КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Н.Ф.ФАТКУЛЛИН

ОБОБЩЕННЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ БЛОХА-ВАНГСНЕССА-РЕДФИЛДА

(Учебное пособие)

КАЗАНЬ 2005

Изложен современный вывод обобщенных кинетических уравнений Блоха-Вангснесса-Редфилда, основанный на формализме Лиувилля. Предполагается знание квантовой механики и статистической физики в объеме общих курсов теоретической физики, читаемых на 4-ых курсах физических факультетов.

1 Общие замечания.

Установление термодинамического равновесия в спиновой подсистеме называется спиновой релаксацией. Постоянное внешнее магнитное поле, приложенное вдоль оси **z**, индуцирует в системе анизотропию. Поэтому при достаточно сильном магнитном поле различные компоненты макроскопического магнитного момента системы релаксируют до своих равновесных значений в течение разных характерных времен.

Спин-решеточная релаксация представляет собой релаксацию M_z компоненты макроскопического момента системы. Характерное время T_1, в течение которого отклонение M_z компоненты от равновесного значения уменьшается в e=2.73… раз, называется временем спин-решеточной релаксации.

Релаксацию поперечных компонент M_x и M_y принято именовать спин-спиновой релаксацией, а соответствующее характерное время T_2 - временем спин-спиновой релаксации.

Наиболее полно теория спиновой релаксации развита в так называемом приближении коротких времен корреляций. Ее первые формулировки связаны с классическими работами Блоха, Вангснесса и Редфилда [1-4]. Дальнейшему анализу и развитию этой теории, именуемой далее теорией Блоха-Вангснесса-Редфилда (БВР), посвящена обширная литература (см. например [5-12]).

В данном учебном пособии изложен современный вывод обобщенных кинетических уравнений БВР, основанный на формализме пространства Лиувилля. В последние два десятилетия формализм пространства Лиувилля, несмотря на свою абстрактность, стал стандартным языком многих монографий в области ЯМР спектроскопии. В нашем случае формализм пространства Лиувилля позволяет сравнительно простым и элегантным способом получить кинетические уравнения БВР в общей форме и достаточно подробно рассмотреть проблему установления термодинамического равновесия в спиновой подсистеме образца.

Во всех известных нам работах непременным элементом вывода самих кинетических уравнений является теория возмущения по оператору спин-решеточного взаимодействия, причем центральную роль играют кинетические уравнения для матричных элементов неравновесной спиновой матрицы плотности. Далее, используя эти кинетические уравнения как основу, необходимо делать дополнительные преобразования, чтобы получить обобщенные уравнения Блоха для средних значений физических величин. Получающиеся кинетические коэффициенты громоздки и не имеют "инвариантного" вида относительно преобразований в пространстве Лиувилля.

Доказательство установления термодинамического равновесия в спиновой подсистеме с температурой, равной температуре решетки, на наш взгляд, неполно. В общем случае доказательство ограничивается лишь демонстрацией факта, что равновесная матрица плотности является стационарным решением соответствующего кинетического уравнения. Но единственность стационарного решения, хотя бы из-за громоздскости кинетических коэффициентов, не очевидна. Поэтому неясно, всегда ли будет предельное распределение термодинамически равновесным. Фактически ответ на этот вопрос дан, в общем случае, лишь в высокотемпературном приближении (см. например [5], где этот вопрос обсуждается наиболее откровенно), хотя сами кинетические уравнения выведены для произвольных температур.

Между тем, предположения о коротких временах корреляций и большой теплоемкости решетки настолько сильные, что возможен вывод кинетических уравнений вообще не использующий теории возмущения по оператору спин-решеточного взаимодействия. Теория возмущений привлекается лишь на стадии расчета кинетических коэффициентов.

Кинетические уравнения для матричных элементов матрицы плотности не играют никакой центральной роли, и возможен прямой вывод обобщенных уравнений Блоха для средних значений любой совокупности физических величин, удовлетворяющих лишь весьма слабым условиям: взаимной ортогональности и полноты. Структура кинетических коэффициентов имеет общую, "инвариантную" форму. Кинетические уравнения для матричных элементов матрицы плотности оказываются всего лишь частным случаем общих уравнений, записанных в специальном операторном базисе.

Доказательство установления термодинамического равновесия в спиновой подсистеме дано в простой общей форме и математически является следствием существования единичного оператора в алгебре спиновых переменных и невырожденной матрицы кинетических коэффициентов.

2 Вывод кинетических коэффициентов.

Пусть прописные латинские буквы $\hat{a}$, $\hat{b}$, $\hat{c}$,... обозначают спиновые операторы. Множество всех спиновых операторов $R(S)$ образует операторную алгебру (см., например [13]), т.е. обладает свойствами векторного пространства, в котором определена операция умножения векторов. В пространстве $R(S)$ можно определить операцию скалярного умножения операторов посредством соотношения:

$$< \hat{a} \,|\, \hat{b} >= Spur_s(\hat{a} * \hat{b}) \tag{1}$$

где $|\,\hat{b}>$ - обозначает спиновый оператор $\hat{b}$, рассматриваемый как вектор из $R(S)$, $<\hat{a}\,|$ - обозначает эрмитово-сопряженный оператор $\hat{a}$,

$Spur_s(\hat{f})$ - обозначает след по спиновым переменным от спинового оператора $\hat{f}$.

После введения операции $<\hat{a}\,|\,\hat{b}>$ пространство $R(S)$ становится нормированной операторной алгеброй и обладает, в частности эрмитова пространства. В физической литературе это обстоятельство (см., например [14]) фиксируется терминами "пространство Лиувилля" и "формализм Лиувилля".

Выберем в пространстве ортогональный базис $\hat{a}_0$, $\hat{a}_1$,... . Тогда любой спиновый оператор $\hat{b}$ можно представить в виде:

$$\hat{b} = \sum_n x_n \hat{a}_n, \tag{2}$$

где $$x_n = \frac{< \hat{a}_n \,|\, \hat{b} >}{< \hat{a}_n \,|\, \hat{a}_n >} = \frac{Spur_s(\hat{a}_n{}^* \hat{b})}{Spur_s(\hat{a}_n{}^* \hat{a}_n)}, \tag{2а}$$

и $$< \hat{a}_n \,|\, \hat{a}_k >= \delta_{nk} < \hat{a}_n \,|\, \hat{a}_n >. \tag{2в}$$

Числа x_n являются координатами оператора $\hat{b}$ в обсуждаемом базисе. В дальнейшем будем считать, что базисный вектор $|\,\hat{a}_0>$ равен единичному оператору, т.е.

$$\hat{a}_0 = I. \tag{3}$$

Из условия ортогональности (1.2в) следует, что базисные операторы $\hat{a}_1$, $\hat{a}_2$,... обладают нулевым шпуром

$$< I \,|\, \hat{a}_n >= Spur_s(\hat{a}_n) = 0. \tag{4}$$

Упражнение 1.

а) *Рассмотрите систему, состоящую из спина* I=1/2. *Убедитесь, что пространство Лиувилля в этом случае имеет размерность, равную* 4. *В качестве базисных векторов можно, например, выбрать операторы* $\hat{a}_0 = I$, $\hat{a}_1 = \hat{I}_x$ *- оператор проекции спина на ось х,*

$\hat{a}_2 = \hat{I}_y$ - *оператор проекции спина на ось y,* $\hat{a}_3 = \hat{I}_z$ - *оператор проекции на ось z. Убедитесь, что этот базис ортогональный. Вычислите длины этих базисных векторов.*
б) *Рассмотрите систему, состоящую из* N *одинаковых спинов величиной* I. *Убедитесь, что пространство Лиувилля имеет в этом случае размерность, равную* $\left(2I+1\right)^{2N}$. *Чему равна длина единичного оператора в этом случае? Ответ:(* $\sqrt{(2I+1)^{2N}}$ *).*

Оператор Гамильтона всей системы "спин+решетка" запишем стандартным образом:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} = \hat{H}_s + \hat{H}_l + \hat{V} \,, \tag{5}$$

где $\hat{H}_s$ - спиновый гамильтониан , описывающий спектр магнитного резонанса,

$\hat{H}_l$ - оператор Гамильтона решеточных степеней свободы,

$\hat{V}$ - оператор спин-решеточного взаимодействия.

Матрица плотности всей системы удовлетворяет уравнению фон Неймана:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}(t) = [\hat{H};\hat{\rho}(t)] \,. \tag{6}$$

Для упрощения дальнейших расчетов перепишем уравнение фон Неймана (6) в терминах оператора Лиувилля:

$$i\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}(t) = \hat{L}_H \hat{\rho}(t) \,, \tag{7}$$

где оператор Лиувилля определен соотношением:

$$\hat{L}_H \hat{f} \equiv \frac{1}{\hbar}[\hat{H};\hat{f}] \,. \tag{7a}$$

Оператор Лиувилля является линейным оператором, действующим на алгебре всех "обычных" операторов системы "спины+решетка". Иногда для подчеркивания этого обстоятельства такие операторы называют супероператорами (см. например [14]). Легко убедиться, используя соотношение (1) и определение (7а), что оператор $\hat{L}_H$ эрмитов.

Упражнение 2.

Строго говоря, скалярное произведение операторов было определено лишь для спиновых операторов. Оператор Гамильтона всей системы не является чисто спиновым оператором. Поэтому приведенное выше утверждение об эрмитовости оператора $\hat{L}_H$ *нуждается в уточнении. Читателю, для которого существенна упомянутая тонкость, имеющая преимущественно математический характер, предлагается выполнить это самостоятельно.*

Формальное решение уравнения (7) имеет вид:

$$\hat{\rho}(t) = \hat{S}(t)\hat{\rho}_0, \tag{8}$$

где

$\hat{S}(t) = \exp\{-i\hat{L}_H t\}$ - супероператор эволюции.

Супероператор эволюции удовлетворяет уравнению:

$$\frac{d}{dt}\hat{S}(t) = -i\hat{L}_H\hat{S}(t) \tag{9}$$

с начальным условием $\hat{S}(0) = \mathbf{I}$.

Рассмотрим n-ый базисный спиновый оператор $\hat{a}_n$. Зная состояние системы, матрицу плотности $\hat{\rho}(t)$, можно рассчитать среднее значение физической величины a_n в момент времени t:

$$< a_n(t) >= Spur(\hat{a}_n\hat{\rho}(t)), \tag{10}$$

где операция $Spur(...)$ берется по всем переменным системы, как спиновым, так и решеточным.

Продифференцируем обе части этого равенства:

$$\frac{d}{dt} < a_n(t) >= Spur(\hat{a}_n \frac{1}{i}\hat{L}_H\hat{\rho}(t)). \tag{11}$$

Заменяя оператор $\hat{L}_H$ в соотношении (11) на сопряженный, преобразуем его к виду:

$$\frac{d}{dt} < a_n(t) >= Spur((i\hat{L}_H\hat{a}_n)\hat{\rho}(t)). \tag{12}$$

Рассмотрим теперь промежуток времени Δt. Для супероператора эволюции $\hat{S}(t + \Delta t)$ имеет место очевидное соотношение:

$$\hat{S}(t + \Delta t) = \hat{S}(\Delta t)\hat{S}(t). \tag{13}$$

Далее, в соответствии с разложением основного гамильтониана (5), супероператор Лиувилля $\hat{L}_H$ можно записать в виде:

$$\hat{L}_H = \hat{L}_0 + \hat{L}_V = \hat{L}_S + \hat{L}_L + \hat{L}_V, \tag{14}$$

где $\hat{L}_S$, $\hat{L}_L$ и $\hat{L}_V$ суть вклады, индуцированные гамильтонианами $\hat{H}_S$, $\hat{H}_L$ и $\hat{V}$, соответственно.

Подставим разложение (14) в соотношение (12) и, пользуясь тем, что a_n - чисто спиновый оператор, следовательно $\hat{L}_L\hat{a}_n = 0$, преобразуем его к виду:

$$\frac{d}{dt} < a_n(t) >= Spur((i\hat{L}_S\hat{a}_n)\hat{\rho}(t)) + Spur((i\hat{L}_V\hat{a}_n)\hat{S}(t)\rho_0). \tag{15}$$

Первое слагаемое в соотношении (15) описывает свободную эволюцию спиновой подсистемы во внешнем постоянном поле, второе - процессы спиновой релаксации и перенормировку частот резонанса спин-решеточным взаимодействием.

Супероператор $\hat{L}_S$ действует только на спиновые переменные. Поэтому оператор $\hat{L}_S \hat{a}_n$ остается в спиновом подпространстве пространства Лиувилля всей системы. В соответствии с соотношениями (2) и (2а) осуществим разложение

$$\hat{L}_S \hat{a}_n = \sum_k \omega_{nk} \hat{a}_k \; , \tag{16}$$

где

$$\omega_{nk} = \frac{Spur_s(\hat{a}_k^* \hat{L}_S a_n)}{Spur_s(\hat{a}_k^* \hat{a}_k)} \tag{16а}$$

образуют частотную матрицу.

Воспользовавшись соотношением (16а) преобразуем выражение (15) к виду:

$$\frac{d}{dt} < a_n(t) >= \sum_k i\omega_{nk} < a_k(t) > + Spur((i\hat{L}_V \hat{a}_n)\hat{S}(t)\rho_0) \, . \tag{17}$$

Упражнение 3.

Рассмотрите спин I=1/2, *помещенный во внешнее магнитное поле параллельное оси z. Выберите базис в спиновом пространстве Лиувилля так, как предложено в упражнении 1. Вычислите матрицу частот, пользуясь соотношением (16а). Ответ:* $\omega_{12} = -\omega_{21} = i\omega_0$, *где* ω_0 *- частота резонанса, все остальные матричные элементы равны 0.*

Для получения кинетических уравнений из формулы (17) необходимо придать ей замкнутый вид, т.е. выразить второе, релаксационное, слагаемое как некоторую функцию наблюдаемых средних $< \hat{a}_n(t) >$. Перепишем для этого соотношение (17) для момента времени $t + \Delta t$:

$$\frac{d}{dt} < a_n(t+\Delta t) >= \sum_k i\omega_{nk} < a_n(t+\Delta t) > + \\ Spur\Big((i\hat{L}_V \hat{a}_n)\hat{\rho}(t+\Delta t)\Big). \tag{18}$$

Введем специальное обозначение для второго слагаемого в соотношении (18):

$$A_n(t+\Delta t) = Spur\Big((i\hat{L}_V \hat{a}_n)\hat{\rho}(t+\Delta t)\Big) = \\ Spur\Big((i\hat{L}_V \hat{a}_n)\hat{S}(\Delta t)\hat{\rho}(t)\Big). \tag{19}$$

При экспериментальном исследовании процессов спиновой релаксации, исследуемый образец вначале бывает приготовлен в равновесной состоянии с температурой Т.

Воспользуемся далее тождеством

$$\hat{S}(\Delta t)\hat{\rho}(t) \equiv \hat{S}\left((1-\beta)\Delta t\right)\hat{S}\left(\beta\Delta t\right)\hat{\rho}(t), \tag{20}$$

где $\beta \ll 1$ - некоторое положительное число.

Предположим, что теплоемкость решетки велика по сравнению с теплоемкостью спиновой системы и время релаксации решетки τ_L короче времени релаксации спиновой системы τ_S. Тогда можно выбрать такие и β, что имеют место неравенства

$$\tau_S >> \Delta t >> \beta\Delta t \geq \tau_L . \tag{21}$$

В течение времени $\beta\Delta t$ в силу соотношения (21) спиновая и решеточная подсистемы эволюционируют практически независимо, причем относительно решеточных степеней свободы устанавливается равновесное распределение Гиббса. Поскольку теплоемкость решетки больше теплоемкости спиновой системы, то зависимостью темепературы решетки от времени можно пренебречь. Поэтому соотношению (20) можно придать вид:

$$\hat{S}(\Delta t)\hat{\rho}(t) \cong \hat{S}\left((1-\beta)\Delta t\right)\hat{\rho}_S\left(t+\beta\Delta t\right)\hat{\rho}_L^{eq}, \tag{22}$$

где $\hat{\rho}_S(t)$ - "чисто спиновая" неравновесная матрица плотности,

$\hat{\rho}_L^{eq}$ - равновесная решеточная матрица плотности, описывающая распределение Гиббса по решеточным степеням свободы.

Вспоминая, что в соотношении (20) величина $\beta << 1$, преобразуем его с точностью до величин порядка β к виду:

$$\hat{\rho}(t+\Delta t) \cong \hat{S}(\Delta t)\hat{\rho}_S(t)\hat{\rho}_L^{eq} . \tag{23}$$

Заменяя в соотношении (19) супероператор $\hat{S}(\Delta t)$ на сопряженный, получим:

$$A_n(t+\Delta t) = Spur\left(\hat{\rho}_S(t)\hat{\rho}_L^{eq}(\hat{S}^*(\Delta t)i\hat{L}_V\hat{a}_n)\right). \tag{24}$$

Определим новый, спиновый, оператор $\hat{A}_n(t+\Delta t)$ соотношением

$$\hat{A}_n(t+\Delta t) = Spur_Q(\hat{\rho}_L^{eq}\hat{S}^*(\Delta t)(i\hat{L}_V\hat{a}_n)), \tag{25}$$

где операция $\mathrm{Spur_Q}$ проводится по решеточным степеням свободы.

Имеет место очевидная связь:

$$A_n(t+\Delta t) = Spur_s\left(\hat{\rho}_S(t)\hat{A}_n(t+\Delta t)\right). \tag{26}$$

Напомним, что операторы $\hat{a}_k$ образуют базис в алгебре спиновых операторов. Таким же свойством они будут обладать в представлении взаимодействия, представлении Дирака, в момент времени Δt, поскольку последнее является каноническим. Обозначим эти новые операторы через $\hat{\hat{a}}_k(\Delta t)$ и, во избежание недоразумений, поясним эти обозначения формулой:

$$\hat{\hat{a}}_k(\Delta t) = \hat{S}_0^*(\Delta t)\hat{a}_k \equiv \exp\left\{ i\frac{\hat{H}_0\Delta t}{\hbar} \right\} \hat{a}_k \exp\left\{ -i\frac{\hat{H}_0\Delta t}{\hbar} \right\} \tag{27}$$

где супероператор $\hat{S}_0^*(\Delta t)$ описывает переход в представление взаимодействия.

Отметим здесь же, что супероператор $\hat{S}_0(\Delta t)$, сопряженный к супероператору $\hat{S}_0^*(\Delta t)$, описывает эволюцию статистического оператора, индуцированную гамильтонианом $\hat{H}_0 = \hat{H}_S + \hat{H}_V$.

Оператор $\hat{A}_n(t+\Delta t)$ чисто спиновый по построению. Разложим его по базису $\hat{\hat{a}}_k(\Delta t)$:

$$\hat{A}_n(t+\Delta t) = \sum_k w_{nk}(\Delta t)\hat{\hat{a}}_k(\Delta t), \tag{28}$$

где $w_{nk}(\Delta t) = \dfrac{Spur_s\left(\hat{\hat{a}}_k^*(\Delta t)\hat{A}_n(t+\Delta t)\right)}{Spur_s\left(\hat{a}_k^*\hat{a}_k\right)}$. (29)

Подставим в соотношение (29) выражение (26). Затем, заменим оператор $\hat{S}^*(\Delta t)$ на сопряженный и, учитывая, что под действием супероператора $\hat{S}_0^*(\Delta t)$ равновесная матрица плотности решетки не изменяется, получим:

$$w_{nk}(\Delta t) = \frac{Spur\left((i\hat{L}_V\hat{a}_n)(\hat{S}(\Delta t)\hat{S}_0^*(\Delta t)\hat{a}_k^*\hat{\rho}_L^{eq})\right)}{Spur_s\left(\hat{a}_k^*\hat{a}_k\right)}. \tag{30}$$

Отметим, что в числителе формулы (30) операция ***Spur*** производится по всем, спиновым и решеточным, степеням свободы системы, в то время как в знаменателе операция $\boldsymbol{Spur_S}$ затрагивает только спиновые переменные.

Рассмотрим тождество:

$$\hat{S}(t_2 - t_1) = \hat{S}_0(t_2)\hat{\hat{S}}_V(t_2;t_1)\hat{S}_0^*(t_1), \tag{31}$$

где супероператор $\hat{\hat{S}}_V(t_2;t_1)$ описывает эволюцию матрицы плотности между моментами времени t_1 и t_2 в представлении взаимодействия.

Супероператор эволюции $\hat{\hat{S}}_V(t_2;t_1)$ задается хронологической экспонентой Дайсона:

$$\hat{\hat{S}}_V(t_2;t_1) = T\exp\left\{-i\int_{t_1}^{t_2}\hat{\hat{L}}_V(\tau)d\tau\right\}, \tag{32}$$

где оператор Лиувилля порожден оператором $\hat{\hat{V}}(\tau) = \hat{S}_0^*(\tau)\hat{V}$ спин решеточного взаимодействия в представлении Дирака.

Перепишем соотношение (1.31) для момента времени $t_2 = 0$ и $t_1 = -\Delta t$:

$$\hat{S}(\Delta t) = \hat{\hat{S}}_V(0;-\Delta t)\hat{S}_0(\Delta t)\,, \tag{33}$$

где использовано равенство $\hat{S}_0^*(-\Delta t) = \hat{S}_0(\Delta t)$.

Подставляя тождество (33) в формулу (30), получим:

$$w_{nk}(\Delta t) = \frac{Spur\left((i\hat{L}_V\hat{a}_n)(\hat{\hat{S}}_V(0;-\Delta t)\hat{a}_k^*\hat{\rho}_L^{eq})\right)}{Spur_s\left(\hat{a}_k^*\hat{a}_k\right)}. \tag{34}$$

Далее, пользуясь симметрией гамильтониана (5) относительно операции трансляции во времени, преобразуем соотношение (34) к виду:

$$w_{nk}(\Delta t) = \frac{Spur\left((i\hat{L}_V\hat{a}_n^*)(\hat{\hat{S}}_V(\Delta t;0)\hat{a}_k^*\hat{\rho}_L^{ea})\right)}{Spur_s\left(\hat{a}_k^*\hat{a}_k\right)}. \tag{35}$$

Супероператор $\hat{\hat{S}}_V(\Delta t;0)$ представим в виде:

$$\hat{\hat{S}}_V(\Delta t;0) = I + \int_0^{\Delta t} d\tau\frac{d}{d\tau}\hat{\hat{S}}_V(\tau;0) =$$

$$I + \int_0^{\Delta t} d\tau\frac{1}{i}\hat{\hat{L}}_V(\tau)\hat{\hat{S}}_V(\tau;0)\,. \tag{36}$$

Гамильтониан спин-решеточного взаимодействия всегда можно определить так, что

$$Spur_Q(\hat{V}\hat{\rho}_L^{eq}) = 0\,. \tag{37}$$

Замечание.

Если начальный гамильтониан спин-решеточного взаимодействия таков, что

$$\hat{V}_s \equiv Spur_Q(\hat{V}\hat{\rho}_L^{eq}) \neq 0\,,$$

то, как легко видеть по построению, оператор $\hat{V}_s$ - чисто спиновый оператор. Он описывает сдвиг спектра магнитного резонанса, вызванный усредненным по решеточным колебаниям спин-решеточным взаимодействием. Можно всегда считать его уже включенным в спиновый гамильтониан $\hat{H}_s$.

Подставим соотношение (36) в формулу (35) и, используя равенство (37), преобразуем ее к виду:

$$w_{nk}(\Delta t) = \frac{\int\limits_0^{\Delta t} Spur\left((\hat{L}_V \hat{a}_n^*)(\hat{\hat{L}}_V(\tau)\hat{\hat{S}}_V(\tau;0)\hat{a}_k^*\hat{\rho}_L^{ea}) \right) d\tau}{Spur_s\left(\hat{a}_k^*\hat{a}_k\right)}. \quad (38)$$

Супероператор $\hat{\hat{S}}_V(\tau;0)$, входящий в формулу (37), содержит осциллирующие с характерными частотами ω_0 спиновые переменные и некоторые функции решеточных степеней свободы, зависящие от времени. После вычисления операции ***Spur,*** из-зи наличия в соотношении (37) равновесной плотности матрицы плотности решетки $\hat{\rho}_L^{eq}$, возникают равновесные решеточные корреляционные функции. Изменение этих равновесных решеточных корреляционных функций происходит в течение характерного времени корреляции $\tau_0 \sim \tau_L$.

Предположим, что спиновая система удовлетворяет условию малых времен корреляций:

$$\tau_S >> \min\{\omega_0^{-1}, \tau_0\}, \quad (39)$$

где τ_S - типичное время спиновой релаксации.

Тогда интервал времени Δt можно выбрать удовлетворяющим условиям:

$$\tau_S >> \Delta t >> \min\{\omega_0^{-1}; \tau_0\}. \quad (40)$$

Если разложить супероператор $\hat{\hat{S}}_V(t)$, содержащийся в формуле (38), в ряд Тейлора по $\hat{\hat{L}}_V(t)$ и выполнить операцию интегрирования по времени, то возникнут слагаемые, практически не зависящие от Δt и слагаемые пропорциональные $(\Delta t)^n$, где $n \geq 1$.

Назовем сумму слагаемых первого типа регулярной частью выражения (38) и сумму остальных сингулярной частью.

Регулярная часть выражения (38) связана с затухающими решеточными корреляционными функциями, возникающими после выполнения операции ***Spur.*** По порядку величины она может быть оценена как τ_S^{-1}.

Сингулярная часть соответствует незатухающим решеточным корреляционным функциям, содержащимся в соотношении (38), начиная с членов порядка $\hat{V}^4$ и выше. В типичных случаях она может быть оценена как $\Delta t / \tau_S^2$. Если это так, то в соответствии с неравенством (40), сингулярная часть соотношения (38) мала по сравнению с регулярной, а выражению (38) можно придать вид:

$$w_{nk}(\Delta t) = \frac{\int_0^\infty Spur\left((\hat{L}_V \hat{a}_n^*)(\hat{\hat{L}}_V(\tau)\hat{\hat{S}}_V(\tau)\hat{a}_k^* \hat{\rho}_L^{ea}) \right)_{\mathrm{Re}\,g} d\tau}{Spur_s\left(\hat{a}_k^* \hat{a}_k\right)}, \qquad (41)$$

где значок ***Reg*** означает, что необходимо учитывать лишь регулярную часть интеграла.

Вклады от слагаемых порядка $\hat{V}^4$ в кинетические коэффициенты для случая спин-решеточной релаксации в твердых телах детально изучались в работах Аминова [15-17]. Оказалось, что приближение коротких времен корреляций эквивалентно отбрасыванию сингулярных слагаемых при расчете кинетических коэффициентов.

Естественным обобщением этого результата на общий случай будет включение в определение коротких времен корреляций существования таких временных интервалов Δt, что одновременно выполняются как условие (.40), так и возможность пренебрежения вкладами от сингулярных слагаемых. Аргументация же, предшествующая соотношению (41), должна рассматриваться, как чисто эвристическая, делающая наше определение приближения коротких времен корреляций разумным.

Фактически это определение является ограничением на гамильтониан спин-решеточного взаимодействия $\hat{V}$ и характер движений решетки. Если оно не выполняется, то как видно из соотношения (38), коэффициенты зависят от произвола выбора Δt. Следовательно кинетические уравнения не могут быть аппроксимированы системой линейных дифференциальных уравнений. В этом случае невозможно корректное определение кинетических коэффициентов, а уравнения приобретают интегро-дифференциальный характер. Вместо матрицы кинетических коэффициентов появляется матрица функций памяти (см. например [18,19]).

Вернемся к выводу кинетических уравнений. Используя формулы (19), (25), (26) и (35), преобразуем соотношение (18) к виду:

$$\frac{d}{dt} < a_n(t+\Delta t) >= \sum_k i\omega_{nk} < a_n(t+\Delta t) > +$$

$$\sum_k w_{nk} Spur_s((\hat{S}_0^*(\Delta t)\hat{a}_k)\hat{\rho}_S(t)). \qquad (42)$$

Далее, в силу выполнения неравенства (40), имеет место соотношение

$$\hat{S}_0(\Delta t)\hat{\rho}_S(t) \cong \hat{S}(\Delta t)\hat{\rho}_S(t) = \hat{\rho}_S(t+\Delta t)\,. \qquad (43)$$

Отметим, что приблизительное равенство выполняется с точностью до величин порядка $\tau_0 / \tau_s \ll 1$.

Наконец, в соотношении (42) заменим оператор $\hat{S}_0^*(\Delta t)$ на сопряженный, затем воспользуемся аппроксимацией (43) и, переобозначая величину $t+\Delta t$ на t**,** получим:

$$\frac{d}{dt} < a_n(t) >= \sum_k i\omega_{nk} < \tilde{a}_k(t) > + \sum_k w_{nk} < a_k(t) >. \qquad (44)$$

По-существу, мы уже получили кинетические уравнения для средних значений базисных операторов $< a_n(t) >$. Покажем, что равновесные значения $< a_n(t) >=< a_n >_{eq}$, являются стационарным решением уравнений (44).

Заметим, прежде всего, что равновесная матрица плотности всей системы не меняется под воздействием супероператора эволюции $\hat{\hat{S}}_V(t)$:

$$\hat{\hat{S}}_V(t)\hat{\rho}_{eq} \cong \hat{\hat{S}}_V(t)\hat{\rho}_S^{eq}\hat{\rho}_L^{eq} \cong \hat{\rho}_S^{eq}\hat{\rho}_L^{eq}\,, \qquad (45)$$

где $\hat{\rho}_S^{eq} = \dfrac{1}{Z_S}\exp\left\{-\beta \hat{H}_S\right\}$ - равновесная матрица плотности спиновой подсистемы.

Множество операторов $\hat{a}_0^*, \hat{a}_1^*, \hat{a}_2^*, ...$ как и множество $\hat{a}_0, \hat{a}_1, \hat{a}_2, ...$ образует базис в пространстве ***R(S).*** Спиновую равновесную матрицу плотности запишем в виде линейной комбинации:

$$\hat{\rho}_S^{eq} = \sum_k \frac{< \hat{a}_k >_{eq}}{Spur_s(\hat{a}_k^*\hat{a}_k)}\hat{a}_k^*\,. \qquad (46)$$

Дифференцируя обе части равенства (45) по времени, получим:

$$\hat{\hat{L}}_V(t)\hat{\hat{S}}_V(t)\hat{\rho}_S^{eq}\hat{\rho}_L^{eq} = 0\,. \qquad (47)$$

Вспомним теперь, что оператор $\hat{a}_0$ равен единичному опертору, т.е. $\hat{a}_0 = I$. Подставляя разложение (46) в соотношение (47) и собирая все слагаемые с $k \geq 1$ в правой части, получим:

$$\frac{\hat{\hat{L}}_V(t)\hat{\hat{S}}_V(t)\hat{\rho}_L^{eq}}{Spur_s(\hat{a}_0^*\hat{a}_0)} = -\sum_{k\geq 1}\frac{< \hat{a}_k >_{eq}}{Spur_s(\hat{a}_k^*\hat{a}_k)}\hat{\hat{L}}_V(t)\hat{\hat{S}}_V(t)\hat{a}_k^*\hat{\rho}_L^{eq}\,. \qquad (48)$$

В уравнениях (44) выделим из каждой, содержащей коэффициенты w_{nk}, суммы слагаемое с $\hat{a}_0$ и, воспользовавшись соотношением (36), преобразуем к виду:

$$\frac{d}{dt} < a_n(t) >= \sum_k i\omega_{nk} + \sum_{k\geq 1} w_{nk}(< a_n(t) > - < a_n >_{eq})\,. \qquad (49)$$

Далее, легко убедиться, что равновесные значения $<a_n(t)>=<a_n>_{eq}$ принадлежат ядру частотной матрицы ω_{nk}, т.е. $\sum_k \omega_{nk} <\hat{a}_k>_{eq} = 0$. Для этого необходимо воспользоваться соотношениями (16а), (46) и коммутативностью спинового гамильтониана $\hat{H}_S$ с равновесной матрицей плотности $\hat{\rho}_S^{eq}$. Отметим также, что $\omega_{0k} \equiv 0$, поскольку $\hat{a}_0 = I$.

С учетом этого перобразуем уравнение (49) к виду

$$\frac{d}{dt} <a_n(t)>= \sum_k (i\omega_{nk} + w_{nk})(<a_n(t)> - <a_n>_{eq}). \tag{50}$$

При $\boldsymbol{n=0}$ первое из уравнений (49) сводится к тождеству $\boldsymbol{0=0}$. При остальных $\boldsymbol{n}$ они описывают свободную релаксацию средних значений спиновых операторов $<a_n(t)>$. Очевидно, что равновесные значения $<a_n(t)>=<a_n>_{eq}$ образуют стационарное решение кинетических уравнений (49). Вопрос о единственности стационарного решения фактически сводится к вопросу о невырожденности полной матрицы кинетических коэффициентов $i\omega_{nk} + w_{nk}$, где $n, k \geq 1$. Проблема о существовании предельных значений физических величин $\lim_{t\to\infty} <a_n(t)>$ фактически связана со знаком собственных значений полной матрицы кинетических коэффициентов $i\omega_{nk} + w_{nk}$. Обозначим эти собственные значения через λ_n.

Таким образом, если оператор спин-решеточного взаимодействия таков, что $\mathrm{Re}(\lambda_n) < 0$, т.е. реальная часть всех собственных значений полной матрицы кинетических коэффициентов строго отрицательна, то предельное распределение в спиновой системе существует и совпадает с термодинамически равновесным. Совокупность этих условий фактически является некоторым общим требованием на гамильтониан спин-решеточного взаимодействия $\hat{V}$.

По аналогии с теорией классических динамических систем это свойство гамильтонианов $\hat{V}$ можно назвать свойством перемешиваемости. Таким образом, математически установление термодинамически равновесного состояния в спиновой системе оказывается следствием существования единичного оператора, т.е. тривиального интеграла движения и свойства перемешиваемости оператора спин-решеточного взаимодействия $\hat{V}$.

При $n \neq k$ кинетические коэффициенты w_{nk} в случае многочастичных механизмов спин-решеточной релаксации описывают кросс-релаксационные переходы типа спиновой диффузии, если $\hat{a}_n$ и $\hat{a}_k$ являются операторами, относящимися к различным спинам. Кинетические коэффициенты w_{nk}, определенные соотношением (41), вообще говоря комплексны. Поэтому мнимая часть собственных значений $\mathrm{Im}(\lambda_n)$ полной матрицы кинетических коэффициентов $i\omega_{nk} + w_{nk}$ отличается от собственных значений частотной матрицы $i\omega_{nk}$. Это отличие связано с так называемой динамической перенормировкой частот резонанса спин-решеточным взаимодействием.

Дальнейший расчет кинетических коэффициентов w_{nk} связан с применением теории возмущений для вычисления супероператора эволюции

$$\hat{\hat{S}}_V(t) = \hat{T}\exp\left\{-i\int_0^t \hat{\hat{L}}_V(t)dt\right\} =$$

$$1 - i\int_0^t \hat{\hat{L}}_V(t_1)dt_1 - \int_0^t dt_2 \hat{\hat{L}}_V(t_2)\int_0^{t_2} dt_1 \hat{\hat{L}}_V(t_1) + \dots . \qquad (51)$$

В нулевом приближении $\hat{\hat{S}}_V(t) = I$. Используя определение $\hat{\hat{L}}_V(t)$, соотношение (1.7а), то формулы (1.41) получим:

$$w_{nk} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\int_0^\infty dt Spur\left([\hat{V};\hat{a}_n^*][\hat{\hat{V}}(t);\hat{a}_k^*\hat{\rho}_L^{ea}]\right)}{Spur_s\left(\hat{a}_k^*\hat{a}_k\right)} . \qquad (52)$$

Это выражение учитывает вклады в кинетические коэффициенты, возникающие во втором порядке теории возмущений по оператору $\hat{V}$. В этом приближении не возникает обсуждавшихся выше сингулярных слагаемых в выражении (58), поэтому нет необходимости в процедуре регуляризации.

В случае спин-решеточной релаксации в твердых телах приближение (52) эквивалентно рассмотрению однофононных процессов первого порядка. Учет следующих, дающих ненулевой вклад в w_{nk}, слагаемых разложения (51) равносилен рассмотрению многофононных процессов высшего порядка (см. например [15-17]). Сингулярные слагаемые, возникающие при этом в выражении (38), связаны с так называемыми процессами типа резонансной флюоресценции фононов. Процессы порядка $\hat{V}^4$, как уже отмечалось, подробно анализировались в работе [15], в которой впервые было показано, что в приближении коротких времен корреляций сингулярные вклады пренебрежимо малы в выражениях типа (38) по сравнению с регулярной частью.

Физический смысл этого странного на первый взгляд результата достаточно прост. Дело в том, что регулярным слагаемым порядка $\hat{V}^4$ соответствуют многофононные процессы с участием виртуальных фононов. В то же время сингулярным слагаемым в выражении (1.38) соответствуют многофононные процессы с участием реальных "резонансных" фононов. Поэтому в системе кинетических уравнений (1.49) эти многофононные процессы оказываются учтенными в более низких порядках теории возмущений по оператору $\hat{V}$. Процессы типа резонансной флюоресценции оказываются в этом смысле приводимыми, в отличие от иных многофононных процессов, не дают вкладов в кинетические коэффициенты.

В случае ЯМР релаксации при температурах $kT >> H_S$ приближение коротких времен корреляций эквивалентно аппроксимации соотношением (1.52) общего выражения (1.41), являющегося математически компактной переформулировкой теории БВР.

3 Простейшие иллюстрации.

А. Релаксация изолированного спина $I = \dfrac{1}{2}$ в случайном магнитном поле.

Спиновые операторы $\hat{a}_0 = I, \hat{a}_1 = \hat{I}_x, \hat{a}_2 = \hat{I}_y, \hat{a}_3 = \hat{I}_z$ можно выбрать в качестве базисных. Гамильтониан спин-решеточного взаимодействия имеет следующий вид:

$$\hat{V} = -\gamma\hbar\vec{H}^*(\{\vec{r}_i\}) \bullet \vec{I} \tag{53}$$

где $\vec{H}^*(\{\vec{r}_i\})$ - эффективное магнитное поле, зависящее от взаимных расстояний частиц образующих решетку, γ - гиромагнитное отношение.

Спиновый гамильтониан запишем в виде:

$$\hat{H}_S = \hbar\omega_0\hat{I}^z, \tag{54}$$

где ω_0 - резонансная частота.

Как правило, энергия Зеемановского взаимодействия мала по сравнению с тепловой энергией, т.е. $kT > H_S$. В этом случае можно пренебречь некоммутативностью операторов $\hat{\rho}_L^{eq}$ и $\vec{H}^*(\{\vec{r}_i\})$ в формуле (52). Тогда, после элементарных вычислений получим:

$$w_{nk} = \gamma^2 \int_0^\infty dt \{ \left\langle \tilde{H}_k^*(t)\tilde{H}_n(0) \right\rangle_{eq} - \delta_{nk} \left\langle \tilde{\vec{H}}^*(t)\tilde{\vec{H}}(0) \right\rangle_{eq} \}, \tag{55}$$

где

$$\left.\begin{array}{l}\tilde{H}_x^*(t)=Cos\omega_0 tH_x^*(t)+Sin\omega_0 tH_y^*(t)\\ \tilde{H}_y^*(t)=-Sin\omega_0 tH_x^*(t)+Cos\omega_0 tH_y^*(t)\\ \tilde{H}_z^*(t)=H_z^*(t)\end{array}\right\}, \tag{56}$$

и скобка $<\ldots>_{eq}$ обозначает усреднение с решеточной равновесной матрицей плотности $\hat{\rho}_L^{eq}$.

Отметим, что зависимость от времени равновесных корреляционных функций компонент эффективного магнитного поля $\vec{H}^*(\{\vec{r}_i(t)\})\equiv\vec{H}^*(t)$ возникает из-за перехода в представление взаимодействия относительно решеточных степеней свободы.

Наиболее простой вид кинетические уравнения (1.50) имеют вид в изотропном случае, когда

$$<H_\alpha^*(t)H_\beta^*(0)>=\frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}<\vec{H}^*(t)\vec{H}^*(0)>_{eq}. \tag{57}$$

Слагаемые содержащие $Cos\omega_0 t$, связаны с релаксационными процессами, в то время как члены, содержащие $Sin\omega_0 t$, ответственны за динамический сдвиг частот резонанса. Кинетика спиновой релаксации описывается лишь двумя временами релаксации T_1 и T_2, для которых, используя соотношения (55) и (55а), получим:

$$\frac{1}{T_1}=-w_{33}=\frac{2}{3}\gamma^2\int_0^\infty dt\,Cos\omega_0 t\left\langle\vec{H}^*(t)\vec{H}^*(0)\right\rangle_{eq}, \tag{58}$$

$$\frac{1}{T_2}=-w_{11}=-w_{22}=$$

$$\frac{1}{3}\gamma^2\int_0^\infty dt\left\langle\vec{H}^*(t)\vec{H}^*(0)\right\rangle_{eq}+\frac{1}{2}\frac{1}{T_1}. \tag{59}$$

Упражнение.

а) *Рассмотрите случай экспоненциального затухания корреляционных функций случайного магнитного поля:*

$$<H_\alpha^*(t)H_\beta^*(0)>=\frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}<\vec{H}^{*2}>_{eq}\exp(-t/\tau_0),$$

где τ_0 *- время корреляции случайного магнитного поля.*

Получите явные выражения для времен T_1 *и* T_2.

Вычислите динамический сдвиг частоты резонанса. Убедитесь, что он порядка скорости спиновой релаксации.

б) *Если мы имеем дело с достаточно неоднородной средой, например жидкие кристаллы, мембраны или молекулы на поверхности пористой среды и т.п., то корреляционная* *матрица* $<H_{\alpha}^{*}(t)H_{\beta}^{*}(0)>_{eq}$ *может оказаться и нескалярной и неэрмитовой. Кинетика спиновой релаксации, следовательно, может оказаться более сложной. Насколько нам известно, эта ситуация в литературе не рассматривалась. Читатель может провести самостоятельные исследования.*

B. Релаксация пары спинов, связанных магнитным диполь-дипольным взаимодействием.

Рассмотрим два одинаковых спина $I=\frac{1}{2}$. Спиновый гамильтониан в данном случае имеет вид:

$$\hat{H}_S=\hbar\omega_0(\hat{I}_1^z+\hat{I}_2^z)\,. \qquad (60)$$

Гамильтониан спин-решеточного взаимодействия $\hat{V}$ в данном случае является гамильтонианом магнитного диполь-дипольного взаимодействия спинов:

$$\hat{H}_{dd}\equiv\hat{V}=\frac{\gamma^2\hbar^2}{r_{12}^3}\left(\vec{I}_1\vec{I}_2-3\frac{(\vec{r}_{12}\vec{I}_1)(\vec{r}_{12}\vec{I}_2)}{r_{12}^3}\right), \qquad (61)$$

где $\vec{r}_{12}$ - радиус-вектор, соединяющий спины.

Пространство Лиувилля ***R(S)*** для спиновых степеней свободы имеет размерность ***d=16.*** В произвольно выбранном базисе $\hat{a}_0,\hat{a}_1,...\hat{a}_{16}$ матрица кинетиечеких коэффициентов w_{nk} может оказаться громоздкой матрицей 15x15.

Однако симметрия гамильтониана $\hat{H}_{dd}$ естественным образом порождает разложение пространства Лиувилля ***R(S)*** в прямую сумму инвариантных подпространств:

$$R(S)=D_s^{(0)}+D_s^{(1)}+2D_a^{(1)}+D_s^{(2)}, \qquad (62)$$

где верхний индекс означает ранг неприводимого представления относительно группы вращений, а нижние индексы s и a обозначают симметричное и антисимметричное представление группы перестановок спинов соответственно.

Слагаемому $D_s^{(0)}$ соответствует подпространство, порождаемое единичным спиновым оператором. Как уже отмечалось кинетическое уравнение для единичного оператора $\hat{a}_0$ сводится к тождеству 0=0.

Слагаемому $D_s^{(1)}$ соответствует подпространство, натянутое на операторы $\hat{a}_1 = \hat{I}^+ = \hat{I}^x + i\hat{I}^y, \hat{a}_2 = \hat{I}^- = \hat{I}^x - i\hat{I}^y, \hat{a}_3 = \hat{I}^z$, где $\hat{I}^\alpha = \hat{I}_1^\alpha + \hat{I}_2^\alpha$ и $\alpha = x, y, z$. Очевидно, что $\hat{a}_1^* = \hat{a}_2, \hat{a}_2^* = \hat{a}_1$.

При изотропном равновесном распределении решеточных переменных недиагональные кинетические коэффициенты $w_{nk} \equiv 0$ и кинетика спиновой релаксации, как и в предыдущем случае, описывается двумя временами релаксации T_1 и T_2.

После громоздких расчетов в соответствии с формулой (1.52) получим следующие хорошо известные результаты:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2}\gamma^4\hbar^2 I(I+1)\int_{-\infty}^{\infty} dt\left\{e^{i\omega_0 t}L_{12}^{z+}(t) + L_{12}^{++}(t)e^{2i\omega_0 t}\right\} \text{ и} \tag{63}$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{8}\gamma^4\hbar^2 I(I+1)\int_{-\infty}^{\infty} dt\left\{L_{12}^{zz}(t) + 10L_{12}^{z+}(t)e^{i\omega_0 t} + L_{12}^{++}(t)e^{2i\omega_0 t}\right\}, \tag{64}$$

где решеточные функции определяются соотношениями:

$$\begin{gathered}
L_{12}^{zz}(t) = \left\langle \frac{1-3Cos^2\theta_{12}(t)}{r_{12}^3(t)}\frac{1-3Cos^2\theta_{12}(0)}{r_{12}^3(0)} \right\rangle_{eq} \\
L_{12}^{z+}(t) = \left\langle \begin{matrix} \dfrac{Sin\theta_{12}(t)Cos\theta_{12}(t)\exp\{i\varphi_{12}(t)\}}{r_{12}^3(t)} \times \\ \dfrac{Sin\theta_{12}(0)Cos\theta_{12}(0)\exp\{-i\varphi_{12}(0)\}}{r_{12}^3(0)} \end{matrix} \right\rangle_{eq} \\
L_{12}^{++}(t) = \left\langle \frac{Sin^2\theta_{12}(t)\exp\{2i\varphi_{12}(t)\}}{r_{12}^3(t)}\frac{Sin^2\theta_{12}(0)\exp\{-2i\varphi_{12}(0)\}}{r_{12}^3(0)} \right\rangle_{eq}
\end{gathered} \tag{65}$$

суть диполь-дипольные корреляционные функции и $\theta_{12}(t)$ и $\varphi_{12}(t)$ - полярные углы вектора $\vec{r}_{12}$.

Одно из подпространств $D_a^{(1)}$ в разложении (61) натянуто на разности спиновых операторов $\vec{I}_1 - \vec{I}_2$. Связанные с этим подпространством кинетические уравнения описывают выравнивание магнитных моментов и перенос спиновых поляризаций между спинами.

Другое подпространство $D_a^{(1)}$ является линейной оболочкой, натянутой на спиновые операторы порождаемые векторным произведением $\vec{I}_1 \times \vec{I}_2$. Наконец, подпространство $D_s^{(2)}$ образуется из билинейных комбинаций спиновых операторов, образующих компоненты тензора второго ранга. Соответствующие им кинетические уравнения можно легко написать, используя формулы (50) и (52).

Упражнение. Выведите соотношения (63-65).

C. Управляющее уравнение (master equation) Паули.

Обозначим через n все квантовые числа спиновой системы, а через $|n\rangle$ собственные вектора спинового гамильтониана:

$$H_s |n\rangle = E_n |n\rangle \ . \tag{66}$$

Пусть $\hat{P}_n = |n\rangle\langle n|$ являются проекторами на эти состояния. Легко проверить, что линейная оболочка, натянутая на проектора $\hat{P}_n = |n\rangle\langle n|$ является подалгеброй пространства Лиувилля спиновой системы. Проектора $\hat{P}_n$ образуют линейный базис в этой подалгебре. Величину $p_n(t) \equiv Spur(\hat{P}_n \hat{\rho}(t))$ можно рассматривать как заселенность спинового состояния n в момент времени t. Кинетические уравнения (50) для данного случая имеют вид:

$$\frac{d}{dt} p_n(t) = \sum_k w_{nk} (p_n(t) - p_{eq}) , \tag{67}$$

где $p_{eq} = Spur(\hat{P}_n \hat{\rho}_{eq})$ - равновесная заселенность n-го спинового уровня.

Прямыми вычислениями можно убедиться, что частотная матрица для данного случая тождественно равно нулю, а кинетические коэффициенты во втором порядке теории возмущений по оператору спин-решеточного взаимодействия $\hat{V}$ имеют следующую структуру.

Если $n \neq k$, то

$$w_{nk} = \sum_{\alpha,\beta} \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \langle n, \beta | \hat{V} | k, \alpha \rangle \right|^2 \delta(E_n + E_\beta - E_k - E_\alpha) \frac{1}{Z_L} \exp\left\{ -\frac{E_\alpha}{k_B T} \right\} , \tag{68}$$

где α, β обозначают квантовые числа решетки,

$Z_L = \sum_\alpha \exp\left\{ -\frac{E_\alpha}{k_B T} \right\}$ - решеточная статистическая сумма.

Для $n = k$

$$w_{nn} = -\sum_k w_{kn} \ . \tag{69}$$

Уравнения (67) носят название управляющих уравнений Паули. Соотношение (68) описывает квантовый переход спиновой системы из состояния k в состояние n, вызванный оператором спин-решеточного взаимодействия. Уравнение (69) является соотношением баланса.

Упражнение. Выведите соотношения (68) и (69).

Литература

1. Wangsness R.K., Bloch F. The dynamic theory of nuclear induction. Phys.Rev., 1953, **89**, 728-739.
2. Bloch F. Dynamic theory of nuclear induction. Phys.Rev., 1956, **102,** №1, 104-135.
3. Bloch F. Generalized theory of relaxation. Phys.Rev., 1957, **105,** 1204.
4. Redfield A.J. On the theory of relaxation processes, IBM Journal,1957,**1**,№1, 19-31.
5. Абрагам А. Ядерный магнетизм.М: ИЛ, 1963.
6. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М: Мир. 1981.
7. Александров И.В. Теория магнитной релаксации. М.: Наука. 1975.
8. Альтшулер С.А., Козырев Б.М. ЭПР соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука. 1972.
9. Салихов К.М., Семенов А.Г., Цветков Ю.Д. Электронное спиновое эхо и его приложения. М.: Наука.1972.
10. Слоним И.Я., Любимов А.Н. ЯМР в полимерах. М.: Химия. 1976.
11. Александров И.В. Теория ядерного магнитного резонанса. М.:Наука.1964.
12. Хазанович Т.Н. Неравновесная термодинамика и релаксационные явления в полимерах. В кн.:Релаксационные явления в полимерах. Л. 1972. с. 198-228.
13. Брателли У., Робинсон Д. Операторные алгебры и квантовая статистическая механика. М.:1988.
14. Абрагам А., Гольдман М. Ядерный магнетизм: порядок и беспорядок. том 1. М.:Мир. 1984.
15. Aminov L.K. On the kinetic of systems with discrete energy levels. Phys. Stat.Sol.(b).,1972, **50** ,№1, 405-412.
16. Аминов Л.К. //ЖЭТФ, 1974, **67**, № 3, 405.
17. Аминов Л.К. Парамагнитная релаксация и вопросы теории квантовых процессов. в сборнике "Проблемы магнитного резонанса. Памяти Е.К.Завойского." М.:Наука. 1978, стр.132.
18. Форстер Д. Гидродинамические флуктуации, нарушенная симметрия и корреляционные функции. М.:Атомиздат 1980.
19. Фаткуллин Н.Ф. Метод проекционных операторов Цванцига – Мори: Обобщенное уравнение Ланжевена. (Учебное пособие). Казань. КГУ. 1999.