q,+q'} - \delta_{q,-q'}] + \\ &+ C(\omega) \frac{\overline{F_{lm}^p}}{\omega p} [(1 - e^{\hbar\beta_R \omega_L (q+p)}) J_{lk,l'k'}^{q,-q'}(\omega_L (q+p)) \delta_{-p',q,+q'} - \\ &- (1 - e^{\hbar\beta_R \omega_L q}) J_{lk,l'k'}^{q,-q'}(\omega_L q) \delta_{q,-q'}] + \\ &+ D(\omega) \frac{\overline{F_{l'n}^p} \overline{F_{lm}^p}}{\omega^2 p p'} [(1 - e^{\hbar\beta_R \omega_L (q+p)}) \times \\ &\times J_{lk,l'k'}^{q,-q'}(\omega_L (q+p)) (\delta_{-p-p',q+q'} - \delta_{-p',q+q'}) + \\ &+ (1 - e^{\hbar\beta_R \omega_L q}) J_{lk,l'k'}^{q,-q'}(\omega_L q) (\delta_{q,-q'} - \delta_{p',q+q'})] \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

donde $\overline{F_{lk}^p}$ indica el valor promedio de la de la parte espacial de los operadores tensoriales esféricos que representan la interacción dipolar de los espines⁽²⁾, $J_{lk,l'k'}^{q,-q'}(\omega_L q)$ son las densidades espectrales cuánticas de

las red, las cuales, a diferencia de las clásicas involucran más de dos espines y $A(\omega_L)$, $B(\omega_L)$, $C(\omega_L)$ y $D(\omega_L)$ son coeficientes que surgen de tomar trazas de productos de operadores de espín y que dependen de la frecuencia de Larmor porque entre ellos aparece el Hamiltoniano Zeeman.

Las características salientes de este resultado son:

- Existen dos tipos de correcciones: el primer término proviene de un tratamiento cuántico completo de la ecuación Abragam-Redfield, en donde se intentó introducir las interacciones de los espines mediante el uso de la expresión (8) para los operadores de espín en la representación interacción, mientras que el segundo proviene de los nuevos términos de la ecuación maestra.

La primera contribución no alcanza para explicar los resultados experimentales. Ésta está relacionada con procesos locales que involucran sumas sobre espines cercanos. Puede demostrarse que el cociente entre ambas correcciones es del orden de $N(\omega_L \beta_R \hbar)^2 \approx 10^6$ para $T_R = 300$ K y $\omega_L = 1$ MHz, donde N es el número de espines de la muestra.

- Los coeficientes $A(\omega)$, $B(\omega)$, $C(\omega)$ y $D(\omega)$ y los factores de Planck que multiplican a las densidades espectrales producen una dependencia adicional del tiempo de relajación con la frecuencia de Larmor.

- La corrección contiene una dependencia con la temperatura no contenida en las densidades espectrales, a diferencia de la expresión semiclásica.

- Si bien los términos individuales pueden ser pequeños comparados con el resultado semiclásico existe una gran cantidad de ellos que surgen de tener en cuenta todas las interacciones de los espines entre sí, por lo tanto, es de esperar que den una contribución apreciable.

- La corrección es nula en el límite clásico y para el caso de temperatura de red infinita, lo que habla de su naturaleza cuántica. Además, para dar cuenta de los resultados experimentales es necesario pensar en procesos colectivos que involucren movimientos correlacionados de muchos espines.

4. Aplicación a un Cristal Líquido Nemático

Para analizar la dependencia con la frecuencia de Larmor de la corrección propuesta es necesario adoptar un modelo para las densidades espectrales de la red que aparecen en ella. En el caso de los cristales líquidos nemáticos la contribución principal proviene de las fluctuaciones de orden del director (FOD) debido a que son los únicos mecanismos que involucran una gran cantidad de espines. En este trabajo se adopta el modelo de Pincus-Blinic⁽¹³⁾ para describir la dinámica de los vectores internucleares, lo que equivale a asumir que la dinámica de la molécula coincide con la del director.

A partir de este modelo es posible deducir que $J_{kk',l'l'}^{q,-q}(\omega_L q)$ es proporcional a $\omega_L^{-1/2}$ en el régimen de campo alto. Teniendo en cuenta la dependencia con la frecuencia de los coeficientes de la ecuación (3) y de los factores de Planck que aparecen en ella puede obtenerse la siguiente expresión para el tiempo de relajación dipolar, válida en la aproximación de altas temperaturas.

$$T_{1D}^{-1} = 3C_D J_1(\omega_L) + a\omega_L^{1/2} + b\omega_L^{-1/2} + c\omega_L^{3/2} + d\omega_L^{-3/2},$$

donde el primer término es el resultado semiclásico y los restantes son las correcciones propuestas en este trabajo.

La ecuación se contrasta, en la figura 2, con mediciones de T_{1D} en el cristal líquido termotrópico HPAB, en la fase nemática. La curva de dispersión mostrada es típica para este tipo de compuestos, como verse en los trabajos de S. Becker y F. Noack⁽⁸⁾. La forma funcional de esta ecuación permite representar, con valores adecuados de los parámetros, los resultados experimentales en el régimen de campo alto (es decir para valores de frecuencia de Larmor superiores al ancho de banda dipolar, que es del orden de 10 KHz).

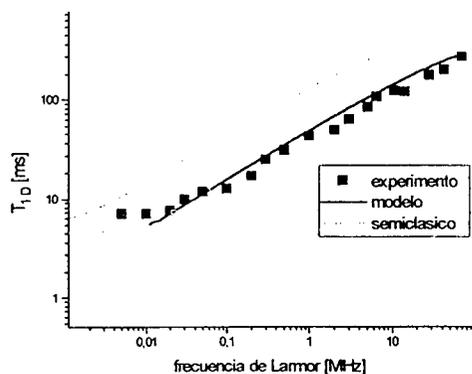


Figura 2: Tiempo de relajación dipolar (T_{1D}) en función de la frecuencia de Larmor para el cristal líquido termotrópico HPAB, en la fase nemática. La aproximación de campo alto deja de tener validez cuando esta última es del orden del ancho de banda dipolar (10 KHz).

5. Comentarios Finales

El tratamiento cuántico completo propuesto en este trabajo es capaz de explicar los resultados experimentales mencionados en la introducción. El hecho de considerar el Hamiltoniano completo de espín en el paso a la representación interacción es crucial ya que da origen a la aparición de los términos proporcionales a $\omega_L^{-1/2}$ y $\omega_L^{-3/2}$ que gobiernan el comportamiento a medida que la frecuencia de Larmor decrece.

En este trabajo se muestra que en el marco de la teoría de Abragam-Redfield, no es posible introducir la naturaleza cuántica del problema debido a la aproximación de orden débil contenida en ella y en ese sentido puede decirse que es equivalente a la semiclásica.

La corrección obtenida es solamente apreciable para movimientos correlacionados que involucran muchos espines, por lo que la medición de $T_{1D}(\omega)$ es especialmente útil para estudiar estos mecanismos de relajación, aún a frecuencias altas.

La expresión final de T_{1D}^{-1} refleja a la vez el orden de corto y de largo alcance. El primero está reflejado en las sumas sobre todos los sitios de espín y el segundo mediante las densidades espectrales obtenidas con el modelo hidrodinámico de las fluctuaciones de orden del director (FOD). Este hecho convierte a $T_{1D}(\omega, T)$ en un parámetro conveniente para estudiar transiciones en mesofases de cristales líquidos (por ejemplo transiciones de nemático a sméctico y de nemático uniaxial a nemático biaxial).

Este trabajo fue parcialmente financiado por CONICOR y CONICET.

REFERENCIAS:

- [1] J. Jeener and P. Broecker, *Phys. Rev.* **157**, 232, (1967).
- [2] A. Abragam, *The principles of Nuclear Magnetic Resonance* (Oxford U. P. London 1961), Cap. VIII.
- [3] Redfield A. G., *Adv. Mag. Res.* **1** (1), 1 (1965).
- [4] R. Vold and R. L. Vold, *J. Chem. Phys.* **88** (8), 4655 (1988).
- [5] J. P. Jacobsen, H. K. Bildsoe and K. Schaumburg, *J. Mag. Res.* **23**, 153 (1976).
- [6] R. G. C. Mc Elroy, R. Thompson and M. M. Pintar, *Phys. Rev. A*, **10** (1), 403 (1974).
- [7] M. Goldman, *Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids*, (Clarendon Press, Oxford) 1970 Cap. I - III.
- [8] S. Becker, *Thesis*, Physikalisches Institut der Universität stuttgart, (1996).
- [9] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon Press-Oxford-1993).
- [10] D. Wolf, *Spin Temperature and Nuclear-Spin Relaxation in Matter* (Clarendon Press, Oxford-1970).
- [11] K. Blum, *Density Matrix Theory and Applications* (Plenum Press, New York- 1981).
- [12] J. Philippot, *Phys. Rev.*, **133** (2A), 471,(1964).
- [13] P. Pincus, *Solid State Comun.*, **7**, 415,(1969).