Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. Е. Зобов, А. А. Лундин, Моделирование многочастичных когерентностей в ядерных спиновых системах твердых тел посредством взаимодействия с бесконечным радиусом, *ТМФ*, 2004, том 141, номер 3, 469–484

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf135>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 107.22.136.117

26 апреля 2023 г., 13:09:47

МОДЕЛИРОВАНИЕ МНОГОЧАСТИЧНЫХ КОГЕРЕНТНОСТЕЙ В ЯДЕРНЫХ СПИНОВЫХ СИСТЕМАХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ПОСРЕДСТВОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С БЕСКОНЕЧНЫМ РАДИУСОМ

На основе точно решаемой модели, известной в статистической механике как модель с бесконечным радиусом взаимодействия (модель Ван-дер-Ваальса), получены выражения для иерархии многоспиновых многоквантовых временных корреляционных функций парамагнитной ядерной спиновой системы твердого тела с магнитным диполь-дипольным взаимодействием между ядрами. Эти функции наблюдаются экспериментально с помощью методов современной многоквантовой ЯМР-спектроскопии. Явно выписан полный набор ортогональных многоспиновых операторов. Найдена зависимость от времени амплитуд многочастичных временных корреляционных функций. Предложенная модель хорошо описывает поведение многочастичных корреляций, по крайней мере для не очень больших номеров гармоник разложения n . Результаты теории удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, полученными для гексаметилбензола.

Ключевые слова: многоимпульсный метод, диполь-дипольное взаимодействие, многоспиновая когерентность, временная корреляционная функция, вращающаяся система координат.

1. ВВЕДЕНИЕ

В начале 1970-х годов началось бурное развитие многоимпульсных методов в ЯМР твердого тела, которые практически полностью определяют лицо современной радиоспектроскопии [1], [2]. Именно благодаря этим методам ЯМР имеет широчайшее применение: от исследований физики твердого тела и сверхпроводимости до молекулярной биологии и медицины (включая диагностику).

Основным обстоятельством, определившим успех новых методов, явилась возможность фактически неограниченных трансформаций гамильтониана ядерной спиновой системы в соответствии с проектом исследования, что позволило говорить даже и об “алхимии спиновых систем”. В то же время сигналы, наблюдаемые при использовании

*Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия.
E-mail: rsa@iph.krasn.ru, root@iph.krasnoyarsk.su

†Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Москва, Россия.
E-mail: andylun@orc.ru

импульсных методов ЯМР, определяются различными временными корреляционными функциями (ВКФ) и, таким образом, подобные исследования имеют существенное значение для развития статистической механики необратимых процессов: ядерные спиновые подсистемы твердого тела с их точно известным (а часто и заранее спроектированным) гамильтонианом и практически полной изолированностью от остальных степеней свободы образца (решетки) являются, по словам Бломбергена, “великолепной лабораторией статистической физики”.

Упомянем здесь лишь о реализованном на практике в ЯМР “обращении времени” в спиновой системе твердого тела [3], [4], лежащем в основе многих современных экспериментальных методик, и “квантовых вычислениях” (компьютерах), реализуемых с помощью многоимпульсного ЯМР [5].

Одним из наиболее интересных направлений развития ЯМР твердого тела является многоквантовая фурье-спектроскопия [2], [4], [6]–[8]. Все многообразие конкретных реализаций ее методов в конце концов сводится к тому, что после облучения спиновой системы последовательностью радиочастотных импульсов в ней создается несекулярный (по отношению к равновесной намагниченности) гамильтониан, под воздействием которого первоначальная намагниченность перекачивается в различные многоспиновые ВКФ (многоспиновые когерентности). Возникшие когерентности метаются с помощью фазового сдвига пропорционального времени, для чего используется еще один радиочастотный импульс. Возникающий фазовый сдвиг пропорционален $n\varphi$, где n – целое число, а φ – фаза, сообщаемая импульсом. Таким образом, в зависимости от n когерентности различают еще и по числу квантов [2]. Затем к системе прикладывается новая импульсная последовательность, изменяющая знак упомянутого несекулярного гамильтониана, и тем самым реализуется “обращение времени”, вследствие которого система развивается “вспять”. Наблюдение эволюции в зависимости от времени эволюции и фазы φ позволяет построить одномерный или двумерный спектр Фурье.

Многоквантовая ЯМР-спектроскопия очень удобна для исследований, например, структуры кластеров или иных локальных структур [9]. В случае же регулярных твердых тел развитие приложений сдерживается, в частности, отсутствием последовательной теории (см., например, [6]–[9]). С другой стороны, временная эволюция цепочки многоспиновых многоквантовых ВКФ чрезвычайно интересна с точки зрения статистической механики необратимых процессов.

В данной работе указанная задача рассматривается на основе модели с бесконечным радиусом взаимодействия. Предлагаемая модель позволяет получить точное решение поставленной задачи. Полученные результаты согласуются с экспериментальными [4], по крайней мере, качественно.

2. ГАМИЛЬТониАН, МОДЕЛЬНЫЙ ГАМИЛЬТониАН И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Физической величиной, непосредственно наблюдаемой в экспериментах по импульсному ЯМР, является намагниченность в системе координат, вращающейся с ларморовской частотой γH_0 вокруг оси Z лабораторной системы, вдоль которой приложено большое постоянное магнитное поле H_0 (γ – гиромагнитное отношение). В простейших экс-

периментах эта намагниченность, возбуждаемая одним $\pi/2$ -импульсом (т.е. импульсом, длительность t_p которого во вращающейся системе координат (ВСК) подобрана таким образом, что $\gamma H_1 t_p = \pi/2$, где H_1 – амплитуда радиочастотного поля) и называемая сигналом свободной прецессии, пропорциональна ВКФ:

$$\Gamma_0(t) = \frac{\text{Sp}(S_x(t)S_x)}{\text{Sp}S_x^2} = \frac{\text{Sp}(S^+(t)S^-)}{\text{Sp}(S^+S^-)}, \quad (1)$$

где $S_x = \sum_i S_{x_i}$ – x -компонента суммарного спина системы, удовлетворяющая уравнению Гейзенберга

$$\begin{aligned} \dot{S}_x &= i[H_d^0, S_x], \\ S^+ &= S_x + iS_y, \quad S^- = S_x - iS_y. \end{aligned} \quad (2)$$

В уравнении (2) и далее энергии измеряются в частотных единицах, H_d^0 – секулярная часть диполь-дипольного взаимодействия [10], в основном ответственного за уширение спектров ЯМР в неметаллических диамагнитных кристаллах:

$$H_d^0 = \frac{3}{2} \sum_{i \neq j} b_{ij} S_{z_i} S_{z_j} - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} b_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j = H_{zz} + H_{\text{ex}}, \quad (3)$$

где

$$b_{ij} = \frac{\gamma^2 \hbar}{2r_{ij}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}),$$

$\vec{r}_{ij}$ – вектор, соединяющий спины i и j , θ_{ij} – угол, образуемый вектором $\vec{r}_{ij}$ с постоянным внешним магнитным полем. Гамильтониан (3) является базовым для “спиновой алхимии”, преобразуясь под влиянием радиочастотных импульсов в другие гамильтонианы, представляющие интерес для исследователя.

Задача вычисления даже и простейшей ВКФ (1) с гамильтонианом (3) чрезвычайно сложна в связи с многочастичностью задачи и отсутствием явного малого параметра в гамильтониане. Существенный прогресс был достигнут лишь в последние годы (см., например, работы [11], [12] и ссылки в них). Расчет же ВКФ, определяющих поведение многоспиновых многоквантовых когерентностей, представляется, как будет видно из изложенного, еще более сложной задачей. В связи с этим для упрощения проблемы сделаем основное предположение для исследуемой ниже модели. Пусть коэффициенты b_{ij} не зависят от углов и расстояний, т.е. $b_{ij} = b$ для любых i, j . Такого рода подход довольно широко распространен в физике магнитных явлений (см., например [13]–[15]). Теперь гамильтониан (3) переписется в виде

$$H_d^0 = \frac{3}{2} \sum_{i \neq j} b S_{z_i} S_{z_j} - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} b \vec{S}_i \vec{S}_j. \quad (4)$$

Сделанное предложение радикально упрощает проблему. Так, при расчете ВКФ (1) для спина $1/2$ слагаемое H_{ex} выпадает из дальнейшего рассмотрения, поскольку слагаемые H_{zz} и H_{ex} теперь коммутируют, и H_{ex} коммутирует также с S_x . Здесь нелишнее

указать, что в работах [6], [7] при расчете коэффициентов, с помощью которых моделировалась диффузия в пространстве Лиувилля, сложность задачи также вынудила авторов прибегнуть к приближению равных взаимодействий. Мы же в настоящей работе (в отличие от [6], [7]) будем рассматривать точную динамику многоспиновых многоквантовых когерентностей в рамках описанной выше модели. Кроме того, следует отметить, что в регулярных твердых телах, в которых каждый спин окружен большим числом эквивалентных соседей, форма ВКФ практически не зависит от величины спина S , влияющей на временной масштаб [16].

Таким образом, для $S = 1/2$ гамильтониан (4) при вычислении ВКФ (1) заменяется выражением

$$H_d^0 = H = BS_z^2 - \frac{N}{4}, \quad B = \frac{3}{2}b, \quad (5)$$

где N – число спинов в образце. С учетом этого получим

$$\exp(iHt)S^+ \exp(-iHt) = \exp[itB(S_z^2 - (S_z - 1)^2)]S^+ = \exp\left[2itB\left(S_z - \frac{1}{2}\right)\right]S^+. \quad (6)$$

Слагаемое $-1/2$ в операторе эволюции (6) возникает вследствие исключения самого спина из локального поля на нем. Очевидно, что при больших N этим слагаемым можно пренебречь. Кроме того, в этом приближении S_z, S_x и S_y являются числами (а не операторами), каждое из которых распределено по нормальному закону со вторым моментом

$$\langle S_\alpha^2 \rangle = \sum_i S_{\alpha i}^2 = \frac{N}{4}, \quad (7)$$

$$P_\alpha(S_\alpha) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \exp\left(-\frac{2S_\alpha^2}{N}\right), \quad \alpha = x, y, z. \quad (8)$$

Вычисление следа в формуле (1) означает усреднение проекций с распределением (8).

Таким образом, легко получим

$$\Gamma(t) = \exp\left(-\frac{M_2 t^2}{2}\right), \quad M_2 = \frac{B^2}{N}. \quad (9)$$

При создании и наблюдении многоспиновых и многоквантовых когерентностей в эксперименте, как уже отмечалось, прибегают к следующей последовательности действий: на первом этапе вызывают эволюцию системы с дипольным гамильтонианом (для рассматриваемой модели гамильтонианы (4) или (5)) на временном интервале длительностью t , затем производят разделение возникших многоспиновых когерентностей по числу (поглощаемых) квантов, одновременно помечая их. Последнее реализуют с помощью поворота на некоторый угол φ вокруг оси x ВСК. На последнем этапе добиваются эволюции системы с гамильтонианом $-H$ на временном интервале длительностью τ . Таким образом, интересующая нас ВКФ может быть записана в виде

$$\Gamma_\varphi(t, \tau) = \frac{\text{Sp}[U^+(\tau)U_\varphi U(t)S_x U^+(t)U_\varphi^+ U(\tau)S_x]}{\text{Sp } S_x^2}. \quad (10)$$

Строго говоря, эксперимент, описанный в работе [4], выполнен с эффективным гамильтонианом, несколько отличающимся от нашего (см. далее формулу (39) и следующее за ней обсуждение). Тем не менее на анализ динамики возникающих многочастичных корреляций эти различия влияют несущественно. На это же указывают и результаты работ [7], [8].

Как будет видно из изложенного ниже, описание эволюции многоквантовых ВКФ (10) оказывается даже для модельного гамильтониана существенно более громоздкой задачей, чем расчет сигнала свободной прецессии (9).

3. РАЗЛОЖЕНИЕ ПО ОРТОГОНАЛЬНЫМ ОПЕРАТОРАМ

Для того чтобы явно выделить многочастичные когерентности, возникающие в операторе эволюции (6), разложим последний в ряд по ортогональным операторам. В соответствии с методами, предложенными в работах [11], [17], ортогональный базис будем строить с помощью следующих коммутаторов с гамильтонианом (5):

$$Q_1 = [H_d^0, S_0^+] = 2B \sum_i S_{zi} S_0^+, \quad (11)$$

$$Q_2 = [H_d^0, [H_d^0, S_0^+]] = (2B)^2 \sum_{j \neq i} S_{zj} S_{zi} S_0^+ + (2B)^2 \frac{N}{4} S_0^+. \quad (12)$$

Индекс 0 у спина фиксирует некоторый выделенный (любой) спин в решетке. Только первое слагаемое в операторе (12) ортогонально к оператору S_0^- . Совершенно аналогично часть n -кратного коммутатора

$$Q_n = \left[H_d^0, [H_d^0, \dots, [H_d^0, S_0^+] \dots] \right], \quad (13)$$

ортогональная ко всем предшествующим, имеет вид

$$Q_n^{(\text{ort})} = (2B)^n \left(\frac{N}{4} \right)^{n/2} O_n^+,$$

где

$$O_n^+ = \sum_{i \neq j \neq j \neq \dots \neq q} S_{zi} S_{zj} \dots S_{zq} S_0^+ \left(\frac{4}{N} \right)^{n/2}. \quad (14)$$

Скалярное произведение вычисляется в соответствии с правилом

$$\langle O_n^+ | O_m^- \rangle = \delta_{nm} \text{Sp}(S_0^+ S_0^-) n!. \quad (15)$$

Разложим эволюционирующую поперечную компоненту спина в ряд по набору ортогональных операторов:

$$U(t) S_0^+ U^\dagger(t) = \sum_{n=0} i^n A_n(t) O_n^+. \quad (16)$$

ВКФ $A_n(t)$ представляют собой многочастичные когерентности. Домножая (16) на O_n^- и вычисляя скалярное произведение, получим

$$\begin{aligned} \text{Sp}[S_0^+(t)O_n^-] &= \text{Sp}\left[\exp(2iBS_z t)S_0^+ \sum_{i \neq j \neq \dots \neq 0} S_{zi}S_{zj} \dots S_{zn}S_0^-\right] \left(\frac{4}{N}\right)^{n/2} = \\ &= i^n A_n(t) n! \text{Sp}(S_0^+ S_0^-). \end{aligned} \quad (17)$$

Разложим в ряд экспоненту в формуле (17):

$$\exp(2iBS_z t) = \sum_m \frac{(2iBt)^m}{m!} \left(\sum_i S_{zi}\right)^m, \quad (18)$$

и вычислим след. При $m < n$ этот след равен нулю. При $m = n$ мы можем спарить операторы S_{zj} из O_n^- с операторами S_{zi} из разложения экспоненты $n!$ способами. Таким образом, при $m = n$ получим

$$(2iBt)^n \text{Sp}(S_0^+ S_0^-) \left(\frac{n!}{n!}\right) \left(\frac{N}{4}\right)^n \left(\frac{4}{N}\right)^{n/2}. \quad (19)$$

При $m > n$ мы можем выбрать из $(S_z)^m$ операторы для спаривания с операторами S_{zj} из O_n^- $m(m-1) \dots (m-n-1) = m!/(m-n)!$ способами. Следовательно, для всего ряда получим

$$\begin{aligned} \text{Sp}(S_0^+ S_0^-) (2iBt)^n \left\langle \sum_{m \geq n} \frac{(2iBtS_z)^{n-m}}{(m-n)!} \right\rangle \left(\frac{N}{4}\right)^n \left(\frac{4}{N}\right)^{n/2} = \\ = \text{Sp}(S_0^+ S_0^-) (2iBt)^n \left(\frac{N}{4}\right)^{n/2} \exp\left(-\frac{B^2 t^2 N}{2}\right). \end{aligned} \quad (20)$$

Подставив выражение (20) в (16), найдем явное выражение для многоспиновой когерентности в исследуемой модели:

$$A_n(t) = (2Bt)^n \left(\frac{N}{4}\right)^{n/2} \exp\left(-\frac{B^2 t^2 N}{2}\right) = (\sqrt{M_2} t)^n \frac{\exp(-M_2 t^2/2)}{n!}. \quad (21)$$

4. ВЫЧИСЛЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ МНОГЧАСТИЧНЫХ КОГЕРЕНТНОСТЕЙ

Для описания многоспиновых многоквантовых когерентностей представим операторы S_x , содержащиеся в соотношении (10), через операторы S^+ и S^- . Тогда

$$\Gamma_\varphi(t, \tau) = \frac{1}{2} (\Gamma_\varphi^{+-}(t, \tau) + \Gamma_\varphi^{++}(t, \tau) + \Gamma_\varphi^{-+}(t, \tau) + \Gamma_\varphi^{--}(t, \tau)). \quad (22)$$

Рассмотрим первое из слагаемых в правой части (22). Делая циклическую перестановку в следе, получим

$$\Gamma_{\varphi}^{+-}(t, \tau) = \frac{\text{Sp}[U_{\varphi} U(t) S^{+} U^{+}(t) U_{\varphi}^{+} U^{+}(\tau) S^{-} U(\tau)]}{\text{Sp}(S^{+} S^{-})}. \quad (23)$$

Подставляя в (23) разложение (16), найдем

$$\Gamma_{\varphi}^{+-}(t, \tau) = \frac{\text{Sp}[U_{\varphi} (\sum_n i^n A_n(t) (\sum_0 O_n^{+})) U_{\varphi}^{+} (\sum_m (-i)^m A_m(\tau) (\sum_{0'} O_m^{-}))]}{\text{Sp}(S^{+} S^{-})}. \quad (24)$$

В соотношении (24) ортогональные операторы просуммированы по всем возможным положениям выделенного спина “0” (“0’”), в противном случае функция $\Gamma_{\varphi}^{+-}(t, \tau)$ свелась бы лишь к своей автокорреляционной части, что в рамках рассматриваемой модели было бы некорректно.

Пусть в формуле (22) угол $\varphi = 0$. В этом случае слагаемые $\Gamma_{\varphi}^{++}(t, \tau)$ и $\Gamma_{\varphi}^{--}(t, \tau)$ обращаются в нуль, а у ортогональных операторов в выражении (22) $n = m$, $0 = 0'$. Теперь

$$\Gamma_{\varphi=0}^{+-}(t, \tau) = \sum_n A_n(t) A_n(\tau) i^n (-i)^n n!. \quad (25)$$

Подставляя (21) в (25), найдем

$$\Gamma_{\varphi=0}^{+-}(t, \tau) = \sum_n (M_2 t \tau)^n \frac{\exp[-M_2(t^2 + \tau^2)/2]}{n!} = \exp\left[\frac{-M_2(t - \tau)^2}{2}\right]. \quad (26)$$

Как и следовало ожидать, при $t = \tau$ получаем $\Gamma_{\varphi=0}^{+-}(\tau, \tau) = 1$ – полное “обращение времени”. Подействуем теперь на O_n^{+} из (11) оператором поворота $U_{\varphi} = \exp(i\varphi S_x)$:

$$\begin{aligned} O_n^{+}(\varphi) &= \left(\frac{4}{N}\right)^{n/2} \sum_{i \neq j \neq \dots \neq q \neq 0} (S_{zi} \cos \varphi - S_{yi} \sin \varphi) \dots (S_{zq} \cos \varphi - S_{yq} \sin \varphi) \times \\ &\times (S_0^x + i S_{y0} \cos \varphi + i S_{z0} \sin \varphi). \end{aligned} \quad (27)$$

Последний множитель под знаком суммы в формуле (27) может быть переписан в виде

$$i S_{z0} \sin \varphi + \frac{1}{2} S_0^{+} (1 + \cos \varphi) + \frac{1}{2} S_0^{-} (1 - \cos \varphi). \quad (28)$$

Автокорреляционный вклад в (24) получается при совпадении индексов “0” и “0’” и спаривании операторов $S_{zi} \dots S_{zq}$ из первых n скобок с S_{zl} -операторами из аналогичного набора. Оператор S_0^{+} спаривается при этом с оператором S_0^{-} . Тогда получим

$$\begin{aligned} \Gamma_{\varphi \text{ auto}}^{+-}(t, \tau) &= \sum_n \frac{1}{2} (M_2 t \tau)^n \exp\left[-\frac{M_2(t^2 + \tau^2)}{2}\right] (\cos \varphi)^n \frac{(1 + \cos \varphi)}{n!} = \\ &= \frac{1}{2} (1 + \cos \varphi) \exp\left[-\frac{M_2(t^2 + \tau^2)}{2} + M_2 t \tau \cos \varphi\right]. \end{aligned} \quad (29)$$

Перекрестный вклад в (24) получится при совпадении индекса “0” у операторов O_m^- с одним из индексов у операторов S_{yi} в произведении (27) и при совпадении индекса “0” у оператора S_{z0} (см. (28)) с одним из индексов у S_{zl} -операторов из O_m^- :

$$\begin{aligned}\Gamma_{\varphi_{\text{cross}}}^{+-}(t, \tau) &= -\frac{1}{2} \sum_n (M_2 t \tau)^n (\cos \varphi)^{n-1} \sin^2 \varphi \frac{\exp[-M_2(t^2 + \tau^2)/2] n}{n!} = \\ &= -\frac{1}{2} \sin^2 \varphi (M_2 t \tau) \exp[M_2 t \tau \cos \varphi] \exp\left[-\frac{M_2(t^2 + \tau^2)}{2}\right].\end{aligned}\quad (30)$$

Складывая (29) и (30), находим

$$\Gamma_{\varphi}^{+-}(t, \tau) = \frac{1}{2} (1 + \cos \varphi - M_2 t \tau \sin^2 \varphi) \exp\left[-\frac{M_2(t^2 + \tau^2)}{2} + M_2 t \tau \cos \varphi\right]. \quad (31)$$

Рассмотрим теперь второе слагаемое из (22):

$$\Gamma_{\varphi}^{++}(t, \tau) = \frac{\text{Sp}[U_{\varphi}(\sum_n A_n(t)(\sum_0 i^n O_n^+))U_{\varphi}^+(\sum_m A_m(\tau)(\sum_0 i^m O_m^+))]}{\text{Sp}(S^+ S^-)}. \quad (32)$$

При вычислении автокорреляционной части (32) изменения (по сравнению с вычислениями, проведенными при получении соотношения (31)) сводятся к изменению знака перед $\cos \varphi$ вследствие изменения знака перед i^m и переходу от второго к последнему слагаемому в формуле (28). Аналогичные изменения произойдут и при изменении перекрестной части. Таким образом, получим

$$\Gamma_{\varphi}^{++}(t, \tau) = \frac{1}{2} (1 - \cos \varphi - M_2 t \tau \sin^2 \varphi) \exp\left[-\frac{M_2(t^2 + \tau^2)}{2} - M_2 t \tau \cos \varphi\right]. \quad (33)$$

Два оставшихся в выражении (22) слагаемых являются комплексно-сопряженными к приведенным выражениям (т.е. в данном случае совпадают с ними). Окончательно получим

$$\begin{aligned}\Gamma_{\varphi}(t, \tau) &= \frac{1}{2} (1 + \cos \varphi - M_2 t \tau \sin^2 \varphi) \exp\left[-\frac{M_2(t^2 + \tau^2)}{2} + M_2 t \tau \cos \varphi\right] + \\ &+ \frac{1}{2} (1 - \cos \varphi - M_2 t \tau \sin^2 \varphi) \exp\left[-\frac{M_2(t^2 + \tau^2)}{2} - M_2 t \tau \cos \varphi\right].\end{aligned}\quad (34)$$

Искомая амплитуда n -й гармоники, наблюдаемая экспериментально, получается после фурье-преобразования (34):

$$g_n(t, \tau) = (2\pi)^{-1} \int_{-\pi}^{\pi} d\varphi \exp(in\varphi) \Gamma_{\varphi}(t, \tau). \quad (35)$$

Далее можно воспользоваться формулами Эйлера и определением функции Бесселя

$$I_n(x) = \pi^{-1} \int_0^{\pi} dt \exp(x \cos t) \cos nt. \quad (36)$$

Изменение знака при $\cos \varphi$ в показателе экспоненты (34) изменяет знак перед функцией Бесселя при нечетном n и не изменяет при четном. Следовательно, при нечетном n два слагаемых в (34) взаимно компенсируются, а при четном складываются. Таким образом, расчеты в рамках избранной модели приводят к появлению когерентностей только четных порядков, как и в экспериментах [4]. Окончательно найдем

$$g_{2n}(t, \tau) = \exp \left[-\frac{M_2(t^2 + \tau^2)}{2} \right] \left[I_{2n}(M_2 t \tau) \left(1 - \frac{M_2 t \tau}{2} \right) + \frac{1}{2} I_{2n+1}(M_2 t \tau) + \frac{1}{2} I_{2n-1}(M_2 t \tau) + \frac{1}{4} M_2 t \tau (I_{2n+2}(M_2 t \tau) + I_{2n-2}(M_2 t \tau)) \right]. \quad (37)$$

Далее, используя рекуррентные соотношения для функций Бесселя [18], получим

$$g_n(t, \tau) = I_n(M_2 t \tau) \left(1 + \frac{n^2}{M_2 t \tau} \right) \exp \left[-\frac{M_2(t^2 + \tau^2)}{2} \right]. \quad (38)$$

Отметим, что выражение (38) получено в предположении бесконечно большого числа спинов в системе N . В то же время в молекулярных твердых телах очень часто с помощью дейтерирования создают группы изолированных спинов, принадлежащих, как правило, одной молекуле (или ее фрагменту) с высокой симметрией. Межмолекулярный вклад ядерного диполь-дипольного взаимодействия в уширение спектра в таких системах, как правило, практически полностью (или по крайней мере в очень значительной степени) удаляют, а внутримолекулярный вклад адекватно описывается приведенным выше модельным гамильтонианом (4), (5). При этом, однако, необходимо учитывать конечность числа N [19]. Соответствующие формулы приведены в приложении 1.

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены зависимости $g_n(t)$ для гексаметилбензола, построенные с помощью формулы (38). Экспериментально подобные зависимости впервые наблюдались авторами работы [4]. Гамильтониан ядерной спиновой системы, ответственный за ее динамику, имел вид

$$H_{\text{eff}} = \frac{1}{3}(H_{xx} - H_{yy}) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} b_{ij} (S_{xi} S_{xj} - S_{yi} S_{yj}). \quad (39)$$

При этом наблюдавшаяся ВКФ была пропорциональна $\text{Sp}(S_z(t) S_z)$. Переход от корреляционной функции z -компоненты спина к функции x -компоненты может быть осуществлен с помощью циклической перестановки осей координат ВСК $x \rightarrow y \rightarrow z$.

Второй момент спектра, задаваемого гамильтонианом (39), связан со вторым моментом спектра поглощения ЯМР соотношением

$$M_{2\text{eff}} = \frac{2}{3} M_{2\text{ЯМР}}. \quad (40)$$

Зависимость величины $M_{2\text{ЯМР}}$ от температуры была измерена в работе [20].

Следует иметь в виду, что гексаметилбензол является молекулярным кристаллом, содержащим бензольные кольца, к которым присоединены метильные группы. Укажем, что четырех-, шести- и более квантовые когерентности не могут образоваться внутри одной метильной группы, и, таким образом, основную роль при их формировании играет диполь-дипольное взаимодействие между различными группами. Именно это относительно слабое взаимодействие и определяет временной масштаб для появления корреляций высокого порядка.

При комнатной температуре, отвечающей условиям эксперимента, описанного в работе [4], $M_{2\text{ЯМР}} = 2.5\varepsilon^2$, что соответствует временному масштабу ≈ 33 мкс. При низких температурах, когда и метильные группы, и бензольные кольца неподвижны, вклад во второй момент ЯМР от протонов собственной метильной группы относится к вкладу от остальных метильных групп как 1 к 6. При комнатной температуре, когда как метильные группы, так и бензольные кольца быстро вращаются вокруг осей симметрии, соотношение между указанными выше вкладами неизвестно. При вычислении представленных на рис. 1 зависимостей мы, тем не менее, для оценки предполагали, что соотношение между вкладами во второй момент останется примерно таким же, как и при низких температурах.

Рис. 1. Удвоенные амплитуды многоспиновых многоквантовых корреляционных функций гексаметилбензола в зависимости от времени; $n = 4$ – сплошная кривая, $n = 6$ – $\circ$, $n = 8$ – $\square$, $n = 10$ – $+$.

Отметим наконец, что эксперименты, описанные в работе [4], выполнялись на поликристаллических образцах, так что для их корректного описания, строго говоря, следовало бы провести усреднение формулы (38) по порошку, что представляется весьма

затруднительным. В связи с этим мы выбрали второй момент (а с ним и временной масштаб), соответствующий поликристаллу, что с учетом приведенных выше замечаний приводит к значению $T^* \approx 90$ мкс. Полученные результаты полностью согласуются качественно и неплохо количественно с результатами эксперимента, описанного в работе [4].

В работе [8] для описания результатов эксперимента [4] было получено выражение

$$g_n = \left[I_n(M_2 \tau^2) + \frac{1}{2}(I_{n+1}(M_2 \tau^2) + I_{n-1}(M_2 \tau^2)) \right] \exp(-M_2 \tau^2). \quad (41)$$

Усреднение по порошку так же, как и в настоящей работе, не проводилось, а в качестве временного масштаба было использовано без каких-либо комментариев значение $T^* = 57$ мкс, приведшее, однако, к хорошему согласию между теорией и экспериментом. Укажем, что формула (41) была получена для модели, отличной от изложенной выше. Однако в конце концов разница между формулами (41) и (38) сводится к отсутствию в (41) вклада от перекрестной части (30).

На рис. 2 приведено сравнение результатов расчетов по формулам (38) и (41) с результатами эксперимента [4]. Используются указанные выше значения временных масштабов.

Рис. 2. Удвоенные амплитуды многоспиновых многоквантовых корреляционных функций гексаметилбензола в зависимости от времени для $n = 4$. Сплошная кривая – представленная теория, + – расчет по формуле (41), $\square$ – эксперимент [7].

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Статистической механикой неравновесных систем давно установлен тот общий факт, что динамическое развитие систем многих взаимодействующих частиц сопровождается образованием многочастичных корреляций (см., например, [21]). Разумеется, ядерные спиновые системы не являются исключением [17]. В то же время возникающие очевидным образом проблемы не позволяют рассчитать сколь-нибудь сложные многочастичные ВКФ для реальных систем. Рассмотренная в настоящей работе решаемая точно модель позволила это сделать. Явно выписан полный набор ортогональных многоспиновых операторов. Найдена зависимость от времени амплитуд многочастичных ВКФ, важных для современной физики магнитного резонанса.

Предложенная нами модель хорошо описывает поведение многочастичных корреляций, по крайней мере, для небольших n . В то же время при увеличении числа частиц в корреляционной функции могут появиться расхождения, поскольку у систем с гамильтонианом (39) наблюдается более быстрый рост моментов при увеличении номера (см. приложение 2), чем у функции Гаусса. По-видимому, этим объясняется наблюдавшийся в адамантане [4] очень быстрый рост со временем среднего числа частиц, движение которых коррелировано. Рассмотрение этих эффектов будет проведено дополнительно.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Получим выражения для интересующих нас ВКФ, определенных на решетке, содержащей конечное число спинов N . Оператор эволюции будет иметь вид

$$\exp(iHt)S_0^+ \exp(-iHt) = \prod_{j \neq 0}^{N-1} (\cos Bt + 2iS_{zj} \sin Bt)S_0^+. \quad (1.1)$$

Здесь использованы известные свойства экспоненциальных операторов для спина $1/2$. Для ортогональных операторов получим

$$O_n^+ = \left(\frac{4}{N-1}\right)^{n/2} \sum_{i \neq j \neq \dots \neq q \neq 0} \overbrace{S_{zi} S_{zj} \dots S_{zq}}^n S_0^+, \quad n < N, \quad (1.2)$$

$$\text{Sp}(O_n^+ O_m^-) = \frac{1}{(N-1)^n} \delta_{nm} \frac{n! (N-1)!}{(N-1-n)!} \text{Sp}(S_0^+ S_0^-).$$

Разлагая оператор эволюции в ряд по ортогональным операторам, найдем

$$\exp(iHt)S_0^+ \exp(-iHt) = i^n \sum_{n=0}^{N-1} A_n(t) O_n^+, \quad (1.3)$$

где

$$A_n(t) = \frac{1}{n!} (N-1)^{n/2} (\sin Bt)^n (\cos Bt)^{N-n-1}.$$

Таким образом, искомая ВКФ представляется в виде

$$\Gamma_{\varphi}^{+-}(t, \tau) = \frac{\text{Sp}[U_{\varphi}(\sum_{n=0}^{N-1} (i)^n A_n(t) \sum_0 O_n^+) U_{\varphi}^+(\sum_{m=0}^{N-1} (-i)^m A_m(\tau) \sum_{0'} O_m^+)]}{\text{Sp}(S^+ S^-)}. \quad (1.4)$$

Для автокорреляционной части получим

$$\begin{aligned} \Gamma_{\varphi \text{ auto}}^{+-}(t, \tau) &= (1 + \cos \varphi) \sum_n \frac{1}{2(N-1)^n} \frac{n! (N-1)!}{(N-1-n)!} A_n(t) A_n(\tau) \cos^n \varphi = \\ &= \frac{1}{2} (1 + \cos \varphi) (\cos Bt \cos B\tau + \cos \varphi \sin Bt \sin B\tau)^{N-1}, \end{aligned} \quad (1.5)$$

а для перекрестной части

$$\begin{aligned} \Gamma_{\varphi \text{ cross}}^{+-}(t, \tau) &= -\frac{1}{2} \sin^2 \varphi \sum_n \frac{(N-1)!}{(N-n-1)! (n-1)!} \cos^{n-1} \varphi (\cos Bt \cos B\tau)^{N-n-1} \times \\ &\times (\sin Bt \sin B\tau)^n = -\frac{1}{2} (N-1) \sin^2 \varphi \sin Bt \sin B\tau \times \\ &\times (\cos Bt \cos B\tau + \cos \varphi \sin Bt \sin B\tau)^{N-2}. \end{aligned}$$

Как и прежде, выражение для $\Gamma_{\varphi}^{++}(t, \tau)$ получается с помощью изменения знака перед $\cos \varphi$, вследствие чего сумма будет содержать только четные степени $\cos \varphi$. Окончательно получаем

$$\begin{aligned} \Gamma_{\varphi}(t, \tau) &= \frac{1}{2} (1 + \cos \varphi) (\cos Bt \cos B\tau + \cos \varphi \sin Bt \sin B\tau)^{N-1} - \\ &- \frac{1}{2} (N-1) \sin Bt \sin B\tau (\cos Bt \cos B\tau + \cos \varphi \sin Bt \sin B\tau)^{N-2} + \\ &+ \frac{1}{2} (1 - \cos \varphi) (\cos Bt \cos B\tau - \cos \varphi \sin Bt \sin B\tau)^{N-1} - \\ &- \frac{1}{2} (N-1) \sin Bt \sin B\tau (\cos Bt \cos B\tau - \cos \varphi \sin Bt \sin B\tau)^{N-2}. \end{aligned}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

В модели с бесконечным радиусом гамильтониан (39) после циклической замены переменных S_x , S_y и S_z можно записать в виде

$$H = \frac{1}{2} b (S_z^2 - S_y^2).$$

В дальнейшем будем полагать $b = 1$, чему соответствует очевидный выбор масштаба временной шкалы. Уравнения движения

$$\dot{S}_x(t) = -2S_z S_y, \quad \dot{S}_y(t) = S_z S_x, \quad \dot{S}_z(t) = S_y S_x \quad (2.1)$$

соответствуют два интеграла движения:

$$S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = S^2, \quad \frac{1}{2}(S_z^2 - S_y^2) = E. \quad (2.2)$$

Аналогичные уравнения получены в работе [14] для системы классических магнитных моментов. Объяснение причин совпадения динамических свойств систем, состоящих из квантовых и классических магнитных моментов, в пределе бесконечного числа ближайших соседей было дано ранее в работе [16]. Следовательно, соответствующие результаты работы [14] могут быть распространены на нашу спиновую систему.

Решением системы уравнений (2.1) являются [14] эллиптические функции Якоби:

$$\begin{aligned} S_x(t) &= a_x \operatorname{sn}(\Omega t + \varphi_0 k), \\ S_y(t) &= a_y \operatorname{dn}(\Omega t + \varphi_0 k), \\ S_z(t) &= a_z \operatorname{cn}(\Omega t + \varphi_0 k), \end{aligned} \quad (2.3)$$

где

$$\begin{aligned} a_x^2 &= S^2 - 2\varepsilon, \quad a_y^2 = \frac{1}{2}(S^2 + 2\varepsilon), \quad a_z^2 = \frac{1}{2}(S^2 - 2\varepsilon), \\ \Omega^2 &= 2\varepsilon + S^2, \quad K^2 = \frac{S^2 - 2\varepsilon}{2\varepsilon + S^2}, \quad \varepsilon = |E|. \end{aligned}$$

Эти параметры вместе с фазой φ_0 определяются значениями спиновых проекций при $t = 0$. Полученные траектории $S_x(t)$, $S_y(t)$, $S_z(t)$ из системы (2.3) следует усреднить по всем возможным начальным значениям, т.е. по распределениям с гауссовскими функциями плотности.

Решение системы уравнений (2.1) можно искать и в виде временных рядов:

$$S_x(t) = \sum_{n=0}^{\infty} X_n t^n, \quad S_y(t) = \sum_{n=0}^{\infty} Y_n t^n, \quad S_z(t) = \sum_{n=0}^{\infty} Z_n t^n. \quad (2.4)$$

Подставив (2.4) в (2.1) и приравняв коэффициенты при равных степенях времени, получаем систему рекуррентных уравнений

$$\begin{aligned} (n+1)X_{n+1} &= -2 \sum_{m=0}^n Y_{n-m} Z_m, \\ (n+1)Y_{n+1} &= \sum_{m=0}^n Z_{n-m} X_m, \\ (n+1)Z_{n+1} &= \sum_{m=0}^n X_{n-m} Y_m \end{aligned} \quad (2.5)$$

с начальными условиями $X_0 = S_x(0)$, $Y_0 = S_y(0)$, $Z_0 = S_z(0)$. Тогда коэффициенты X_n получаются в виде суммы

$$X_n = \sum_{m,q,k}^{m+q+k=n+1} C_{mqk}^n S_x^m S_y^q S_z^k. \quad (2.6)$$

Аналогичные выражения получаются и для Y_n, Z_n .

Приведем отличные от нуля коэффициенты $C_{mqk}^{(n)}$ для четырех первых порядков:

$$\begin{aligned} C_{11}^{(1)} = -2, \quad C_{102}^{(2)} = C_{120}^{(2)} = -1, \quad C_{013}^{(3)} = C_{031}^{(3)} = \frac{4}{3!}, \quad C_{211}^{(3)} = -\frac{8}{3!}, \\ C_{122}^{(4)} = 7 \cdot \frac{8}{4!}, \quad C_{104}^{(4)} = C_{140}^{(4)} = \frac{4}{4!}, \quad C_{302}^{(4)} = C_{320}^{(4)} = -\frac{8}{4!}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Соотношение (6) позволяет найти моменты корреляционной функции:

$$M_{2n} = (-1)^n \langle S_x^2 \rangle^{-1} \left. \frac{d^{2n} \langle S_x(t) S_x \rangle}{dt^{2n}} \right|_{t=0} = (-1)^n \left\langle \left. \frac{d^{2n} S_x(t)}{dt^{2n}} \right|_{t=0} S_x \right\rangle \langle S_x^2 \rangle^{-1}. \quad (2.8)$$

Обозначение $\langle \dots \rangle$, как и в формуле (7), есть усреднение по начальным условиям с гауссовской функцией распределения. Поскольку

$$\left. \frac{d^n S_x(t)}{dt^n} \right|_{t=0} = X_n n!, \quad (2.9)$$

подставляя (2.9) в (2.8) и усредняя по независимым гауссовским случайным переменным S_x, S_y и S_z , находим

$$M_2 = 4 \langle S_x^2 \rangle, \quad M_4 = 2(M_2)^2, \quad M_6 = 9(M_2)^3, \quad M_8 = 117(M_2)^4.$$

Отметим, что для гауссовского распределения $\varphi(x) = (1/M_2(2\pi^{1/2})) \exp(-0.5x^2/M_2^2)$ моменты подчиняются соотношению $\mu_{2k} = 1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (2k-1)M_2^{2k}$, где $k = 1, 2, \dots$.

При помощи (2.6) можно определить не только моменты, но и ортогональные операторы в полной аналогии с тем, как это было сделано в основном тексте. Для этого следует подставить в (2.6) $S_\alpha = \sum_i S_{\alpha i}$, $\alpha = x, y, z$, и сохранить в суммах только операторы, отвечающие спинам, находящимся в разных узлах.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 02-02-17463.

Список литературы

- [1] У. Хеберлен, М. Меринг. ЯМР высокого разрешения в твердых телах. М.: Мир, 1980.
- [2] Р. Эрнст, Дж. Боденхаузен, А. Вокаун. ЯМР в одном и двух измерениях. М: Мир, 1990.
- [3] R. H. Schneider, H. Schmiedel. Phys. Lett. A. 1969. V. 30. P. 298; W. K. Rhim, A. Pines, J. S. Waugh. Phys. Rev. B. 1971. V. 3. P. 684.
- [4] J. Baum, M. Munovitz, A. N. Garroway, A. Pines. J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 2015.
- [5] К. А. Валиев, А. А. Кожин. Квантовые компьютеры: надежды и реальность. Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", 2001.
- [6] M. Munovitz, A. Pines, M. Mehring. J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 3172.
- [7] M. Munovitz, M. Mehring. Chem. Phys. 1987. V. 116. P. 79.
- [8] А. К. Хумпун. ЖЭТФ. 1996. Т. 109. С. 2173.
- [9] P. K. Wang, J. P. Ansermet, Ch. P. Slichter et al. Science. 1986. V. 34. P. 35.
- [10] А. Абрагам. Ядерный магнетизм. М.: ИЛ, 1963.
- [11] В. Л. Боднева, А. А. Лундин, А. А. Милютин. ТМФ. 1996. Т. 106. С. 452; J. Jensen. Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 9611.
- [12] В. Е. Зобов, А. А. Лундин, О. Е. Родионова. ЖЭТФ. 2001. Т. 120. С. 619; В. Е. Зобов, М. А. Попов. ТМФ. 2003. Т. 136. С. 463.
- [13] R. Dekeyser, M. H. Lee. Phys. Rev. B. 1979. V. 19. P. 265.
- [14] J. M. Liu, G. Muller. Phys. Rev. A. 1990. V. 42. P. 5854.
- [15] R. Dekeyser, M. H. Lee. Phys. Rev. B. 1991. V. 43. P. 8123; 1991. V. 43. P. 8131.
- [16] A. A. Lundin, V. E. Zobov. J. Magn. Res. 1977. V. 26. P. 229.
- [17] F. Lado, J. D. Memory, G. W. Parker. Phys. Rev. B. 1971. V. 4. P. 1406.
- [18] М. А. Абрамовиц, И. А. Стиган. Справочник по специальным функциям с формулами, графиками и математическими таблицами. М.: Наука, 1979.
- [19] M. Munovitz, A. Pines. Adv. Chem. Phys. 1987. V. 6. P. 1.
- [20] E. R. Andrew. J. Chem. Phys. 1950. V. 18. P. 607.
- [21] Р. Балеску. Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т.2. М.: Мир, 1978.

Поступила в редакцию 8.XII.2003 г.