

**КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ**

Н.Ф.ФАТКУЛЛИН, Р.В. АРХИПОВ

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА.

(Учебное пособие, конспект лекций. Лекции 1-8)

КАЗАНЬ 2015

Данное пособие является кратким конспектом лекций читавшихся Н.Ф. Фаткуллиным для студентов четвертого курса физфака КГУ специализирующихся на кафедрах химической физики и молекулярной физики. Конспекты составлены Р.В. Архиповым и отредактированы Н.Ф. Фаткуллиным. В курс лекций включен минимальный теоретический материал необходимый, по мнению авторов, для дальнейшей профессиональной работы в различных областях магнитного резонанса и понимания специализированной литературы.

Лекция №1

Алгебра спиновых операторов и некоторые другие необходимые сведения.

В этой лекции излагаются минимальные необходимые сведения, связанные со спиновыми операторами. Предполагается знакомство с основными свойствами операторов углового момента количества движения в объеме стандартного курса “Квантовой механики” для студентов физических факультетов. Например, в объеме главы VI учебника по квантовой механике А.С. Давыдова.

Спиновые операторы $\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z$ проекций спина на оси \hat{I}_z обладают такими же коммутационными соотношениями, что и операторы орбитального момента количества движения:

$$[\hat{I}_x, \hat{I}_y] = i\hat{I}_z; \quad [\hat{I}_y, \hat{I}_z] = i\hat{I}_x; \quad [\hat{I}_z, \hat{I}_x] = i\hat{I}_y \quad (1.1)$$

Все эти операторы самосопряженные. Каждый из этих операторов обладает $2I+1$ собственными векторами и собственными значениями $I, I-1, I-2, \dots, -I+2, -I+1, -I$. По историческим причинам принято направление внешнего постоянного поля обозначать через ось z . Собственные значения и собственные вектора оператора \hat{I}_z обозначаются следующим образом:

$$\hat{I}_z |I, m\rangle = m |I, m\rangle, \quad (1.2)$$

где I – значение спина, $m = I, I-1, I-2, \dots, -I+2, -I+1, -I$ проекция спина на ось z .

Число $2I+1$ является размерностью спинового пространства. Оно должно быть целым. Отсюда величина спина может быть целым или полуцелым $I = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$

Частицы с целым спином называются бозонами, частицы с полуцелым спином называют фермионами.

Важную роль при выполнении вычислений со спиновыми операторами играют операторы повышения и понижения проекций спина на ось z :

$$\hat{I}^{\pm} = \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y. \quad (1.3)$$

Эти операторы уже не являются самосопряженными, они взаимно сопряжены: $(\hat{I}^+)^{\dagger} = \hat{I}^-$.

Упражнение 1.1.

Вычислить следующие коммутационные соотношения пользуясь соотношениями (1.1):

$$[\hat{I}_z, \hat{I}^+] = \hat{I}^+. \quad (1.4)$$

$$\begin{aligned} [\hat{I}_z, \hat{I}^+] &= [\hat{I}_z, \hat{I}_x + i\hat{I}_y] = [\hat{I}_z, \hat{I}_x] + i[\hat{I}_z, \hat{I}_y] = i\hat{I}_y + i(-i\hat{I}_x) = i\hat{I}_y + \hat{I}_x = \hat{I}^+ \\ [\hat{I}_z, \hat{I}^-] &= -\hat{I}^-. \end{aligned} \quad (1.5)$$

$$[\hat{I}_z, \hat{I}^-] = [\hat{I}_z, \hat{I}_x - i\hat{I}_y] = [\hat{I}_z, \hat{I}_x] - i[\hat{I}_z, \hat{I}_y] = i\hat{I}_y - i(-i\hat{I}_x) = -\hat{I}_x + i\hat{I}_y = -\hat{I}^-$$

Операторы повышения и понижения проекций спина действуют следующим образом на собственные волновые функции оператора \hat{I}_z :

$$\hat{I}^+ |I, m\rangle = \sqrt{I(I+1) - m(m+1)} |I, m+1\rangle, \quad (1.6)$$

$$\hat{I}^- |I, m\rangle = \sqrt{I(I+1) - m(m-1)} |I, m-1\rangle. \quad (1.7)$$

Аналитическую функцию $f(x)$ можно разложить в ряд Тейлора:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} f^{(n)}(0) x^n. \quad (1.8)$$

Линейные операторы можно умножать на числа, друг на друга и складывать друг с другом. Это позволяет определять значения аналитических функций $f(\hat{a})$ на линейных операторах \hat{a} посредством следующих рядов, в случаях, когда соответствующие ряды сходятся:

$$f(\hat{a}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} f^{(n)}(0) \hat{a}^n. \quad (1.9)$$

Рассмотрим следующий экспоненциальный оператор:

$$\exp(i\varphi \hat{I}_z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i\varphi)^n}{n!} \hat{I}_z^{(n)}. \quad (1.10)$$

С его помощью определим оператор $\hat{I}^+(\varphi)$ следующим образом:

$$\hat{I}^+(\varphi) = e^{+i\varphi \hat{I}_z} \hat{I}^+ e^{-i\varphi \hat{I}_z}. \quad (1.11)$$

Упражнение 1.2.

Вычислить в явном виде оператор $\hat{I}^+(\varphi)$.

Продифференцируем обе части по параметру φ

$$\frac{d\hat{I}^+(\varphi)}{d\varphi} = \frac{d}{d\varphi} \left(e^{+i\varphi \hat{I}_z} \hat{I}^+ e^{-i\varphi \hat{I}_z} \right) = i\hat{I}_z \left(e^{+i\varphi \hat{I}_z} \hat{I}^+ e^{-i\varphi \hat{I}_z} \right) - \left(e^{+i\varphi \hat{I}_z} \hat{I}^+ e^{-i\varphi \hat{I}_z} \right) i\hat{I}_z. \quad (1.12)$$

Оператор $i\hat{I}_z$ коммутирует с оператором $\exp(i\varphi \hat{I}_z)$. Поэтому

$$\begin{aligned} i\hat{I}_z \left(e^{+i\varphi \hat{I}_z} \hat{I}^+ e^{-i\varphi \hat{I}_z} \right) &= i \left(e^{+i\varphi \hat{I}_z} \hat{I}_z \hat{I}^+ e^{-i\varphi \hat{I}_z} \right) \\ \left(e^{+i\varphi \hat{I}_z} \hat{I}^+ e^{-i\varphi \hat{I}_z} \right) i\hat{I}_z &= i \left(e^{+i\varphi \hat{I}_z} \hat{I}^+ \hat{I}_z e^{-i\varphi \hat{I}_z} \right) \end{aligned} \quad (1.13)$$

С помощью соотношений (1.13) соотношение (1.12) преобразуем следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{I}^+(\varphi)}{d\varphi} &= i \left(e^{+i\varphi \hat{I}_z} \hat{I}_z \hat{I}^+ e^{-i\varphi \hat{I}_z} \right) - i \left(e^{+i\varphi \hat{I}_z} \hat{I}^+ e^{-i\varphi \hat{I}_z} \right) \hat{I}_z = i \left(e^{+i\varphi \hat{I}_z} \left(\hat{I}_z \hat{I}^+ - \hat{I}^+ \hat{I}_z \right) e^{-i\varphi \hat{I}_z} \right) \\ &= i \left(e^{+i\varphi \hat{I}_z} \hat{I}^+ e^{-i\varphi \hat{I}_z} \right) = i\hat{I}^+(\varphi) \end{aligned} \quad (1.14)$$

Интегрируя уравнение (1.14), с учетом начального условия $\hat{I}^+(0) = \hat{I}^+$ получим:

$$\hat{I}^+(\varphi) = e^{i\varphi} \hat{I}^+. \quad (1.15)$$

Аналогичным образом определим оператор

$$\hat{I}^-(\varphi) = e^{+i\varphi \hat{I}_z} \hat{I}^- e^{-i\varphi \hat{I}_z}. \quad (1.16)$$

Упражнение 1.3.

По аналогии с $\hat{I}^+(\varphi)$ вычислить оператор $\hat{I}^-(\varphi)$. Показать, что

$$\hat{I}^-(\varphi) = e^{-i\varphi} \hat{I}^-. \quad (1.17)$$

Определим операторы $\hat{I}_x(\varphi)$, $\hat{I}_y(\varphi)$ и $\hat{I}_z(\varphi)$ посредством следующих

$$\begin{aligned} \hat{I}_x(\varphi) &= e^{+i\varphi\hat{I}_z} \hat{I}_x e^{-i\varphi\hat{I}_z} \\ \text{соотношений: } \hat{I}_y(\varphi) &= e^{+i\varphi\hat{I}_z} \hat{I}_y e^{-i\varphi\hat{I}_z} . \\ \hat{I}_z(\varphi) &= e^{+i\varphi\hat{I}_z} \hat{I}_z e^{-i\varphi\hat{I}_z} \end{aligned} \quad (1.18)$$

Упражнение 1.4.

Вычислить операторы $\hat{I}_x(\varphi)$, $\hat{I}_y(\varphi)$ и $\hat{I}_z(\varphi)$ в явном виде пользуясь формулами и (1.15), (1.17 и следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} \hat{I}^+ &= \hat{I}_x + i\hat{I}_y & \hat{I}_x &= \frac{1}{2}(\hat{I}^+ + \hat{I}^-) \\ & \Leftrightarrow & & \\ \hat{I}^- &= \hat{I}_x - i\hat{I}_y & \hat{I}_y &= \frac{1}{2i}(\hat{I}^+ - \hat{I}^-) \end{aligned} \quad (1.19)$$

Показать, что

$$\begin{aligned} \hat{I}_x(\varphi) &= \cos \varphi \hat{I}_x - \sin \varphi \hat{I}_y \\ \hat{I}_y(\varphi) &= \sin \varphi \hat{I}_x + \cos \varphi \hat{I}_y . \\ \hat{I}_z(\varphi) &= \hat{I}_z \end{aligned} \quad (1.20)$$

Из соотношений (1.20) видно, что операторы $\hat{I}_x(\varphi)$, $\hat{I}_y(\varphi)$ и $\hat{I}_z(\varphi)$ выражаются через операторы \hat{I}_x , \hat{I}_y и \hat{I}_z как компоненты вектора при повороте системы координат на угол φ вокруг оси z . По этой причине унитарный оператор $\exp(i\varphi\hat{I}_z)$ интерпретируется как оператор преобразования спиновых переменных при повороте лабораторной системы координат на угол φ вокруг оси z . Оператор \hat{I}_z интерпретируется как генератор бесконечно малых поворотов вокруг оси z . Аналогичным образом интерпретируются операторы \hat{I}_x и \hat{I}_y .

Операция шпур (след, spur, trace).

Рассмотрим произвольный ортонормированный базис в пространстве состояний квантовой системы $|\psi_0\rangle, |\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots$

$$\langle \psi_n | \psi_k \rangle = \delta_{nk} . \quad (1.21)$$

Произвольный линейный оператор \hat{a} задается в этом базисе матрицей с матричными элементами $\hat{a}_{nk} = \langle \psi_n | \hat{a} | \psi_k \rangle$. Шпуром оператора \hat{a} называется сумма диагональных матричных элементов (если сумма существует):

$$Sp(\hat{a}) \equiv Tr(\hat{a}) = \sum_n \langle \psi_n | \hat{a} | \psi_n \rangle . \quad (1.22)$$

Название шпур с обозначением $Sp(\dots) = Spur(\dots)$ имеет источником немецкий язык, а трасе с обозначением $Tr(\dots) = Trace(\dots)$ имеет источником английский язык. Оба названия на русский язык переводятся словом "след". В литературе можно найти оба варианта обозначений.

Матричные элементы оператора $\hat{a}_{nk} = \langle \psi_n | \hat{a} | \psi_k \rangle$, вообще говоря, зависят от выбора базиса. Шпур оператора, между тем, инвариантен, т.е. не зависит, от выбора базиса. Действительно, рассмотрим шпур оператора, сосчитанный в базисе $|\psi_0\rangle, |\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots$

$$Sp_\psi(\hat{a}) = \sum_n \langle \psi_n | \hat{a} | \psi_n \rangle . \quad (1.23)$$

Выберем любой другой ортонормированный базис $|\varphi_0\rangle, |\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle, \dots$

Базисные вектора первого базиса можно разложить по базисным векторам второго базиса:

$$|\psi_n\rangle = \sum_k \langle \varphi_k | \psi_n \rangle |\varphi_k\rangle. \quad (1.24)$$

Подставив это разложение в соотношение (1.23) получим:

$$\begin{aligned} Sp_\psi(\hat{a}) &= \sum_n \langle \psi_n | \hat{a} | \psi_n \rangle = \\ &= \sum_{n,k,l} \langle \varphi_k | \langle \psi_n | \varphi_k \rangle \hat{a} \langle \varphi_l | \psi_n \rangle | \varphi_l \rangle = \sum_{n,k,l} \langle \varphi_l | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \varphi_k \rangle \langle \varphi_k | \hat{a} | \varphi_l \rangle \end{aligned} \quad (1.25)$$

Далее, вследствие полноты волновых функций $|\psi_0\rangle, |\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots$

$$\sum_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| = I \quad (1.26)$$

и ортонормированности базиса $|\varphi_0\rangle, |\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle, \dots$

$$\langle \varphi_n | \varphi_k \rangle = \delta_{nk}. \quad (1.27)$$

Подставляя оба последних соотношения в правую часть нижней строчки (1.25), получим равенство шпуров в обоих базисах:

$$\begin{aligned} Sp_\psi(\hat{a}) &= \sum_n \langle \psi_n | \hat{a} | \psi_n \rangle = \\ &= \langle \varphi_n | \hat{a} | \varphi_n \rangle = Sp_\varphi(\hat{a}) \end{aligned} \quad (1.28)$$

Упражнение 1.5.

А). Доказать, пользуясь соотношением (1.26), следующее свойство операции шпур:

$$Sp(\hat{a} \cdot \hat{b}) = Sp(\hat{b} \cdot \hat{a}). \quad (1.29)$$

Обратим внимание, вообще говоря, два произвольных оператора некоммумутативны, т.е. $\hat{a} \cdot \hat{b} \neq \hat{b} \cdot \hat{a}$, однако в соответствии с равенством (1.29) под знаком шпур коммутируют два любых оператора.

Б). Пользуясь соотношением (1.29) доказать следующее свойство:

$$Sp(\hat{a} [\hat{b}; \hat{c}]) = Sp([\hat{a}; \hat{b}] \hat{c}), \quad (1.30)$$

где скобка $[\hat{a}; \hat{b}] \equiv \hat{a}\hat{b} - \hat{b}\hat{a}$ обозначает коммутатор двух операторов.

Лекция №2.

Оператор проектирования, статистические операторы.

Уравнение Лиувилля – фон Неймана.

В этой лекции излагаются основные положения квантовой статистической физики, необходимые для изложения квантовой теории магнитного резонанса.

Любая физическая теория содержит три группы аксиом.

Аксиомы **первой группы** отвечают на вопрос: “Каким математическим объектом описывается состояние физической системы?”

Аксиомы **второй группы** отвечают на вопрос: “Какими математическими объектами описываются физические величины и при заданном состоянии системы как их можно вычислить?”.

Аксиомы **третьей группы** отвечают на вопрос: “Каким уравнениям движения подчиняются состояния системы? Как состояния меняются со временем?”

В обычной формулировке квантовой механики, излагаемой в любом стандартном учебнике, **состояния системы** в любой момент времени t , определяется нормированными волновыми функциями $|\Psi(t)\rangle = \Psi(q;t)$, являющимися единичными векторами гильбертова пространства, где буквой q для краткости обозначена совокупность обобщенных координат системы. Отметим, что аргументами волновой функции являются обобщенные координаты, зависимость ее от времени t является параметрической. Последнее означает, что нормированная волновая функция всегда удовлетворяет условию:

$$\langle \psi^*(t) | \psi(t) \rangle = \int \psi^*(q;t) \psi(q;t) dq = 1. \quad (2.1)$$

В дальнейшем параметрическая зависимость волновой функции от времени предполагается и, для краткости, будет опускаться. Само значение волновой функции $\Psi(q)$ при фиксированных значениях q имеет смысл амплитуды вероятности системе иметь обобщенные координаты, определяемые совокупностью q . Последнее означает, что квадрат модуля волновой функции $\psi^*(q)\psi(q) = |\psi(q)|^2$ равняется плотности вероятности системе иметь обобщенные координаты, равные q . Если рассмотреть два разных состояния системы, задаваемые векторами $|\psi\rangle$ и $|\varphi\rangle$, то скалярное произведение $\langle \varphi | \psi \rangle = \int \varphi^*(q)\psi(q) dq$ определяет амплитуду вероятности спонтанного перехода из состояния $|\psi\rangle$ в состояние $|\varphi\rangle$ или, что тоже самое, амплитуду вероятности того, что состояние $|\varphi\rangle$ содержится в состоянии $|\psi\rangle$.

Любой **физической величине** соответствует некоторый самосопряженный оператор \hat{f} , построение которого определяется правилами квантования.. Если система находится в состоянии $|\psi\rangle$, то среднее значение измерения физической величины \hat{f} задается диагональным матричным элементом:

$$\bar{f} = \langle \psi | \hat{f} | \psi \rangle. \quad (2.3)$$

Среди физических величин особую роль играет гамильтониан, функция Гамильтона, \hat{H} , задающая **уравнение движения**, называемое так же нестационарным уравнением Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle. \quad (2.4)$$

Мы видим, что в указанной формулировке участвуют два вида объектов: вектора пространства состояний и операторы. Квантовую механику можно переформулировать, что бы **состояния** физической системы тоже описывались операторами.

Каждому нормированному вектору состояния $|\psi\rangle$ можно поставить в соответствие оператор проектирования \hat{P}_ψ на этот вектор, определяемый следующим образом:

$$\hat{P}_\psi = |\psi\rangle\langle\psi|. \quad (2.5)$$

Этот оператор проектирования действует на любой иной вектор пространства состояний $|\varphi\rangle$ следующими образом:

$$\hat{P}_\psi |\varphi\rangle = |\psi\rangle\langle\psi|\varphi\rangle = \langle\psi|\varphi\rangle |\psi\rangle. \quad (2.6)$$

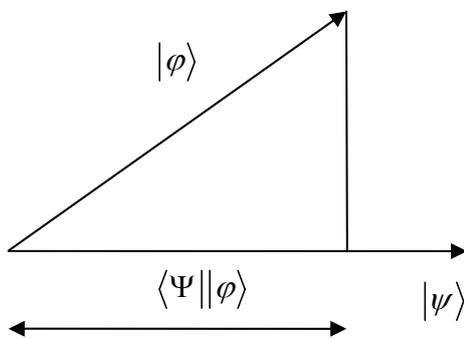


Рисунок 1. Схематическое изображение действия оператора проектирования

$$\hat{P}_\psi |\varphi\rangle = |\psi\rangle\langle\psi|\varphi\rangle = \langle\psi|\varphi\rangle |\psi\rangle$$

Основные свойства операторов проектирования:

$$1 \hat{P}_\psi^2 = \hat{P}_\psi \quad (2.7)$$

В математике это свойство носит название свойством идемпотентности. Доказательство его достаточно просто. Действительно:

$$\hat{P}_\psi^2 = \hat{P}_\psi \cdot \hat{P}_\psi = |\psi\rangle\langle\psi|\psi\rangle\langle\psi| = |\psi\rangle\langle\psi| = \hat{P}_\psi, \text{ поскольку } \langle\psi|\psi\rangle = 1$$

$$2. Sp(\hat{P}_\psi) = 1. \quad (2.8)$$

Для этого достаточно воспользоваться тем фактом, что шпур оператора не зависит от выбора базиса, см. Лекцию 1, и выбрать ортонормированный базис так, что бы один из векторов, например, первый совпадал с $|\psi\rangle$. Отметим аналогию этого соотношения с условием нормировки (2.1)..

3. Пусть имеются 2 состояния $|\psi\rangle$ и $|\varphi\rangle$. Им соответствуют операторы проектирования \hat{P}_ψ и \hat{P}_φ . Вычислим .

$$Sp(\hat{P}_\psi \hat{P}_\varphi) = |\langle \psi | \varphi \rangle|^2. \quad (2.9)$$

Упражнение 2.1. Доказать свойство (2.9).

Это свойство показывает, что вероятность спонтанного перехода квантовой системы из состояния $|\psi\rangle$ в $|\varphi\rangle$ и наоборот определяется соотношением (2.9).

Доказательство:

Пусть

$$|\psi\rangle = \sum_n a_n |\varphi_n\rangle$$

$$|\varphi\rangle = \sum_n b_n |\varphi_n\rangle$$

$$|\langle \psi | \varphi \rangle|^2 = \langle \psi | \varphi \rangle \langle \varphi | \psi \rangle = \sum_{n,k} a_n^* a_k b_k^* b_n$$

$$Spur(\hat{P}_\psi \hat{P}_\varphi) = Spur(|\psi\rangle \langle \psi | \varphi \rangle \langle \varphi |) = \langle \psi | \varphi \rangle Spur(|\psi\rangle \langle \varphi |) = \langle \psi | \varphi \rangle \sum_n \langle \varphi_n | \psi \rangle \langle \varphi | \varphi_n \rangle =$$

↓

оператор переброса ψ в φ

$$= \langle \psi | \varphi \rangle \sum_n \langle \varphi | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \psi \rangle = \langle \psi | \varphi \rangle \langle \varphi | \psi \rangle = |\langle \psi | \varphi \rangle|^2$$

Каждой волновой функции соответствует оператор проектирования $|\psi\rangle \rightarrow |P_\psi\rangle$.

Это позволяет описывать состояния системы операторами проектирования. Отметим, что при описании состояний системы волновыми функциями, последние всегда определены с точностью до фазового множителя $e^{i\alpha}$. При описании же состояний операторами проектирования указанная неоднозначность пропадает. Действительно:

Пусть $|\Psi'\rangle = e^{i\alpha} |\Psi\rangle$. Тогда

$$\hat{P}_{\Psi'} = e^{i\alpha} |\Psi\rangle \langle \Psi | e^{-i\alpha} = |\Psi\rangle \langle \Psi | = \hat{P}_\Psi. \quad (2.10)$$

Пусть система находится в состоянии, которое описывается проекционным оператором \hat{P}_ψ и на эксперименте измеряется физическая величина, которой соответствует самосопряженный оператор \hat{f} . Простейшим образом из этих операторов \hat{P}_ψ и \hat{f} образуется число путем взятия операции след от их произведения. Вычислим $Sp(\hat{P}_\psi \hat{f})$

Выберем ортонормированный базис: $|\Psi_0\rangle, |\Psi_1\rangle, \dots, |\Psi_n\rangle, \dots$ так, что $|\Psi_0\rangle = |\psi\rangle$

$$Sp(\hat{P}_\psi \hat{f}) = \langle \psi | \hat{P}_\psi \hat{f} | \psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle \langle \psi | \hat{f} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{f} | \psi \rangle \quad (2.11)$$

Мы видим, что эта величина соответствует среднему значению физической величины \hat{f} в состоянии $|\psi\rangle$:

$$\langle \hat{f} \rangle_\psi = \langle \psi | \hat{f} | \psi \rangle = Sp(\hat{P}_\psi \hat{f}). \quad (2.12)$$

Если состояния системы описывать проекционными операторами \hat{P}_ψ , то какому уравнению движения они будут удовлетворять?

Возникает вопрос: как меняется со временем \hat{P}_ψ ? Рассмотрим уравнение Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle. \quad (2.13)$$

Эрмитовое сопряжение к этому уравнению выглядит следующим образом:

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi | = \langle \psi | \hat{H}. \quad (2.14)$$

Формально продифференцируем выражение для проекционного оператора по времени и воспользуемся соотношениями (2.13) и (2.14):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} |\hat{P}_\psi\rangle &= \frac{\partial}{\partial t} (|\psi\rangle \langle \psi|) = \frac{\partial}{\partial t} (|\psi\rangle) \langle \psi| + |\psi\rangle \frac{\partial}{\partial t} (\langle \psi|) = \frac{1}{i\hbar} \hat{H} |\psi\rangle \langle \psi| - \frac{1}{i\hbar} |\psi\rangle \langle \psi| \hat{H} = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \hat{P}_\psi - \frac{1}{i\hbar} \hat{P}_\psi \hat{H} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H} \hat{P}_\psi] \end{aligned} \quad (2.15)$$

где $\hat{b} [\hat{a}; \hat{b}] \equiv \hat{a}\hat{b} - \hat{b}\hat{a}$ - коммутатор двух операторов \hat{a} и \hat{b} .

Полученное уравнение

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\hat{P}_\psi\rangle = [\hat{H} \hat{P}_\psi] \quad (2.16)$$

называемое уравнением фон Неймана, может рассматриваться как уравнение движения для состояний, описываемых проекционными операторами, называемых так же **чистыми** квантовыми состояниями.

Таким образом, если постулировать, что состояния системы описываются операторами проектирования (2.10), средние значения физических величин определяются

соотношением (2.12), а уравнением движения является уравнение фон Неймана (2.16) мы имеем переформулировку квантовой механики, математически эквивалентную стандартной, когда состояния квантовой системы описываются единичными векторами гильбертова пространства. Основным преимуществом этой новой формулировки является возможность достаточно простым образом обобщить ее на ситуации, когда чистые состояния определены сами с некоторыми вероятностями.

Для этого помимо чистых состояний, которым соответствуют некоторые волновые функции, можно ввести так называемые **смешанные** состояния. Рассмотрим некоторую полную, взаимно ортогональную систему векторов: $|\psi_0\rangle, |\psi_1\rangle, \dots, |\psi_n\rangle, \dots$. Ей соответствует полная система взаимно ортогональных проекторов $\hat{P}_0 = |\psi_0\rangle\langle\psi_0|, \hat{P}_1 = |\psi_1\rangle\langle\psi_1|, \dots, \hat{P}_n = |\psi_n\rangle\langle\psi_n|, \dots$. Допустим, мы хотим описать ситуацию, когда в соответствующих чистых состояниях квантовая система находится с вероятностями $w_0, w_1, \dots, w_n, \dots$, естественно, что

$$\sum_n w_n = 1, \quad (2.17)$$

где $w_n \geq 0$. (2.17a)

Такое состояние описывается с помощью следующего оператора, называемого статистическим оператором или матрицей плотности:

$$\hat{\rho} = \sum_n w_n \hat{P}_n. \quad (2.18)$$

Обратите внимание, если проектор \hat{P}_n рассматривать как случайную величину, то в соответствии с терминологией теории вероятностей статистический оператор $\hat{\rho}$ является средним значением \hat{P}_n . Прямым вычислением легко убедиться в следующем равенстве, называемом условием нормировки статистического оператора:

$$Sp(\hat{\rho}) = 1. \quad (2.19)$$

Если система находится в состоянии, описываемом статистическим оператором $\hat{\rho}$, то среднее значение физической величины, которой соответствует оператор \hat{f} , вычисляется по формуле:

$$\langle \hat{f} \rangle = Sp(\hat{f} \hat{\rho}). \quad (2.20)$$

Упражнение 2.2. Убедитесь, используя соотношение (2.12), что определение (2.20) согласовано с определением среднего значения случайной величины в теории вероятностей.

Упражнение 2.3. Рассмотрим произвольный статистический оператор $\hat{\rho}$ и оператор проектирования \hat{P}_ψ . Докажите, что величина

$$w_\psi = Sp(\hat{P}_\psi \hat{\rho}) \geq 0 \quad (2.21)$$

и может рассматриваться как вероятность содержания чистого состояния \hat{P}_ψ в смешанном состоянии $\hat{\rho}$.

Операторы, удовлетворяющие соотношению (2.21), при произвольном операторе проектирования \hat{P}_ψ , называются положительно определенными. Таким образом, из соотношений (2.19) и (2.21) следует, что статистическим оператором является любой положительно определенный оператор с единичным следом (шпуром, трейсом). Далее, если множество всех статистических операторов рассматривать как множество всевозможных квантовых состояний системы, а соотношение (2.10) рассматривать как правило, позволяющее вычислять средние значения физических величин при известных состояниях, остается определить уравнения движения. Простейший способ сделать это – постулировать уравнение (2.16) на любой статистический оператор:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = [\hat{H}; \hat{\rho}(t)]. \quad (2.22)$$

Это уравнение называется уравнением Лиувилля – фон Неймана.

Итак, мы получили замкнутую систему аксиом квантовой статистической физики:

Аксиома 1:

Состояния системы описываются статистическими операторами, т.е. положительно определенными операторами с единичным следом.

Аксиома 2:

При заданном состоянии среднее значение физической величины, которой соответствует самосопряженный оператор, построенный по правилам квантования, определяется соотношением (2.20).

Аксиома 3:

Уравнениям движения является уравнение Лиувилля – фон Неймана.

Отметим, что с математической точки зрения уравнение Лиувилля – фон Неймана ничуть не проще уравнения Шредингера. Если удастся найти точное решение одного из этих уравнений, то без труда находится и решение другого. Принципиальное преимущество квантовой статистической физики перед квантовой механикой, в которой

состояния системы описываются волновыми функциями в ином. В терминах статистического оператора без особого труда можно выразить равновесные термодинамические состояния, в терминах же волновых функций сколь ни будь простым способом это сделать нельзя, во всяком случае, автору не известно. Между тем, в пределах существующих точностей измерений известных физических величин, хорошо известно, что любая макроскопическая система при отсутствии внешних зависящих от времени воздействий, по истечении достаточно продолжительного времени приходит в состояние термодинамического равновесия.

Микроканонический ансамбль описывается статистическим оператором:

$$\hat{\rho}_{eq}^{mc} = \frac{1}{\Omega(E; \Delta E)} \sum_{E_n \in [E; E + \Delta E]} \hat{P}_n, \quad (2.23)$$

где $\Omega(E; \Delta E) = Sp \left(\sum_{E_n \in [E; E + \Delta E]} \hat{P}_n \right)$ - число микросостояний системы энергия которых заключена в интервале $E_n \in [E; E + \Delta E]$, ΔE - точность с которой задана энергия системы.

Канонический ансамбль описывается статистическим оператором:

$$\hat{\rho}_{eq}^G = \frac{1}{Z} \exp \{ -\beta \hat{H} \}, \quad (2.24)$$

где $Z = Sp \left(\exp \{ -\beta \hat{H} \} \right)$ - статистическая сумма, $\beta = 1/kT$ - обратная температура.

Большой канонический ансамбль:

$$\hat{\rho}_{eq}^{Gr} = \frac{1}{\Xi} \exp \{ -\beta (\hat{H} - \mu \hat{N}) \}, \quad (2.25)$$

где μ - химический потенциал, \hat{N} - оператор числа частиц.

Лекция №3. Магнитный момент. Магнетон Бора. g- фактор, гиромагнитное отношение. Динамика изолированного спина в постоянном магнитном поле.

Мерой скорости переноса массы в пространстве является импульс, мерой скорости переноса электрических зарядов в пространстве является электрический ток. Мерой кругового движения масс является момент количества движения или орбитальный момент количества движения, мерой кругового движения электрических зарядов является магнитный момент.

В классической электродинамике магнитным моментом системы движущихся зарядов называется следующая векторная величина:

$$\vec{\mu} = \frac{1}{2c} \int d^3\vec{r} [\vec{r} \times \vec{j}(\vec{r};t)], \quad (3.1)$$

где $\vec{j}(\vec{r};t)$ - плотность тока, созданная системой движущихся зарядов, в точке с радиус вектором \vec{r} в момент времени t , c - скорость света, интегрирование производится в тех областях пространства, где происходит движение зарядов, $d^3\vec{r} \equiv dx dy dz$.

Рассмотрим магнитный момент, создаваемый движением одиночного заряда e массы m . Плотность тока в этом случае может быть записана как

$$\vec{j}(\vec{r};t) = e\vec{v}\rho(\vec{r};t), \quad (3.2)$$

где \vec{v} - скорость заряда, $\rho(\vec{r};t)$ - плотность вероятности обнаружить заряд в точке с радиус вектором \vec{r} в момент времени t . Подставляя выражение (3.2) в соотношение (3.1), после умножения и деления на массу заряда, получим:

$$\vec{\mu} = \frac{1}{2c} \int d^3\vec{r} [\vec{r} \times \vec{j}(\vec{r};t)] = \frac{e}{2mc} \int d^3\vec{r} [\vec{r} \times m\vec{v}]\rho(\vec{r};t). \quad (3.3)$$

Величина

$$\hbar\vec{l} = \int d^3\vec{r} [\vec{r} \times m\vec{v}]\rho(\vec{r};t) \quad (3.4)$$

является орбитальным моментом количества рассматриваемой частицы (\vec{l} - орбитальный момент количества движения частицы, сосчитанный в единицах постоянной Планка \hbar). Подставляя соотношение (3.4) в выражение (3.3) получим:

$$\vec{\mu} = \mu_B \vec{l}, \quad (3.5)$$

где коэффициент

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} \quad (3.6)$$

называется электронным магнетоном Бора, если m - масса электрона.

В случаях, когда масса совпадает с массой протона

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2M_p c}, \quad (3.7)$$

обсуждаемая величина называется ядерным магнетоном Бора.

Полный механический момент системы \hat{J} в общем случае складывается из суммарного спинового момента \hat{S} и суммарного орбитального момента \hat{L} :

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}. \quad (3.8)$$

В общем случае связь между полным магнитным моментом системы $\hat{\mu}$ и механическим моментом \hat{J} осуществляется посредством тензора второго порядка $g_{\alpha\beta}$:

$$\hat{\mu}_\alpha = \mu_B g_{\alpha\beta} \hat{J}_\beta, \quad (3.9)$$

где по повторяющимся индексам предполагается суммирование, $\hat{\mu}_\alpha$ и \hat{J}_β суть α и β компоненты магнитного и механического моментов.

В случае электронных спинов, расположенных в конденсированной среде, значение g -тензора в существенной мере определяется самим веществом. Расчет его является нетривиальной задачей и является центральной проблемой теории спектров ЭПР.

Для атомов в вакууме, g -тензор является скаляром и называется g -фактором Ланде. Соотношение (3.9) в этом случае приобретает вид:

$$\hat{\mu} = \mu_B \left(g_L \hat{L} + g_S \hat{S} \right), \quad (3.10)$$

где $g_L = 1$ - орбитальный g -фактор, $g_S \approx 2$ - спиновый g -фактор.

С учетом радиационных поправок, связанных с нулевыми колебаниями электромагнитного поля, испусканием и поглощением виртуальных фотонов, спиновый g -фактор имеет вид:

$$g_s = 2 \left(1 + 0.5 \frac{\alpha}{\pi} - 0.32848 \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^2 + 1.183(11) \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^3 + \right), \quad (3.11)$$

где $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$ - постоянная тонкой структуры,

0.5 – численный коэффициент вклада однопетлевой диаграммы радиационных поправок, $0.32848 = \frac{197}{144} + \frac{\pi^2}{12} - \pi^2 \ln 2 + \frac{3}{4}\zeta(3)$ – численный коэффициент вклада пяти двухпетлевых диаграмм радиационных поправок, $1.183(11) = 1.183 \pm 0.011$ численный коэффициент вклада сорока трехпетлевых диаграмм радиационных поправок,

$\zeta(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s}$ – дзета-функция Римана или дзета-функция Эйлера-Римана.

$$\zeta(s) = \prod_p \frac{1}{1 - p^{-s}}$$

Упражнение 3.1. Показать, что постоянная тонкой структуры имеет порядок величины отношения скорости электрона в основном состоянии атома водорода к скорости света.

Радиационные поправки достаточно малы:

$$g_s \cong 2.0023 \quad (3.12)$$

и зачастую ими просто пренебрегают.

Упражнение 3.1. Обратитесь к учебникам по атомной физике и покажите, что в случае свободного иона в приближении LS связи

$$g_J = \frac{J(J+1)(g_L + g_s) + \{L(L+1) - S(S+1)\}(g_L - g_s)}{2J(J+1)}. \quad (3.13)$$

В случае ЯМР ситуация существенно проще, g -тензор является скаляром, с точностью до 5-6 знака определяющегося только магнитным ядром и независимым от вещества, в котором расположено ядро.

В дальнейшем изложении g -тензор будет рассматриваться как известная скалярная величина, а полный механический момент, сосчитанный в единицах постоянной Планка \hbar , будем обозначать как \hat{I} и для простоты будем называть его спином.

Рассмотрим простейшую ситуацию, когда спин помещен во внешнее магнитное поле H_0 , ориентированное вдоль оси Z . Гамильтониан нашего спина можно записать как:

$$\hat{H} = -\hat{\mu} \cdot \vec{H}_0 = -g \frac{e\hbar}{2mc} \hat{I}_z H_0. \quad (3.14)$$

Этот же гамильтониан можно переписать, используя характерную частоту:

$$\hat{H} = \hbar\omega_0\hat{I}_z, \quad (3.15)$$

где частота

$$\omega_0 = -\gamma H_0 \quad (3.16)$$

величина

$$\gamma = \frac{ge}{2mc} \quad (3.17)$$

называется гиромагнитным отношением.

Движение спина в постоянном магнитном поле. Ларморовская прецессия.

Динамическая задача с гамильтонианом (3.17) допускает точное решение, поэтому относится к числу базовых при изучении теории магнитного резонанса.

Рассмотрим уравнение называется уравнением Лиувилля – фон Неймана (2.22)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = [\hat{H}; \hat{\rho}(t)]. \quad (3.18)$$

Его формальное решение имеет вид:

$$\hat{\rho}(t) = \exp\left\{-i\frac{\hat{H}t}{\hbar}\right\} \hat{\rho}_0 \exp\left\{i\frac{\hat{H}t}{\hbar}\right\}, \quad (3.19)$$

где $\hat{\rho}_0$ - начальное значение матрицы плотности, определяемое начальными условиями эксперимента.

Упражнение 3.2. Прямой подстановкой соотношения (3.19) в (3.18) покажите, что оно действительно определяет формальное решение уравнения Лиувилля – фон Неймана для случая, когда гамильтониан не зависит от времени.

Среднее значение физической величины, описываемой оператором \hat{a} , определяется выражением:

$$\langle \hat{a}(t) \rangle = Sp(\hat{a}\hat{\rho}(t)). \quad (3.20)$$

Пользуясь соотношением (3.19) и коммутативностью операторов под действием операции Sp, выражение (3.20) перепишем в виде:

$$\langle \hat{a}(t) \rangle = Sp(\hat{a}(t)\hat{\rho}_0), \quad (3.21)$$

где оператор

$$\hat{a}(t) \equiv \exp\left\{i\frac{\hat{H}t}{\hbar}\right\} \hat{a} \exp\left\{-i\frac{\hat{H}t}{\hbar}\right\} \quad (3.22)$$

называется оператором \hat{a} в представлении Гейзенберга, если \hat{H} является полным гамильтонианом системы.

В представлении Гейзенберга операторы физических величин эволюционируют во времени в соответствии с соотношением (3.22), а состояние системы остается постоянным, определяемым начальным значением статистического оператора $\hat{\rho}_0$. В представлении Шредингера наоборот - со временем эволюционирует состояние в соответствии в соотношением (3.19), а операторы системы остаются постоянными.

Упражнение 3.3. Прямым дифференцированием соотношения (3.22) убедитесь в справедливости уравнения Гейзенберга:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{a}(t) = [\hat{a}(t); \hat{H}]. \quad (3.23)$$

Для случая изолированного спина во внешнем магнитном поле гамильтониан имеет очень простую структуру (3.15), а наблюдаемые величины являются средними значениями спиновых операторов \hat{I}_α . Гейзенберговское представление для этого случая с помощью соотношений (1.15), (1.17) и (1.20) может быть вычислено точно:

$$\left. \begin{aligned} \hat{I}_x(t) &= \cos(\omega_0 t) \hat{I}_x - \sin(\omega_0 t) \hat{I}_y \\ \hat{I}_y(t) &= \sin(\omega_0 t) \hat{I}_x + \cos(\omega_0 t) \hat{I}_y \\ \hat{I}_z(t) &= \hat{I}_z \end{aligned} \right\}, \quad (3.24)$$

$$\left. \begin{aligned} \hat{I}^+(t) &= e^{i\omega_0 t} \hat{I}^+ \\ \hat{I}^-(t) &= e^{-i\omega_0 t} \hat{I}^- \end{aligned} \right\}. \quad (3.24a)$$

С помощью соотношения (3.21) отсюда легко получаются выражения для временной эволюции средних значений компонент вектора спина:

$$\left. \begin{aligned} \langle \hat{I}_x(t) \rangle &= \cos(\omega_0 t) \langle \hat{I}_x \rangle_0 - \sin(\omega_0 t) \langle \hat{I}_y \rangle_0 \\ \langle \hat{I}_y(t) \rangle &= \sin(\omega_0 t) \langle \hat{I}_x \rangle_0 + \cos(\omega_0 t) \langle \hat{I}_y \rangle_0 \\ \langle \hat{I}_z(t) \rangle &= \langle \hat{I}_z \rangle_0 \end{aligned} \right\}, \quad (3.25)$$

где $\langle \hat{I}_\alpha \rangle_0 = Sp(\hat{I}_\alpha \rho_0)$ - начальное значение компоненты α спина.

Отсюда видно, что если $\langle \hat{I}_x \rangle_0, \langle \hat{I}_y \rangle_0 \neq 0$, то должна наблюдаться прецессия спина с частотой $\omega_0 = -\gamma H_0$ вокруг направления, вдоль которого ориентировано внешнее магнитное поле. Частота $\omega_0 = -\gamma H_0$ называется ларморовской частотой прецессии, а гамильтониан, имеющий структуру $\hat{H} = \hbar \omega_0 \hat{I}_z$, называется гамильтонианом зеемановского взаимодействия. В дальнейшем будем для него использовать специальное обозначение:

$$\hat{H}_Z = \hbar \omega_0 \hat{I}_z. \quad (3.26)$$

Лекция №4. Равновесные значения компонент изолированного спина в постоянном магнитном поле.

На прошлой лекции было показано, что изолированный спин в постоянном магнитном поле совершает ларморовскую прецессию вокруг направления, вдоль которого ориентировано постоянное магнитное поле. Покажем, что если спиновая система находится в состоянии термодинамического равновесия, то эта прецессия ненаблюдаема, поскольку средние значения $\langle \hat{I}_\alpha \rangle_0 = Sp(\hat{I}_\alpha \rho_0)$ спиновых операторов для компонент $\alpha = x, y$ равны нулю.

Равновесный статистический оператор соответствующий распределению Гиббса, имеет вид:

$$\hat{\rho}_{eq} = \frac{1}{Z} \exp\{-\beta \hat{H}\}, \quad (4.1)$$

где

$$Z = sp\left(\exp\{-\beta \hat{H}\}\right) = \sum_n \exp\{-\beta E_n\}, \quad (4.1a)$$

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (4.1b)$$

обратная температура, E_n - собственные значения гамильтониана, n - квантовые числа системы.

В типичных ЯМР экспериментах параметр $\frac{\hbar \omega_0}{k} \approx 10^{-3} K$, а для ЭПР экспериментов этот параметр $\frac{\hbar \omega_0}{k} \approx 1 K$. Поэтому для практически всех ЯМР экспериментов и для большинства ЭПР экспериментов допустимо высокотемпературное приближение для статистического оператора:

$$\hat{\rho}_{eq} = \frac{1}{Z} \exp\{-\beta \hat{H}\} \cong \frac{1}{Z} (1 - \beta \hat{H} + \dots) = \frac{1}{Z} (1 - \beta \hbar \omega_0 \hat{I}_z + \dots). \quad (4.2)$$

Упражнение 4.1.

Вычислить следы следующих операторов для односпиновой системы:

$$a) \quad Sp(\hat{I}_\alpha) = 0, \quad (4.3)$$

$\alpha = x, y, z$.

$$b) \quad Sp(\hat{I}_\alpha^2) = \frac{1}{3} I(I+1)(2I+1), \quad (4.4)$$

c) *показать, что если имеется система N одинаковых спинов, то*

$$Sp(\hat{I}_\alpha^2) = \frac{N}{3} I(I+1)(2I+1)^N, \quad (4.5)$$

$$\text{где } \hat{I}_\alpha = \sum_n \hat{I}_{\alpha i},$$

$$d) \quad Sp(1) = (2I+1)^N, \quad (4.6)$$

$$e) \quad Sp(\hat{I}_\alpha \hat{I}_\beta) = \frac{N}{3} I(I+1)(2I+1)^N \delta_{\alpha\beta}. \quad (4.7)$$

Пользуясь результатами этого упражнения легко видеть, что среднее значение проекций спина для равновесной системы отлично от нуля лишь вдоль направления магнитного поля:

$$\begin{aligned} \langle \hat{I}_{x,y} \rangle &= 0 \\ \langle \hat{I}_z \rangle &= -\frac{N}{3} I(I+1) \frac{\hbar \omega_0}{kT}. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Соотношение (4.8) называется законом Кюри-Вейсса. Обратите внимание, что магнитный момент системы в среднем будет всегда направлен вдоль магнитного поля. Таким образом для равновесной спиновой системы помещенной во внешнее магнитное поле ларморовская прецессия спинов не наблюдаема. Для того, что бы ее увидеть, необходимо вывести спиновую систему из состояния термодинамического равновесия. Последнее можно достичь путем дополнительного воздействия переменным магнитным полем.

Лекция №5. Задача Раби: динамика изолированного спина в постоянном магнитном и переменном РЧ поле, поляризованном в плоскости X,Y. Явление магнитного резонанса.

Рассмотрим динамику изолированного спина, помещенного в постоянное магнитное поле и перпендикулярное к нему РЧ поле круговой поляризации. Гамильтониан такой системы имеет следующий вид:

$$\hat{H}(t) = \hbar\omega_0\hat{I}_z + \hbar\omega_1(\cos(\Omega t)\hat{I}_x + \sin(\Omega t)\hat{I}_y), \quad (5.1)$$

ω_1 - интенсивность РЧ поля в частотных единицах, Ω - частота РЧ поля.

Уравнение Лиувилля – фон Неймана теперь имеет вид:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}(t) = [\hat{H}(t); \hat{\rho}(t)]. \quad (5.2)$$

Его главное отличие от изученного ранее уравнения (3.18) состоит в том, что теперь гамильтониан $\hat{H}(t)$ зависит от времени. Поэтому его решение не может быть записано в виде (3.19). Однако простая структура части гамильтониана, связанная с РЧ полем, позволяет путем простой замены переменных, имеющих смысл перехода во вращающую систему координат, позволяет устранить зависимость от времени.

Введем новый статистический оператор посредством следующего соотношения:

$$\hat{\rho}(t) = \exp\{i\Omega t\hat{I}_z\} \hat{\rho}(t) \exp\{-i\Omega t\hat{I}_z\}. \quad (5.3)$$

Статистический оператор $\hat{\rho}(t)$ будем называть статистическим оператором во вращающейся системе координат, а старый статистический оператор $\hat{\rho}(t)$ - статистическим оператором в лабораторной системе координат.

Дифференцируя соотношение (5.3) по времени и пользуясь уравнением (5.2) можно получить следующее уравнение:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}(t) = [\hat{H}^*; \hat{\rho}(t)], \quad (5.4)$$

где новый эффективный гамильтониан

$$\hat{H}^* = \hbar(\omega_0 - \Omega)\hat{I}_z + \hbar\omega_1\hat{I}_x. \quad (5.5)$$

Упражнение 5.1. Выведите соотношения (5.5). Для этого перепишите гамильтониан через операторы повышения и понижения спина:

$$\hat{H}(t) = \hbar\omega_0\hat{I}_z + \frac{\hbar\omega_1}{2}(e^{-i\Omega t}\hat{I}^+ + e^{i\Omega t}\hat{I}^-). \quad (5.6)$$

Затем продифференцируйте соотношение (5.3) по времени, воспользуйтесь уравнениями (5.2) и (5.6).

Вращающаяся система координат является неинерциальной, поэтому в эффективном гамильтониане $\hat{H}^* = \hbar(\omega_0 - \Omega)\hat{I}_z + \hbar\omega_1\hat{I}_x$ появилось дополнительное слагаемое $-\Omega\hat{I}_z$, связанное с центробежной силой. Отметим так же, что переход во вращающуюся систему координат эквивалентен в соответствии с теоремой Лармора включению дополнительного магнитного поля равного по величине Ω/γ и ориентированного против оси вращения.

Гамильтониан (5.5) не зависит от времени и описывает ларморовскую прецессию спина во вращающейся системе координат с частотой

$$\omega^* = \sqrt{(\omega_0 - \Omega)^2 + \omega_1^2} \quad (5.7)$$

вокруг оси, лежащей в плоскости XZ ориентированной вдоль единичного вектора

$$\vec{e} = \frac{\omega_1}{\omega^*} \vec{i} + \frac{\omega_0 - \Omega}{\omega^*} \vec{k}. \quad (5.8)$$

В лабораторной системе координат спин совершает нутацию, т.е. двойное вращательное движение. Одно вращение совершается вокруг оси Z лабораторной системы координат с частотой Ω и другое - во вращающейся системы координат с частотой

$\omega^* = \sqrt{(\omega_0 - \Omega)^2 + \omega_1^2}$ вокруг оси, ориентированной вдоль оси с единичным вектором

$\vec{e} = \frac{\omega_1}{\omega^*} \vec{i} + \frac{\omega_0 - \Omega}{\omega^*} \vec{k}$. Как правило, магнитные поля таковы, что $\omega_0 \propto \Omega \gg \omega_1$.

Поэтому энергия взаимодействия спина с магнитными полями в лабораторной системе координат в основном определяется проекцией спина на ось Z.

Если разница частот $\omega_0 - \Omega$ достаточно велика, то проекция спина, совершающего нутацию в лабораторной системе координат, на ось Z изменятся со временем незначительно, что означает слабое поглощение спином энергии РЧ поля. Если выполняются условия резонанса, т.е. совпадают частота РЧ поля с частотой ларморовской прецессии спина в постоянном магнитном поле $\omega_0 = \Omega$, то во вращающейся системе координат спин совершает прецессию вокруг оси X. При этом проекция спина на ось Z максимальным образом, что, в свою очередь, вызывает максимальное поглощение спином энергии РЧ поля.

Таким образом, при совпадении частот РЧ поля и ларморовской прецессии спина в постоянном магнитном поле, происходит максимальное поглощение энергии РЧ поля спиновой системой. Это явление носит название магнитного резонанса.

В разобранным нами случае спин не взаимодействует с иными, отличными от электромагнитного поля, степенями свободы. Поэтому поглощение энергии РЧ поля

спином будет происходить первые полпериода π / ω_1 прецессии вокруг оси X во вращающейся системе координат. В остающиеся временные интервалы спин будет возвращать принятую энергию обратно РЧ полю. Ситуация однако существенно изменяется при наличии других, по исторической традиции называемых решеточными, степеней свободы, с которыми взаимодействует спин. В этом случае поглощенная за первые полпериода прецессии энергия РЧ поля может быть отдана решеточным степеням свободы. Если характерное время обмена энергией между решеткой и спином, называемое временем спин-решеточной релаксации $T_1 \ll \pi / \omega_1$, то поглощенная энергия РЧ поля не будет успевать возвращаться назад, а будет поглощаться решеточными степенями свободы.

Обсудим этот же вопрос на основе квантово-механической теории возмущений. Для полноты изложения ниже будет дан конспективный вывод золотого правила Ферми на основе формализма матрицы плотности и проекционных операторов, который, как нам кажется, существенно проще традиционного.

Рассмотрим систему с гамильтонианом \hat{H}_0 , все собственные функции и собственные значения которой нам известны. Пусть на эту систему воздействует внешнее гармоническое возмущение, так что полный гамильтониан имеет вид:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t), \quad (5.9)$$

где $\hat{V}(t)$ эрмитовый оператор, зависящий от времени.

Уравнение Лиувилля – фон Неймана в лабораторной системе координат имеет вид:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = [\hat{H}(t); \hat{\rho}(t)]. \quad (5.10)$$

Перейдем в представление взаимодействия (представление Дирака) посредством соотношения:

$$\hat{\hat{\rho}}(t) = \exp\{i\hat{H}_0 t\} \hat{\rho}(t) \exp\{-i\hat{H}_0 t\}. \quad (5.11)$$

Оператор $\hat{\hat{\rho}}(t)$ называется статистическим оператором в представлении Дирака, $\hat{\rho}(t)$ - статистический оператор в лабораторной системе координат. Заметим, что для ситуаций, когда гамильтониан \hat{H}_0 является гамильтонианом зеемановского взаимодействия $\hat{H}_0 = \hbar\omega_0 \hat{I}_z$, переход в представление взаимодействия совпадает с переходом во вращающуюся систему координат.

Легко убедиться прямолинейным дифференцированием, что статистический оператор в представлении взаимодействия удовлетворяет следующему уравнению:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = \left[\hat{V}(t); \hat{\rho}(t) \right], \quad (5.12)$$

где

$$\hat{V}(t) \equiv \exp(i\hat{H}_0 t) \hat{V}(t) \exp(-i\hat{H}_0 t) \quad (5.13)$$

гамильтониан возмущения в представлении Дирака.

Решение уравнения (5.12) методом итераций имеет вид:

$$\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}_0 + \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt_1 \left[\hat{V}(t_1); \hat{\rho}_0 \right] + \left(\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \left[\hat{V}(t_2); \left[\hat{V}(t_1); \hat{\rho}_0 \right] \right] + \dots \quad (5.14)$$

Рассмотрим ситуацию, когда система в начальный момент времени находилась в n -том стационарном состоянии, т.е. начальное значение статистического оператора совпадает с оператором проектирования на соответствующее собственное состояние нулевого гамильтониана:

$$\hat{\rho}_0 = \hat{P}_n = |n\rangle\langle n|, \quad (5.15)$$

$$\hat{H}_0 |n\rangle = E_n |n\rangle. \quad (5.16)$$

В соответствии с соотношением (5.14) система эволюционирует и может перейти в иное стационарное состояние нулевого гамильтониана. В частности, вероятность найти систему в момент времени t в состоянии, которому отвечает оператор проектирования $\hat{P}_k \equiv |k\rangle\langle k|$ может быть вычислена следующим образом:

$$P_{kn}(t) = Sp\left(\hat{P}_k \hat{\rho}(t)\right). \quad (5.17)$$

Подставляя разложение (5.14) в соотношение (5.17), после элементарных вычислений получим для $n \neq k$

$$P_{kn}(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 Sp\left(\hat{P}_k \left[\hat{V}(t_2); \left[\hat{V}(t_1); \hat{P}_n \right] \right] \right) + \dots = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 Sp\left(\left[\hat{V}(t_2); \hat{P}_k \right] \left[\hat{V}(t_1); \hat{P}_n \right] \right) + \dots \quad (5.18)$$

Раскрывая коммутаторы в соотношении (5.18) и учитывая ортогональность проекторов, получим:

$$P_{kn}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \left\{ \langle k | \hat{V}(t_2) | n \rangle \langle n | \hat{V}(t_1) | k \rangle + \langle k | \hat{V}(t_1) | n \rangle \langle n | \hat{V}(t_2) | k \rangle \right\} + \dots \quad (5.19)$$

Далее, воспользовавшись выражением (5.13), преобразуем соотношение (5.19) к виду:

$$P_{kn}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \left\{ \exp\{i\omega_{kn}(t_2 - t_1)\} \langle k | \hat{V}(t_2) | n \rangle \langle n | \hat{V}(t_1) | k \rangle + \exp\{-i\omega_{kn}(t_2 - t_1)\} \langle k | \hat{V}(t_1) | n \rangle \langle n | \hat{V}(t_2) | k \rangle \right\} + \dots \quad (5.20)$$

Наиболее прост для анализа случай, когда оператор $\hat{V}(t) = \hat{V}$ не зависит от времени. В этом случае выражение (5.21) можно переписать следующим образом:

$$P_{kn}(t) = \frac{\langle k|\hat{V}|n\rangle\langle n|\hat{V}|k\rangle}{\hbar^2} \int_0^t dt_2 \int_{-t_2}^{t_2} dt_1 \exp\{i\omega_{kn}(t_2 - t_1)\} + \dots =$$

$$\frac{|\langle n|\hat{V}|k\rangle|^2}{\hbar^2} \int_0^t dt_2 \int_{-t_2}^{t_2} dt_1 \exp\{i\omega_{kn}(t_2 - t_1)\} + \dots \quad (5.21)$$

Воспользуемся теперь представлением Фурье для одномерной дельта функции Дирака:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp\{i\omega t\} = 2\pi\delta(\omega). \quad (5.22)$$

Для времен $t\omega_{kn} \gg 1$ внутренний интеграл в соотношении (5.21) можно аппроксимировать дельта функцией Дирака. После этого оно упрощается:

$$P_{kn}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\omega_{kn}) |\langle n|\hat{V}|k\rangle|^2 t. \quad (5.23)$$

Напомним, что $P_{kn}(t)$ - вероятность перехода квантовой системы из состояния $|n\rangle$ в состояние $|k\rangle$ в течении промежутка времени t индуцированное не зависящим от времени возмущением \hat{V} . Вероятность перехода в единицу времени или, что то же самое, получается из (5.23) делением на время t :

$$w_{kn} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n|\hat{V}|k\rangle|^2 \delta(\omega_{kn}). \quad (5.24)$$

Соотношение (5.24) представляет собой золотое правило Ферми для переходов, индуцированных возмущениями, независящими от времени. Наличие дельта функции Дирака в соотношении (5.25) выражает закон сохранения энергии, разрешая переходы лишь между состояниями с равной энергией. Отметим так же полную симметрию относительно переходов между состояниями $|n\rangle$ и $|k\rangle$. Очевидно, что $w_{kn} = w_{nk}$, сами же матричные элементы $\langle n|\hat{V}|k\rangle = \langle k|\hat{V}|n\rangle^*$ определяют так называемые правила отбора.

В ситуациях, когда возмущение зависит от времени, возможны переходы между состояниями с различными энергиями, поскольку зависимость от времени оператора возмущения связана с иными степенями свободы, не учитывающимися нулевым гамильтонианом. Поэтому оказывается возможным обмен энергией между рассматриваемой системой и дополнительными степенями свободы. Рассмотрим случай, когда оператор возмущения гармонически зависит от времени:

$$\hat{V}(t) = \hat{V}^+ \exp\{-i\omega t\} + \hat{V}^- \exp\{i\omega t\}, \quad (5.25)$$

где \hat{V}^+ и \hat{V}^- эрмитово-сопряженные операторы

Подставляя соотношение (5.25) в выражение (5.19), после вычислений аналогичных выше приведенным, получим следующее выражение для скорости индуцированных переходов:

$$w_{kn} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left\{ \langle k | \hat{V}^+ | n \rangle \langle n | \hat{V}^- | k \rangle \delta(\omega_{kn} - \omega) + \langle k | \hat{V}^- | n \rangle \langle n | \hat{V}^+ | k \rangle \delta(\omega_{kn} + \omega) \right\}. \quad (5.26)$$

Отметим, что слагаемое с $\delta(\omega_{kn} - \omega)$ отвечает поглощению системой кванта энергии $\hbar\omega$ от дополнительных степеней свободы, ответственных за временную зависимость гамильтониана (5.25), а слагаемое с $\delta(\omega_{kn} + \omega)$ связано с передачей (излучением) квантовой системой кванта энергии $\hbar\omega$.

Упражнение 5.1. Выведите соотношение (5.26) по аналогии с выкладками (5.19) – (5.24). Обратите внимание, что при временах $|t\omega_{kn}| \gg 1$ вклады от слагаемых пропорциональных матричным элементам $\langle k | \hat{V}^+ | n \rangle \langle n | \hat{V}^+ | k \rangle$ и $\langle k | \hat{V}^- | n \rangle \langle n | \hat{V}^- | k \rangle$ в скорость квантовых переходов становятся малыми по сравнению с указанными с сохраненными в выражении (5.26).

В случае магнитного резонанса нулевой гамильтониан является гамильтонианом зеемановского взаимодействия:

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_Z = \hbar\omega_0 \hat{I}_z. \quad (5.27)$$

Гамильтонианом возмущения является гамильтониан взаимодействия с РЧ полем:

$$\begin{aligned} \hat{V}(t) &= \hbar\omega_1 \left(\cos(\Omega t) \hat{I}_x + \sin(\Omega t) \hat{I}_y \right) = \\ &= \frac{\hbar\omega_1}{2} \left(\hat{I}^+ \exp(-i\Omega t) + \hat{I}^- \exp(i\Omega t) \right), \end{aligned} \quad (5.28)$$

$$\hat{V}^+ = \frac{\hbar\omega_1}{2} \hat{I}^+, \quad \hat{V}^- = \frac{\hbar\omega_1}{2} \hat{I}^-$$

Правила отбора для операторов \hat{I}^+ и \hat{I}^- приводят к тому, что квантовые переходы, индуцированные РЧ, полем возможны лишь между состояниями спина отличающимися проекцией на ось Z на единицу (см. соотношения (1.16) и (1.17)). Условия резонансного поглощения в точности отвечают условиям сохранения энергии. Отметим, что для этого случая матричные элементы $\langle k | \hat{V}^+ | n \rangle \langle n | \hat{V}^+ | k \rangle = 0$ и $\langle k | \hat{V}^- | n \rangle \langle n | \hat{V}^- | k \rangle = 0$ для любых $|n\rangle \equiv |I, m\rangle$ и $|k\rangle \equiv |I, m'\rangle$.

Лекция №6. Уравнения Эйлера. Уравнения Блоха.

Уравнение Лиувилля – фон Неймана или уравнение Шредингера являются уравнениями для статистического оператора и волновой функции соответственно. Ни один из этих объектов ни является экспериментально измеряемым. Эти уравнения называются уравнениями движения. Уравнения для измеряемых в экспериментах физических величин зачастую называют кинетическими уравнениями. Микроскопический вывод кинетических уравнений является одной из центральных, в общем случае не решенной, проблемой статистической физики. В частном случае, когда спин взаимодействует только с внешним, вообще говоря зависящим от времени, магнитным полем кинетические уравнения для средних значений компонент спина выводятся точно и являются **уравнениями Эйлера** для волчка во внешнем поле.

Гамильтониан магнитного момента во внешнем магнитном поле $\vec{H}(t)$ имеет вид:

$$\hat{H} = -\vec{\mu}\vec{H}(t) = \hbar\hat{I}\vec{\Omega}(t), \quad (6.1)$$

где где $\vec{H} = -\gamma\vec{\Omega}(t)$.

Матрица плотности спина удовлетворяет уравнению Уравнение Лиувилля- фон Неймана:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}(t) = [\hat{H}, \hat{\rho}(t)]. \quad (6.2)$$

Зная матрицу плотности среднее значение компонент спина \hat{I}_α можно рассчитать следующим образом:

$$\langle \hat{I}_\alpha(t) \rangle = \text{Spur}(\hat{I}_\alpha, \hat{\rho}(t)). \quad (6.3)$$

Продифференцируем обе части уравнения (6.3):

$$\frac{d}{dt}\langle \hat{I}_\alpha(t) \rangle = \text{Sp}\left(\hat{I}_\alpha \frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}(t)\right) = \text{Sp}\left(\hat{I}_\alpha, \frac{1}{i\hbar}[\hat{H}, \hat{\rho}(t)]\right). \quad (6.4)$$

Упражнение 6.1. Докажите тождество:

$$\text{Sp}\left(\hat{A}[\hat{B}, \hat{C}]\right) = \text{Sp}([\hat{A}\hat{B}]\hat{C}). \quad (6.5)$$

Пользуясь соотношением (6.5) преобразуем правую часть (6.4) следующим образом:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\langle \hat{I}_\alpha(t) \rangle &= Sp\left(\hat{I}_\alpha, \frac{1}{i\hbar}[\hat{H}, \hat{\rho}(t)]\right) = Sp\left(\left[\hat{I}_\alpha, \frac{1}{i\hbar}\hat{H}\right], \hat{\rho}(t)\right) = \\
&= \frac{1}{i\hbar} Sp\left(\left[\hat{I}_\alpha, \hbar\hat{I}\Omega(t)\right], \hat{\rho}(t)\right) = \frac{1}{i} Sp\left(\left[\hat{I}_\alpha, \hat{I}_\beta\Omega_\beta(t)\right], \hat{\rho}(t)\right) = \\
&= \frac{\Omega_\beta(t)}{i} Sp\left(\left[\hat{I}_\alpha, \hat{I}_\beta\right], \hat{\rho}(t)\right)
\end{aligned} \tag{6.6}$$

Упрощающим обстоятельством правой части соотношения (6.6) является тот факт, что коммутатор двух спиновых операторов является спиновым оператором:

$$[\hat{I}_\alpha; \hat{I}_\beta] = i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{I}_\gamma, \tag{6.7}$$

где $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ - трехмерный абсолютно антисимметричный тензор Леви-Чивита, а по повторяющемуся индексу предполагается суммирование.

Упражнение 6.2. Тензор Леви-Чивита обладает свойствами:

$$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} = \varepsilon_{\beta\gamma\alpha} = -\varepsilon_{\beta\alpha\gamma}, \quad \varepsilon_{123} = 1, \quad \varepsilon_{\alpha\beta\beta} = 0. \tag{6.8}$$

Убедитесь, что векторное произведение двух векторов $\vec{a} = a_\alpha\vec{e}_\alpha$ и $\vec{b} = b_\beta\vec{e}_\beta$ может быть записано в следующем виде:

$$\vec{a} \times \vec{b} = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} a_\alpha b_\beta \vec{e}_\gamma. \tag{6.9}$$

Используя равенство (6.7), уравнению (6.6) можно придать следующий вид:

$$\frac{d}{dt}\langle \hat{I}_\alpha(t) \rangle = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\Omega_\beta(t) Sp\left(\hat{I}_\gamma\hat{\rho}(t)\right) = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\Omega_\beta(t)\langle \hat{I}_\gamma \rangle. \tag{6.10}$$

Далее, умножая обе части уравнения (6.10) на единичный вектор \vec{e}_α и сворачивая по индексу α , получим уравнения Эйлера:

$$\frac{d}{dt}\langle \hat{I}(t) \rangle = \vec{\Omega}(t) \times \langle \hat{I}(t) \rangle, \tag{6.11}$$

$$\text{где } \langle \hat{I}_\alpha(t) \rangle \vec{e}_\alpha = \langle \hat{I}(t) \rangle.$$

Рассмотрим частный случай, когда магнитное поле постоянно $\vec{\Omega} = \omega_0\vec{k}$. В этом случае уравнения Эйлера принимают вид:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\langle \hat{I}_x(t) \rangle}{dt} &= -\omega_0 \langle \hat{I}_y(t) \rangle \\ \frac{d\langle \hat{I}_y(t) \rangle}{dt} &= \omega_0 \langle \hat{I}_x(t) \rangle \\ \frac{d\langle \hat{I}_z(t) \rangle}{dt} &= 0 \end{aligned} \right\}. \quad (6.12)$$

Эти уравнения описывают незатухающую ларморовскую прецессию относительно оси Z при сохраняющейся проекции спина на эту ось.

В реальных ситуациях помимо внешнего магнитного поля, создаваемого самим экспериментатором, на спины системы воздействуют внутренние магнитные поля, создаваемые самой системой, как правило, связанные ядерными и электронными степенями свободы. Эти внутренние магнитные поля являются сложными функциями времени и нарушают идеальное поведение (6.12). В общих терминах эффект внутренних магнитных полей приводит к сдвигу частоты резонанса и релаксации. Исследование этих явлений является главным объектом теории магнитного резонанса. Сдвиг частот, вызванный внутренними магнитными полями, – главный предмет магнитной спектроскопии. Он позволяет исследовать микроскопическую структуру окружающую данный спин. Исследование процессов спиновой релаксации позволяет, помимо структуры, исследовать и динамические процессы.

Для феноменологического учета процессов спиновой релаксации Ф. Блох видоизменил эти уравнения следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\langle \hat{I}_x(t) \rangle}{dt} &= -\omega_0 \langle \hat{I}_y(t) \rangle - \frac{1}{T_2} \langle \hat{I}_x(t) \rangle \\ \frac{d\langle \hat{I}_y(t) \rangle}{dt} &= \omega_0 \langle \hat{I}_x(t) \rangle - \frac{1}{T_2} \langle \hat{I}_y(t) \rangle \\ \frac{d\langle \hat{I}_z(t) \rangle}{dt} &= -\frac{1}{T_1} \left(\langle \hat{I}_z(t) \rangle - \langle \hat{I}_z(t) \rangle_{eq} \right) \end{aligned} \right\}. \quad (6.13)$$

Сегодня эти уравнения принято называть уравнениями Блоха. Параметр $\frac{1}{T_1}$ называется скоростью продольной или спин-решеточной релаксации, обратная величина T_1 называется временем продольной или спин-решеточной релаксации. Параметр $\frac{1}{T_2}$ называется скоростью поперечной или спин-спиновой релаксации, обратная величина T_2 называется скоростью поперечной или спин-спиновой релаксации. Наличие внешнего

магнитного поля, ориентированного вдоль оси Z , вообще говоря, нарушает пространственную изотропию образца. Поэтому, как правило, времена продольной и поперечной релаксации не равны друг другу. В изотропных до включения магнитного поля образцах обычно $T_1 \geq T_2$.

Упражнение 6.3. Убедитесь, что уравнения Блоха описывают затухающую прецессию в плоскости XY и релаксацию к равновесному значению $\langle \hat{I}_z(t) \rangle_{eq}$ вдоль оси Z :

$$\begin{aligned} \langle \hat{I}_x(t) \rangle &= \left\{ \cos(\omega_0 t) \langle \hat{I}_x(0) \rangle - \sin(\omega_0 t) \langle \hat{I}_y(0) \rangle \right\} \exp\left\{-\frac{t}{T_2}\right\} \\ \langle \hat{I}_y(t) \rangle &= \left\{ \sin(\omega_0 t) \langle \hat{I}_x(0) \rangle + \cos(\omega_0 t) \langle \hat{I}_y(0) \rangle \right\} \exp\left\{-\frac{t}{T_2}\right\}. \\ \langle \hat{I}_z(t) \rangle &= \left(\langle \hat{I}_z(t) \rangle - \langle \hat{I}_z \rangle_{eq} \right) \exp\left\{-\frac{t}{T_2}\right\} + \langle \hat{I}_z \rangle_{eq} \end{aligned} \quad (6.14)$$

Лекция № 7.

Поведение спина в постоянном и случайном магнитном полях ориентированных вдоль оси Z .

Уравнения Блоха, описывающие временную эволюцию экспериментально измеряемых физических величин, являются простейшими **кинетическими уравнениями**, полученными на основе феноменологических соображений. Последовательный вывод **кинетических уравнений** из микроскопических **уравнений движения** Лиувилля – фон Неймана (5.10) является центральной проблемой неравновесной статистической физики или, как иногда говорят, физической кинетики. Даже в контексте проблем магнитного резонанса общее рассмотрение проблем физической кинетики содержит много до конца нерешенных и сложных проблем. Обсуждение ряда важных разделов физической кинетики, связанных с проблемами магнитного резонанса, можно найти в работах [1].

В настоящем разделе пособия мы рассмотрим упрощенную, но тем не менее нетривиальную модельную задачу, допускающую достаточно полный анализ: движение спина в постоянном и случайном магнитном полях, ориентированных вдоль оси Z .

Гамильтониан системы в этом случае имеет следующий вид:

$$H = \hbar\omega_0 \hat{I}_z + \hbar\omega_{1z}(t) \hat{I}_z, \quad (7.1)$$

где первое слагаемое – зеемановское взаимодействие спина с постоянным магнитным полем, а второе слагаемое – взаимодействие спина со случайным магнитным полем.

Необходимый минимум сведений из теории случайных процессов.

Величина $\omega_1(t)$ в правой части соотношения (7.1) является значением случайного магнитного поля, измеренного в частотных единицах, в момент времени t . Иначе говоря, в каждый момент времени t функция $\omega_{1z}(t)$ может принимать различные значения с некоторыми вероятностями, или плотностями вероятностей, если речь идет о непрерывных величинах. Такие объекты в теории вероятностей называются одномерными случайными процессами. Можно так же сказать, что одномерным случайным процессом является семейство случайных величин $\omega_{1z}(t)$ индексированных вещественным параметром t . Во многих физических задачах этот параметр имеет смысл времени. В дальнейшем мы будем рассматривать случайное магнитное поле, имеющее три декартовы координаты:

$$\vec{\omega}_1(t) = \omega_{1x}(t)\vec{i} + \omega_{1y}(t)\vec{j} + \omega_{1z}(t)\vec{k}. \quad (7.2)$$

Каждая из компонент этого магнитного поля принимает в различные времена случайные значения. В этом случае говорят о трехмерном случайном процессе. Если случайная величина зависит параметрически и/или от пространственных координат, то говорят о случайном поле.

Принципиально важным и трудным является вопрос об однозначном определении случайного процесса. Прежде, чем перейти к обсуждению этого вопроса вспомним, как это делается в существенно более простом, хотя и родственном, случае случайной величины, пространство элементарных событий которой совпадает со множеством действительных чисел.

Случайную величину обозначим через x . Наиболее известным способом ее определения является определение ее функции распределения $\rho(x)$. В физической литературе функция распределения имеет смысл плотности вероятности, получить при измерении этой величины значение равное x . Последнее эквивалентно тому, что вероятность того, что при измерении этой величины ее значение будет находиться в интервале $[x; x + \Delta x]$ равна

$$P(x; x + \Delta x) = \int_x^{x+\Delta x} \rho(x) dx. \quad (7.3)$$

Вероятность, в свою очередь, является предельным значением частоты появления данного события при бесконечно большом повторении экспериментов. Принято считать поэтому, что вероятность является числом положительным. Отсюда следует, что плотность вероятности должна быть положительно определенной, вообще говоря обобщенной, функцией:

$$\rho(x) \geq 0. \quad (7.4)$$

Поскольку любое измерение должно приводить к какому либо результату, т.е. вероятность получить какой либо результат должна всегда равняться единице. Последнее означает, что плотность вероятности должна удовлетворять условию нормировки:

$$P(-\infty; +\infty) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x) dx = 1. \quad (7.5)$$

Отметим, что в физической литературе понятия “функция распределения” и “плотность вероятности” являются синонимами. В математической литературе функцией распределения называется вероятность того, что при измерении случайной величины будет получено значение не превышающее x :

$$P(x' \leq x) = \int_0^x \rho(x') dx'. \quad (7.6)$$

Плотность вероятностей связана в этом случае с функцией распределения следующим образом:

$$\rho(x) = \frac{d}{dx} P(x' \leq x). \quad (7.7)$$

Функция распределения $\rho(x)$ не является величиной непосредственно измеримой в физических экспериментах. Как правило, физические измеримые величины достаточно простым способом связаны со средними значениями различных степеней случайной величины x . Эти величины принято называть моментами случайной величины. По определению моментом n -того порядка, или n -м моментом, называется величина:

$$M_n \equiv \langle x^n \rangle = \int_0^{\infty} x^n \rho(x) dx. \quad (7.8)$$

Характеристической функцией распределения называется следующая величина:

$$\langle \exp\{ikx\} \rangle = \int_0^{\infty} \exp\{ikx\} \rho(x) dx. \quad (7.9)$$

Аргумент характеристической функции k принято называть обобщенным волновым вектором, в случае одномерного распределения обобщенным волновым числом. В дальнейшем для простоты будем называть этот параметр волновым вектором. Очень

часто экспериментально измеряемой величиной является именно характеристическая функция, а волновой вектор простым способом связан с контролируруемыми экспериментатором параметрами эксперимента.

Характеристическая функция является преобразованием Фурье функции распределения. Если характеристическая функция известна для всех значений волнового вектора, то функция распределения восстанавливается обратным преобразованием Фурье:

$$\rho(x) = \int_0^{\infty} \exp\{-ikx\} \langle \exp\{ikx\} \rangle \frac{dk}{2\pi}. \quad (7.10)$$

Раскладывая экспоненту правой части выражения (7.9) в ряд Тейлора по волновому вектору получим следующее соотношение:

$$\langle \exp\{ikx\} \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^n k^n}{n!} M_n. \quad (7.11)$$

Отсюда видно, что моменты случайной величины простым образом связаны с производными характеристической функции при нулевом значении волнового вектора:

$$M_n = \frac{1}{i^n} \left. \frac{d^n \langle \exp\{ikx\} \rangle}{dk^n} \right|_{k=0}. \quad (7.12)$$

Из соотношений (7.10) – (7.12) следует, что знание всех моментов случайной величины однозначно определяет функцию распределения $\rho(x)$. Следовательно, случайную величины можно однозначно определять двумя эквивалентными способами:

1. Функцией распределения $\rho(x)$.
2. Всеми моментами M_n , т.е. либо фактическим знанием всех моментов, либо заданием алгоритма, позволяющим вычислять любой момент.

До сих пор мы обсуждали функцию распределения и моменты так называемой одномерной случайной величины. Если приходится иметь дело с несколькими случайными величинами x_1, x_2, \dots, x_n , то в этом случае говорят о векторной случайной величине размерности n , а совокупность случайных величин рассматривают как координаты случайного вектора \vec{x} размерности n . Все обсуждавшиеся характеристики одномерной случайной величины легко распространяются и на векторные случайные величины.

Функция распределения становится положительно определенной функцией n переменных с условием нормировки:

$$\int \rho(\vec{x}) d^n \vec{x} = 1, \quad (7.13)$$

$\rho(\vec{x})d^n\vec{x}$ интерпретируется как вероятность найти случайный вектор \vec{x} в элементе объема $d^n\vec{x}$.

Характеристическая функция n -мерной случайной величины определяется следующим соотношением:

$$\langle \exp\{i\vec{k}\vec{x}\} \rangle = \int \exp\{i\vec{k}\vec{x}\} \rho(\vec{x})d^n\vec{x}, \quad (7.14)$$

где \vec{k} - n -мерный обобщенный вектор, компоненты которого в реальных задачах, как правило, бывают достаточно простым образом связаны с экспериментально контролируруемыми параметрами.

Моменты случайного вектора, зависящие от n -индексов, являются следующими средними:

$$M_{i_1 i_2 \dots i_n} = \langle x_1^{i_1} x_2^{i_2} \dots x_n^{i_n} \rangle. \quad (7.15)$$

Моменты случайного вектора простым способом связаны с частными производными характеристической функции при нулевом обобщенном волновом векторе:

$$M_{i_1 i_2 \dots i_n} = \langle x_1^{i_1} x_2^{i_2} \dots x_n^{i_n} \rangle = \left(\frac{\partial}{i\partial k_1} \right)^{i_1} \left(\frac{\partial}{i\partial k_2} \right)^{i_2} \dots \left(\frac{\partial}{i\partial k_n} \right)^{i_n} \langle \exp\{i\vec{k}\vec{x}\} \rangle \Big|_{\vec{k}=0} \quad (7.16)$$

Знание всех моментов однозначно определяет функцию распределения и наоборот, знание функции распределения однозначно определяет все моменты.

Случайные процессы, в принципе, тоже можно однозначно определять либо заданием аналогов функции распределения, либо моментами. Первый способ, однако, крайне неудобен, поскольку случайный процесс является функцией бесконечного числа аргументов, что сильно затрудняет корректное определение операции интегрирования по случайным переменным. Более удобным оказывается систематическое развитие способов определения случайного процесса аналогом метода моментов. Начнем для простоты с обсуждения одномерного случайного процесса $\omega(t)$.

Аналогом моментов в этом подходе являются n -временные или, что то же самое, n -точечные корреляционные функции, которые определяются следующим формальным соотношением:

$$\langle \omega(t_n) \omega(t_{n-1}) \dots \omega(t_1) \rangle, \quad (7.17)$$

где скобка означает усреднение по всем реализациям одномерного случайного процесса,

$$\omega(t_1), \dots, \omega(t_{n-1}), \omega(t_n) \text{ суть значения случайной величины в моменты времени}$$

$$t_1, \dots, t_2, t_n.$$

Если у нас есть рецепт однозначного вычисления всех корреляционных функций типа (7.17), то можно считать, что одномерный случайный процесс однозначно определен. Аналогом характеристической функции случайной величины является характеристический функционал, формально определяемый соотношением:

$$\left\langle \exp \left\{ i \int_0^t \omega(t_1) dt_1 \right\} \right\rangle. \quad (7.18)$$

Если нам известны все n -точечные корреляционные функции, то характеристический функционал (7.18) может быть в принципе рассчитан путем формального разложения экспоненты в ряд Тейлора. Отметим, что в физически интересных приложениях n -точечные корреляционные функции и характеристический функционал случайного процесса, как правило, либо являются непосредственно измеряемыми в экспериментах величинами, либо связаны с последними простыми соотношениями.

Трансляционная инвариантность фундаментальных уравнений движения относительно трансляций во времени, как известно, приводит к независимости протекания физических процессов от выбора отсчета начала времени. Случайные процессы, обладающие свойством инвариантности относительно сдвигов во времени, принято называть **стационарными**. Стационарные случайные процессы, по определению для любых отрезков времени t и для любых n -точечных корреляционных функций обладают следующим свойством:

$$\langle \omega(t_n) \omega(t_{n-1}) \dots \omega(t_1) \rangle = \langle \omega(t_n + t) \omega(t_{n-1} + t) \dots \omega(t_1 + t) \rangle. \quad (7.19)$$

Положив $t = -t_1$, получим:

$$\langle \omega(t_n) \omega(t_{n-1}) \dots \omega(t_1) \rangle = \langle \omega(t_n - t_1) \omega(t_{n-1} - t_1) \dots \omega(0) \rangle. \quad (7.20)$$

Простейшей корреляционной функцией является 1-точечная корреляционная функция, которая для стационарного случайного процесса не зависит от времени и является средним значением случайной величины

$$\langle \omega(t_1) \rangle = \langle \omega(0) \rangle. \quad (7.21)$$

Ее всегда можно положить равной нулю, поскольку если это не так, то вместо самого случайного процесса можно рассматривать его флуктуационную часть:

$$\delta\omega(t) = \omega(t) - \langle \omega(t) \rangle. \quad (7.22)$$

Отметим, что подобное разделение происходит и для характеристического функционала:

$$\left\langle \exp \left\{ i \int_0^t \omega(t_1) dt_1 \right\} \right\rangle = \exp \{ i \langle \omega(t_1) \rangle t \} \left\langle \exp \left\{ i \int_0^t (\omega(t_1) - \langle \omega(t_1) \rangle) dt_1 \right\} \right\rangle. \quad (7.23)$$

Поэтому в дальнейшем, если не оговорено обратное, будем полагать

$$\langle \omega(t_1) \rangle = 0. \quad (7.24)$$

Следующей по сложности является двухточечная (или бинарная) корреляционная функция, которая вследствие стационарности случайного процесса зависит лишь от разности времен:

$$\langle \omega(t_2) \omega(t_1) \rangle = \langle \omega(t_2 - t_1) \omega(0) \rangle. \quad (7.25)$$

Микроскопические уравнения движения инвариантны относительно операции обращения времени. Поэтому естественно потребовать аналогичную инвариантность и от бинарной корреляционной функции (7.25):

$$\langle \omega(t_2 - t_1) \omega(0) \rangle = \langle \omega(t_1 - t_2) \omega(0) \rangle = \langle \omega(|t_2 - t_1|) \omega(0) \rangle, \quad (7.26)$$

т.е. она должна быть четной функцией времени.

Дальнейшие свойства двухточечных корреляционных функций из общих физических требований получены быть не могут и требуют дополнительных соображений. Следующим, все еще достаточно общим, свойством является требование распада корреляций при достаточно больших временах:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \omega(t) \omega(0) \rangle = \langle \omega(t) \rangle \langle \omega(0) \rangle = 0. \quad (7.26)$$

Зачастую это свойство усиливают, требуя существования конечного времени корреляции случайного процесса, определяемого соотношением:

$$\tau_c \equiv \frac{\int_0^{\infty} dt \langle \omega(t) \omega(0) \rangle}{\langle \omega^2 \rangle}. \quad (7.27)$$

Упражнение 7.1. Рассмотрите экспоненциально затухающую корреляционную функцию:

$$\langle \omega(t) \omega(0) \rangle = \langle \omega^2 \rangle \exp \left\{ -\frac{|t|}{\tau_c} \right\}. \quad (7.28)$$

Убедитесь, что параметр τ_c удовлетворяет соотношению (7.28).

Обсудим теперь способы, которым зная корреляционные функции нижайших порядков, можно определить все остальные высшие корреляционные функции. Простейшим способом являлось бы следующее соотношение:

$$\langle \omega(t_n) \omega(t_{n-1}) \dots \omega(t_1) \rangle = \langle \omega(t_n) \rangle \langle \omega(t_{n-1}) \rangle \dots \langle \omega(t_1) \rangle. \quad (7.29)$$

Однако, вследствие соотношения (7.24), такой случайный процесс тривиален, поскольку, по-существу, будет означать его отсутствие. Следующей по сложности была бы попытка представить n -точечную корреляционную динамическую функцию как произведение бинарных корреляционных функций. В этом случае все нечетные корреляционные функции в силу соотношения (7.24) автоматически равны нулю, поскольку значение случайного процесса в один из моментов времени остается неспаренным:

$$\langle \omega(t_{2n+1}) \omega(t_{2n}) \dots \omega(t_1) \rangle = 0. \quad (7.30)$$

Рассмотрим теперь четную динамическую корреляционную функцию:

$$\langle \omega(t_{2n}) \omega(t_{2n-1}) \dots \omega(t_1) \rangle. \quad (7.31)$$

Мы имеем $2n$ разных, в общем случае эквивалентных друг другу моментов времени $t_1, t_2, \dots, t_{2n-1}, t_{2n}$. Их можно спарить $(2n-1)!! = (2n-1) \cdot (2n-3) \dots 1$ способом. Простейшим приходящим на ум способом выразить $2n$ -точечную корреляционную функцию через бинарные корреляционные функции является представление ее в виде следующей суммы произведений:

$$\begin{aligned} \langle \omega(t_{2n}) \omega(t_{2n-1}) \dots \omega(t_1) \rangle = \\ \sum_{\{i_2, i_4, \dots, i_{2n}\}} \langle \omega(t_{i_2}) \omega(t_{i_1}) \rangle \langle \omega(t_{i_4}) \omega(t_{i_3}) \rangle \dots \langle \omega(t_{i_{2n}}) \omega(t_{i_{2n-1}}) \rangle, \end{aligned} \quad (7.32)$$

где суммирование проводится по всем спариваниям.

Представление (7.32) принято в физике называть правилом Вика. Случайные процессы, высшие корреляционные функции которых удовлетворяют соотношениям (7.30) и (7.32) называют **нормальными** или **гауссовыми** случайными процессами.

Упражнение 7.2. Рассмотрите 4-точечную корреляционную функцию. Убедитесь, что соотношение (7.32) сводится к следующему:

$$\begin{aligned} \langle \omega(t_4) \omega(t_3) \omega(t_2) \omega(t_1) \rangle = \langle \omega(t_4) \omega(t_3) \rangle \langle \omega(t_2) \omega(t_1) \rangle + \\ \langle \omega(t_4) \omega(t_2) \rangle \langle \omega(t_3) \omega(t_1) \rangle + \langle \omega(t_4) \omega(t_1) \rangle \langle \omega(t_3) \omega(t_2) \rangle. \end{aligned} \quad (7.33)$$

Рассмотрите одномерную случайную величину, имеющую распределение Гаусса:

$$\rho(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \exp\{-\alpha x^2\}. \text{ Убедитесь, что ее второй и четвертый моменты}$$

связаны соотношением $M_4 = 3(M_2)^2$. Найдите сходство с (7.34).

Вернемся теперь к исходной физической проблеме, задаваемой гамильтонианом (7.1). Уравнения Эйлера (6.11), записанные покомпонентно, для этого случая будут иметь вид:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\langle\hat{I}_x(t)\rangle_s &= -(\omega_0 + \omega_{1z}(t))\langle\hat{I}_y(t)\rangle_s \\ \frac{d}{dt}\langle\hat{I}_y(t)\rangle_s &= (\omega_0 + \omega_{1z}(t))\langle\hat{I}_x(t)\rangle_s, \\ \frac{d}{dt}\langle\hat{I}_z(t)\rangle_s &= 0\end{aligned}\quad (7.34)$$

где скобка $\langle \rangle_s$ означает усреднение по спиновым переменным, т.е. выполнение операции $\text{Sp}(\dots)$.

С математической точки зрения, полученные уравнения являются стохастическими дифференциальными уравнениями. Общий рецепт нахождения их решений состоит в следующем. На первом этапе стохастический процесс $\omega_{1z}(t)$ рассматривается как известная функция времени. Сами уравнения (7.34) рассматриваются как обыкновенные дифференциальные уравнения с известными коэффициентами зависящими от времени. Интересующие величины выражаются как функционалы случайного процесса. На последнем этапе осуществляется усреднение по всем реализациям случайного процесса.

Мы рассматриваем здесь простейшую ситуацию, когда случайное магнитное поле флуктуирует лишь вдоль оси Z. Поэтому проекция спина вдоль оси Z не зависит от времени вообще. Удобнее уравнения (7.35) переписать для циклических координат спина:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\langle\hat{I}^+(t)\rangle_s &= i(\omega_0 + \omega_{1z}(t))\langle\hat{I}^+(t)\rangle_s \\ \frac{d}{dt}\langle\hat{I}^-(t)\rangle_s &= -i(\omega_0 + \omega_{1z}(t))\langle\hat{I}^-(t)\rangle_s, \\ \frac{d}{dt}\langle\hat{I}_z(t)\rangle_s &= 0\end{aligned}\quad (7.35)$$

Упражнение 7.3. Из соотношения (6.11) получите (7.34) и (7.35).

Если в уравнениях (7.35) случайный процесс $\omega_{1z}(t)$ рассматривать как известную функцию времени, то формальное их решение легко находится:

$$\begin{aligned}\langle\hat{I}^\pm(t)\rangle_s &= \exp\left\{\pm i\left(\omega_0 t + \int_0^t dt_1 \omega_{1z}(t_1)\right)\right\}\langle\hat{I}^\pm\rangle_0, \\ \langle\hat{I}_z(t)\rangle_s &= \langle\hat{I}_z\rangle_0\end{aligned}\quad (7.36)$$

Следующим этапом нужно усреднить по всем реализациям случайного процесса $\omega_{1z}(t)$:

$$\langle \hat{I}^\pm(t) \rangle = \exp\{\pm i\omega_0 t\} \left\langle \exp\left\{\pm i \int_0^t dt_1 \omega_{1z}(t_1)\right\} \right\rangle \langle \hat{I}^\pm \rangle_0, \quad (7.37)$$

где скобка $\langle \dots \rangle$ означает усреднение как по всем реализациям случайного процесса, так и по спиновым переменным.

Величина (7.37) описывает спад свободной индукции (ССИ) в лабораторной системе координат. Ее можно измерить экспериментально. Мы видим, что ССИ во вращающейся системе координат пропорционален характеристическому функционалу случайного процесса $\omega_{1z}(t)$. Отметим здесь же, что если $\langle \omega_{1z}(t) \rangle \neq 0$, то соотношение (7.37) можно переписать следующими образом:

$$\langle \hat{I}^\pm(t) \rangle = \exp\{\pm i(\omega_0 + \langle \omega_{1z}(t) \rangle)t\} \left\langle \exp\left\{\pm i \int_0^t dt_1 \delta\omega_{1z}(t_1)\right\} \right\rangle \langle \hat{I}^\pm \rangle_0. \quad (7.38)$$

Из этого соотношения видно, что неусредненная часть внутренних магнитных полей дает вклад в сдвиг частоты резонанса. Флуктуирующая часть, как мы увидим далее, приводит к релаксации. В дальнейшем, как уже отмечалось, будем полагать для сокращения формул, неусредненную часть случайного магнитного поля, включенной в спиновый гамильтониан. Характеристический функционал случайного магнитного поля определяет нормированный ССИ во вращающейся системе координат:

$$g(t) = \frac{\langle \hat{I}^\pm(t) \rangle}{\langle \hat{I}^\pm(0) \rangle} = \left\langle \exp\left\{\pm i \int_0^t dt_1 \omega_{1z}(t_1)\right\} \right\rangle. \quad (7.39)$$

Для нормальных случайных процессов характеристический функционал может быть рассчитан в общем виде. Для этого разложим правую часть соотношения (7.40) в ряд Тейлора:

$$\begin{aligned} g(t) &= \left\langle \exp\left\{\pm i \int_0^t dt_1 \omega_{1z}(t_1)\right\} \right\rangle = \\ &= \sum_n \frac{(\pm i)^n}{n!} \int_0^t \int_0^t \dots \int_0^t dt_n \dots dt_1 \langle \omega_{1z}(t_n) \dots \omega_{1z}(t_1) \rangle \end{aligned} \quad (7.40)$$

Далее, поскольку все нечетные корреляционные функции равны нулю, соотношение (7.40) переписывается следующим образом:

$$g(t) = \sum_n \frac{(-1)^n}{2n!} \int_0^t \int_0^t \dots \int_0^t dt_{2n} \dots dt_1 \langle \omega_{1z}(t_{2n}) \dots \omega_{1z}(t_1) \rangle. \quad (7.41)$$

Все моменты времени в соотношении (7.42) входят равноправно, следовательно различные слагаемые в правой части разложения (7.32) дают одинаковые вклады:

$$g(t) = \sum_n \frac{(-1)^n (2n-1)!!}{2n!} \int_0^t \int_0^t \dots \int_0^t dt_{2n} \dots dt_1 \langle \omega_{1z}(t_{2n}) \omega_{1z}(t_{2n-1}) \rangle \dots \langle \omega_{1z}(t_2) \omega_{1z}(t_1) \rangle =$$

$$\sum_n \frac{1}{n!} \left(-\frac{1}{2} \int_0^t \int_0^t dt_2 dt_1 \langle \omega_{1z}(t_2) \omega_{1z}(t_1) \rangle \right)^n \quad (7.42)$$

Последняя строчка соотношения (7.42) снова сворачивается в экспоненту, которую, с учетом стационарности случайного процесса, соотношение (7.25), запишем следующим образом:

$$g(t) = \exp \left\{ -\frac{1}{2} \int_0^t \int_0^t dt_2 dt_1 \langle \omega_{1z}(t_2 - t_1) \omega_{1z}(0) \rangle \right\}. \quad (7.43)$$

Таким образом, достаточно детальное вычисление характеристического функционала стационарного нормального процесса оказывается возможным в самом общем случае.

Упражнение 7.4. Пусть $f(t)$ - четная функция времени. Докажите, что имеет место равенство:

$$\int_0^t \int_0^t dt_2 dt_1 f(t_2 - t_1) = 2 \int_0^t (t - \tau) f(\tau) d\tau. \quad (7.44)$$

Для этого сделайте замену переменных:

$$\begin{aligned} \tau_1 &= t_2 + t_1 \\ \tau_2 &= t_2 - t_1 \end{aligned}$$

и проинтегрируйте по τ_1 .

Пользуясь соотношением (7.44), формулу (7.43) преобразуем к виду:

$$g(t) = \exp \left\{ -\int_0^t (t - \tau) \langle \omega_{1z}(\tau) \omega_{1z}(0) \rangle d\tau \right\}. \quad (7.45)$$

При временах много меньших времени корреляции случайного магнитного поля $t \ll \tau_c$ бинарную корреляционную функцию $\langle \omega_{1z}(\tau) \omega_{1z}(0) \rangle$ можно аппроксимировать константой, а ССИ аппроксимировать выражением:

$$g(t) = \exp \left\{ -\frac{1}{2} \langle \omega_{1z}^2 \rangle t^2 \right\}. \quad (7.46)$$

В другом пределе $t \gg \tau_c$ спад будет экспоненциальным:

$$\begin{aligned}
g(t) &= \exp \left\{ -t \int_0^{\infty} \langle \omega_{1z}(\tau) \omega_{1z}(0) \rangle d\tau \right\} = \\
&= \exp \left\{ -\frac{t}{T_2} \right\}
\end{aligned} \tag{7.47}$$

где

$$\frac{1}{T_2} = \int_0^{\infty} \langle \omega_{1z}(\tau) \omega_{1z}(0) \rangle d\tau = \langle \omega_{1z}^2 \rangle \tau_c \tag{7.48}$$

- скорость спин-спиновой релаксации.

Упражнение 7.5. Рассмотрите частный случай экспоненциального затухания бинарной корреляционной функции (7.28). Тогда ССИ рассчитывается точно для всех времен:

$$\begin{aligned}
g(t) &= \exp \left\{ -\int_0^t (t-\tau) \langle \omega_{1z}(\tau) \omega_{1z}(0) \rangle d\tau \right\} = \\
&= \exp \left\{ -\langle \omega_{1z}^2 \rangle \int_0^t (t-\tau) \exp \left\{ \frac{\tau}{\tau_c} \right\} d\tau \right\} = \\
&\exp \left\{ -\langle \omega_{1z}^2 \rangle \left(t\tau_c - \tau_c^2 + \tau_c^2 \exp \left\{ \frac{t}{\tau_c} \right\} \right) \right\}
\end{aligned} \tag{7.49}$$

Воспроизведите опущенные выкладки и рассмотрите указанные выше пределы коротких и длинных времен.

ССИ, удовлетворяющий соотношению (7.46), называется спадом Гаусса или гауссовым спадом. ССИ, удовлетворяющий соотношению (7.47), называется спадом Лоренца. Мы видим таким образом, что в общем случае соотношение (7.45) предсказывает, что ССИ, вызванный флуктуациями нормального стационарного случайного поля будет Гауссовым при малых временах, переходящим в спад Лоренца при больших временах. Соотношение между гауссовой и лоренцевой частями спада определяется параметрами $\langle \omega_{1z}^2 \rangle$ и τ_c случайного магнитного поля.

Если время спин-спиновой релаксации, определяемое формулой (7.48) много длиннее, чем характерное время корреляций, этот предел носит **предела быстрых движений или приближения коротких времен корреляций**

$$T_2 \gg \tau_c, \tag{7.50}$$

то гауссова часть спада затрагивает несущественную начальную часть спада. ССИ в этом случае с хорошей степенью точности удовлетворяет уравнениям Блоха во вращающейся системе координат. В другом пределе медленных движений, когда

$$\langle \omega_{1z}^2 \rangle^{-1/2} \ll \tau_c, \quad (7.51)$$

ССИ в первом порядке спада можно аппроксимировать спадом Гаусса. Спад Гаусса не удовлетворяет уравнениям Блоха. В этом случае говорят об эффективном времени спин-спиновой релаксации, определяемом соотношением:

$$g(t) = \exp \left\{ - \left(\frac{t}{T_2^*} \right)^2 \right\}, \quad (7.52)$$

$$\frac{1}{T_2^*} = \sqrt{\frac{\langle \omega_{1z}^2 \rangle}{2}}. \quad (7.53)$$

Лекция № 8.

Поведение спина в постоянном и случайном магнитном полях : общий случай.

Рассмотрим теперь общий случай, когда случайное магнитное поле изотропно флуктуирует относительно всех трех осей и является нормальным стационарным трехмерным гауссовым процессом. Уравнения Эйлера в лабораторной системе координат для среднего значения вектора спина имеют следующий вид, см. (6.11):

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{I}(t) \rangle_q = \vec{\Omega}(t) \times \langle \hat{I}(t) \rangle_q, \quad (8.1)$$

где поле в частотных единицах $\vec{\Omega}(t)$ состоит из внешнего постоянного магнитного поля $\omega_0 \vec{k}$ и внутреннего стохастического поля $\vec{\omega}_1(t)$:

$$\vec{\Omega}(t) = \omega_0 \vec{k} + \vec{\omega}_1(t). \quad (8.2)$$

Отметим, что скобка $\langle \dots \rangle_q$ означает усреднение по квантовым флуктуациям, дополнительное усреднение по реализациям случайного магнитного поля в пределах данной лекции будем обозначать обычной скобкой $\langle \dots \rangle$.

Изотропность и стационарность случайного магнитного поля означает, что бинарные корреляционные функции случайного магнитного поля обладают следующими свойствами, сравни с (7.25):

$$\langle \omega_{1\alpha}(t_2) \omega_{1\beta}(t_1) \rangle = \delta_{\alpha\beta} \langle \omega_{1\alpha}(t_2 - t_1) \omega_{1\alpha}(0) \rangle = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{3} \langle \vec{\omega}_1(t_2 - t_1) \cdot \vec{\omega}_1(0) \rangle. \quad (8.3)$$

Все нечетные корреляционные функции случайного магнитного поля равны нулю, а четные корреляционные функции выражаются через бинарные корреляционные функции в соответствии с правилом Вика, сравни с (7.32):

$$\begin{aligned} \langle \omega_{1\alpha_{2N}}(t_{2N}) \omega_{1\alpha_{2N-1}}(t_{2N-1}) \dots \omega_{1\alpha_1}(t_1) \rangle = \\ \sum_{\{i_{2N} i_{2N-1} \dots i_1\}} \langle \omega_{1\alpha_{2N}}(t_{i_{2N}}) \omega_{1\alpha_{2N-1}}(t_{i_{2N-1}}) \rangle \langle \omega_{1\alpha_{i_{2N-2}}}(t_{i_{2N-2}}) \omega_{1\alpha_{2N-3}}(t_{i_{2N-3}}) \rangle \dots \langle \omega_{1\alpha_2}(t_{i_2}) \omega_{1\alpha_1}(t_{i_1}) \rangle. \end{aligned} \quad (8.4)$$

Рассмотрим теперь динамику средних значений компонент спина во вращающейся системе координат, сравни с (3.25):

$$\left. \begin{aligned} \hat{I}_x(t) &= \cos(\omega_0 t) \hat{I}_x - \sin(\omega_0 t) \hat{I}_y \\ \hat{I}_y(t) &= \sin(\omega_0 t) \hat{I}_x + \cos(\omega_0 t) \hat{I}_y \\ \hat{I}_z(t) &= \hat{I}_z \end{aligned} \right\}. \quad (8.5)$$

Легко убедиться, что вектор спина во вращающейся системе координат удовлетворяет снова уравнению Эйлера, в котором пропадает постоянное магнитное поле:

$$\frac{d}{dt} \left\langle \hat{I}(t) \right\rangle_q = \vec{\omega}_1(t) \times \left\langle \hat{I}(t) \right\rangle_q, \quad (8.6)$$

а компоненты случайного магнитного поля $\vec{\omega}_1(t)$ во вращающейся системе координат связаны с компонентами случайного магнитного поля в лабораторной системе координат следующим образом:

$$\begin{aligned} \tilde{\omega}_{1x}(t) &= \cos(\omega_0 t) \omega_{1x}(t) + \sin(\omega_0 t) \omega_{1y}(t) \\ \tilde{\omega}_{1y}(t) &= -\sin(\omega_0 t) \omega_{1x}(t) + \cos(\omega_0 t) \omega_{1y}(t) \\ \tilde{\omega}_{1z}(t) &= \omega_{1z}(t) \end{aligned} \quad (8.7)$$

Упражнение 8.1. Воспользовавшись определением (8.5) и уравнениями (8.1) убедитесь в справедливости соотношений (8.7).

Формальное интегрирование уравнения (8.6) приводит к следующему соотношению:

$$\left\langle \hat{\vec{I}}(t) \right\rangle_q = \int_0^t dt_1 \vec{\omega}_1(t_1) \times \left\langle \hat{\vec{I}}(t_1) \right\rangle_q + \left\langle \hat{\vec{I}}(0) \right\rangle_q. \quad (8.8)$$

Подставляя соотношение (8.8) в уравнение (8.6) получим:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left\langle \hat{\vec{I}}(t) \right\rangle_q &= \vec{\omega}_1(t) \times \left[\int_0^t dt_1 \vec{\omega}_1(t_1) \times \left\langle \hat{\vec{I}}(t_1) \right\rangle_q + \left\langle \hat{\vec{I}}(0) \right\rangle_q \right] = \\ &= \int_0^t dt_1 \vec{\omega}_1(t) \times \left[\vec{\omega}_1(t_1) \times \left\langle \hat{\vec{I}}(t_1) \right\rangle_q \right] + \vec{\omega}_1(t) \times \left\langle \hat{\vec{I}}(0) \right\rangle_q \end{aligned} \quad (8.9)$$

Усредним теперь соотношение (8.9) по всем реализациям случайного магнитного поля, учитывая отсутствие корреляций начального значения вектора спина с флуктуациями случайного магнитного поля, получим:

$$\frac{d}{dt} \left\langle \hat{\vec{I}}(t) \right\rangle = \int_0^t dt_1 \left\langle \vec{\omega}_1(t) \times \left(\vec{\omega}_1(t_1) \times \hat{\vec{I}}(t_1) \right) \right\rangle. \quad (8.10)$$

Отметим, что в соотношении (8.10) усреднение по квантовым флуктуациям компонент спина предполагается включенным.

Для дальнейшего воспользуемся правилом раскрытия тройного векторного произведения:

$$\vec{a} \times (\vec{b} \times \vec{c}) = \vec{b}(\vec{a} \cdot \vec{c}) - \vec{c}(\vec{a} \cdot \vec{b}). \quad (8.11)$$

В соответствии с (8.11) правую часть формулы (8.10) преобразуем к следующему виду:

$$\frac{d}{dt} \left\langle \hat{\vec{I}}(t) \right\rangle = \int_0^t dt_1 \left\langle \vec{\omega}_1(t_1) \left[\vec{\omega}_1(t_1) \cdot \hat{\vec{I}}(t_1) \right] - \hat{\vec{I}}(t_1) (\vec{\omega}_1(t_1) \cdot \vec{\omega}_1(t_1)) \right\rangle. \quad (8.12)$$

Это же соотношение перепишем покомпонентно:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left\langle \hat{I}_\alpha(t) \right\rangle &= \int_0^t dt_1 \left\langle \omega_{1\alpha}(t_1) \left(\omega_{1\beta}(t_1) \cdot \hat{I}_\beta(t_1) \right) - \hat{I}_\alpha(t_1) \left(\omega_{1\beta}(t_1) \cdot \omega_{1\beta}(t_1) \right) \right\rangle = \\ &= - \int_0^t dt_1 \left\langle \left((\omega_{1\gamma}(t_1) \cdot \omega_{1\gamma}(t_1)) \delta_{\alpha\beta} - \omega_{1\beta}(t_1) \omega_{1\alpha}(t_1) \right) \hat{I}_\beta(t_1) \right\rangle \end{aligned} \quad (8.13)$$

где по повторяющимся индексам β и γ предполагается суммирование.

Соотношение (8.13) справедливо для произвольного случайного поля $\vec{\omega}_1(t)$. Однако для получения дальнейших конкретных результатов необходима процедура “замыкания” или “расщепления”, т.е. необходимо уметь конечным образом выразить сложные

динамические корреляционные функции $\left\langle \left((\tilde{\omega}_{1\gamma}(t) \cdot \tilde{\omega}_{1\gamma}(t_1)) \delta_{\alpha\beta} - \tilde{\omega}_{1\beta}(t) \tilde{\omega}_{1\alpha}(t_1) \right) \hat{I}_\beta(t_1) \right\rangle$ через $\left\langle \hat{I}_\alpha(t) \right\rangle$ и корреляционные функции случайного магнитного поля, которые считаются известными. Эта процедура является аналогом процедуры замыкания цепочки уравнений ББГКИ (Боголюбова – Борна – Грина - Ивона) в статистической физике и именно в этом пункте вводятся основные приближения.

Приближение коротких времен корреляций (предел Редфилда).

Если компоненты случайного магнитного поля флуктуируют много быстрее характерного времени релаксации компонент спина, то используется следующее приближение:

$$\begin{aligned} & \left\langle \left((\tilde{\omega}_{1\gamma}(t) \cdot \tilde{\omega}_{1\gamma}(t_1)) \delta_{\alpha\beta} - \tilde{\omega}_{1\beta}(t) \tilde{\omega}_{1\alpha}(t_1) \right) \hat{I}_\beta(t_1) \right\rangle = \\ & = \left\langle \left((\tilde{\omega}_{1\gamma}(t) \cdot \tilde{\omega}_{1\gamma}(t_1)) \delta_{\alpha\beta} - \tilde{\omega}_{1\beta}(t) \tilde{\omega}_{1\alpha}(t_1) \right) \right\rangle \left\langle \hat{I}_\beta(t_1) \right\rangle = \\ & = \left\langle \left((\tilde{\omega}_{1\gamma}(t-t_1) \cdot \tilde{\omega}_{1\gamma}(0)) \delta_{\alpha\beta} - \tilde{\omega}_{1\beta}(t-t_1) \tilde{\omega}_{1\alpha}(0) \right) \right\rangle \left\langle \hat{I}_\beta(t_1) \right\rangle \end{aligned} \quad (8.14)$$

Подставляя далее соотношение (8.14) в (8.13) получаем следующее интегральное уравнение:

$$\frac{d}{dt} \left\langle \hat{I}_\alpha(t) \right\rangle = - \int_0^t dt_1 \left\langle \left((\tilde{\omega}_{1\gamma}(t-t_1) \cdot \tilde{\omega}_{1\gamma}(0)) \delta_{\alpha\beta} - \tilde{\omega}_{1\beta}(t-t_1) \tilde{\omega}_{1\alpha}(0) \right) \right\rangle \left\langle \hat{I}_\beta(t_1) \right\rangle. \quad (8.15)$$

В правой части интегрального уравнения (8.15) мы имеем свертку двух функций $\left\langle \left((\tilde{\omega}_{1\gamma}(t-t_1) \cdot \tilde{\omega}_{1\gamma}(0)) \delta_{\alpha\beta} - \tilde{\omega}_{1\beta}(t-t_1) \tilde{\omega}_{1\alpha}(0) \right) \right\rangle$ и $\left\langle \hat{I}_\beta(t_1) \right\rangle$, которую можно переписать следующим образом:

$$\frac{d}{dt} \left\langle \hat{I}_\alpha(t) \right\rangle = - \int_0^t dt_1 \left(\left\langle \tilde{\omega}_{1\gamma}(t_1) \cdot \tilde{\omega}_{1\gamma}(0) \right\rangle \delta_{\alpha\beta} - \left\langle \tilde{\omega}_{1\beta}(t_1) \tilde{\omega}_{1\alpha}(0) \right\rangle \right) \left\langle \hat{I}_\beta(t-t_1) \right\rangle. \quad (8.16)$$

Упражнение 8.2. Прямым вычислением убедитесь в эквивалентности уравнений (8.15) и (8.16).

Далее, если спиновые переменные изменяются много медленнее, чем затухают бинарные корреляционные функции случайного магнитного поля во вращающейся системе координат, то правую часть уравнений (8.17) можно аппроксимировать следующим образом:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \langle \hat{I}_\alpha(t) \rangle &= - \int_0^t dt_1 \left(\langle \tilde{\omega}_{1\gamma}(t_1) \cdot \tilde{\omega}_{1\gamma}(0) \rangle \delta_{\alpha\beta} - \langle \tilde{\omega}_{1\beta}(t_1) \tilde{\omega}_{1\alpha}(0) \rangle \right) \langle \hat{I}_\beta(t-t_1) \rangle \approx \\
&\approx - \int_0^t dt_1 \left(\langle \tilde{\omega}_{1\gamma}(t_1) \cdot \tilde{\omega}_{1\gamma}(0) \rangle \delta_{\alpha\beta} - \langle \tilde{\omega}_{1\beta}(t_1) \tilde{\omega}_{1\alpha}(0) \rangle \right) \langle \hat{I}_\beta(t) \rangle \approx \\
&\approx - \left(\int_0^\infty dt_1 \left(\langle \tilde{\omega}_{1\gamma}(t_1) \cdot \tilde{\omega}_{1\gamma}(0) \rangle \delta_{\alpha\beta} - \langle \tilde{\omega}_{1\beta}(t_1) \tilde{\omega}_{1\alpha}(0) \rangle \right) \right) \langle \hat{I}_\beta(t) \rangle
\end{aligned} \quad (8.17)$$

После аппроксимации (8.17) интегро-дифференциальные уравнения (8.16) становятся дифференциальными уравнениями, имеющими структуру феноменологических уравнений Блоха (6.13):

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{I}_\alpha(t) \rangle = -w_{\alpha\beta} \langle \hat{I}_\beta(t) \rangle, \quad (8.18)$$

где матрица кинетических коэффициентов $w_{\alpha\beta}$ определяется следующим выражением

$$w_{\alpha\beta} = \int_0^\infty dt_1 \left(\langle \tilde{\omega}_{1\gamma}(t_1) \cdot \tilde{\omega}_{1\gamma}(0) \rangle \delta_{\alpha\beta} - \langle \tilde{\omega}_{1\beta}(t_1) \tilde{\omega}_{1\alpha}(0) \rangle \right) \quad (8.19)$$

и по повторяющемуся индексу β предполагается суммирование.

Диагональные элементы этой матрицы являются скоростями спиновой релаксации, обратными временами релаксации, соответствующих компонент спина, а недиагональные элементы матрицы кинетических коэффициентов определяют динамический сдвиг частоты резонанса.

Упражнение 8.3. Пользуясь соотношениями (8.3) и (8.7) вычислить матрицу кинетических коэффициентов:

$$\begin{aligned}
w_{xx} &= \frac{1}{T_2} = \int_0^\infty dt \left(\langle \omega_{1y}(t) \omega_{1y}(0) \rangle \cos(\omega_0 t) + \langle \omega_{1z}(t) \omega_{1z}(0) \rangle \right) = \\
&= \frac{2}{3} \int_0^\infty dt (1 + \cos(\omega_0 t)) \langle \vec{\omega}_1(t) \cdot \vec{\omega}_1(t) \rangle
\end{aligned} \quad (8.20)$$

$$\begin{aligned}
w_{yy} &= \frac{1}{T_2} = \int_0^{\infty} dt \left(\langle \omega_{1x}(t) \omega_{1x}(0) \rangle \cos(\omega_0 t) + \langle \omega_{1z}(t) \omega_{1z}(0) \rangle \right) = \\
&= \frac{2}{3} \int_0^{\infty} dt (1 + \cos(\omega_0 t)) \langle \vec{\omega}_1(t) \cdot \vec{\omega}_1(t) \rangle
\end{aligned} \tag{8.21}$$

$$\begin{aligned}
w_{zz} &= \frac{1}{T_1} = \int_0^{\infty} dt \left(\langle \omega_{1x}(t) \omega_{1x}(0) \rangle + \langle \omega_{1y}(t) \omega_{1y}(0) \rangle \right) \cos(\omega_0 t) = \\
&= \frac{2}{3} \int_0^{\infty} dt \langle \vec{\omega}_1(t) \cdot \vec{\omega}_1(t) \rangle \cos(\omega_0 t)
\end{aligned} \tag{8.22}$$

$$\begin{aligned}
w_{xy} &= -w_{yx} = \int_0^{\infty} dt \langle \omega_{1y}(t) \omega_{1y}(0) \rangle \sin(\omega_0 t) = \\
&= \frac{1}{3} \int_0^{\infty} dt \langle \vec{\omega}_1(t) \cdot \vec{\omega}_1(0) \rangle \sin(\omega_0 t)
\end{aligned} \tag{8.23}$$

Условия применимости приближения коротких времен корреляций.

Определим характерное время корреляций случайного магнитного поля посредством соотношения:

$$\tau_0 \equiv \frac{\int_0^{\infty} d\tau \langle \vec{\omega}_1(\tau) \vec{\omega}_1(0) \rangle}{\langle (\vec{\omega}_1)^2 \rangle} \tag{8.24}$$

Упражнение 8.4. Убедитесь, что если для экспоненциально спадающих динамических корреляционных функций

$$\langle \vec{\omega}_1(t) \cdot \vec{\omega}_1(0) \rangle = \langle \vec{\omega}_1^2 \rangle \exp\left\{-\frac{t}{\tau_0}\right\} \tag{8.25}$$

выполняется соотношение (8.24).

Для корректности приближения, сделанного в формуле (8.17) необходимо, что бы затухание динамических корреляционных функций случайного магнитного поля во вращающейся системе координат было быстрее, чем соответствующее время спиновой релаксации. Для времен спин-спиновой T_2 (поперечной) и спин-решеточной (продольной) T_1 релаксаций отмеченное требования приводит к различным условиям.

В случае спин-решеточной релаксации обсуждаемые корреляционные функции содержат множитель осциллирующий с частотой ларморовской прецессии, см. соотношение (8.22), который усиливает эффективное затухание корреляционной функции при интегрировании по времени даже если время корреляций, определяемое соотношением (8.24) много длиннее времени спин-решеточной релаксации. Поэтому предел Редфилда для спин-решеточной релаксации сводится к требованию:

$$T_1 \gg \min\left(\tau_0, \frac{\pi}{\omega}\right), \quad (8.26)$$

т.е. время спин-решеточной релаксации должно быть много больше либо времени корреляций случайного магнитного поля или ларморовской прецессии спина во внешнем магнитном поле. Последнее условие можно всегда выполнить при достаточно больших магнитных полях даже в твердых телах, для которых $\tau_0 \gg T_1$.

В случае со спин-спиновой релаксацией, см. соотношения (8.20) и (8.21) z компонента случайного магнитного поля во вращающейся системе координат и в лабораторной системе координат одна и та же. Осциллирующий множитель отсутствует. Поэтому условие Редфилда более жестко, чем для спин-решеточной релаксации:

$$T_2 \gg \tau_0. \quad (8.27)$$

Это условие заведомо не выполняется в твердых телах и жидкостях с высокой вязкостью.

Упражнение 8.5. Рассмотрим подробно случай экспоненциально затухающих корреляционных функций, задаваемых соотношением (8.25). В этом случае скорости спиновых релаксаций вычисляются в явном виде.

Убедитесь, что скорость спин-решеточной релаксации равна:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \frac{2}{3} \int_0^{\infty} dt \cos \omega_0 t [\langle \bar{\omega}_1(t) \bar{\omega}_1(0) \rangle] = \frac{2}{3} \langle \omega_1^2 \rangle \operatorname{Re} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} + i\omega_0 t\right) dt = \\ &= \frac{2}{3} \langle \omega_1^2 \rangle \operatorname{Re} \int_0^{\infty} \exp\left[\left(-\frac{1}{\tau_0} + i\omega_0\right)t\right] dt = \frac{2}{3} \langle \omega_1^2 \rangle \operatorname{Re} \frac{1}{\frac{1}{\tau_0} + i\omega_0} = \frac{2}{3} \frac{\langle \omega_1^2 \rangle \tau_0}{1 + \omega_0^2 \tau_0^2}. \end{aligned}$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{3} \frac{\langle \omega_1^2 \rangle \tau_0}{1 + \omega_0^2 \tau_0^2}. \quad (8.28)$$

Аналогичным образом рассчитывается скорость спин-спиновой релаксации:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dt [\langle \bar{\omega}_1(t) \bar{\omega}_1(0) \rangle] &= \int_0^\infty \langle \omega_1^2 \rangle \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) dt = \langle \omega_1^2 \rangle \tau_0 \\ \frac{1}{T_2} &= \frac{1}{2} \frac{1}{T_1} + \frac{1}{3} \int_0^\infty dt [\langle \bar{\omega}_1(t) \bar{\omega}_1(0) \rangle] = \frac{1}{2} \frac{2}{3} \left(\frac{\tau_0}{1 + \omega_0^2 \tau_0^2} \right) \langle \omega_1^2 \rangle + \frac{1}{3} \langle \omega_1^2 \rangle \tau_0, \\ &= \frac{1}{3} \left(\frac{\tau_0}{1 + \omega_0^2 \tau_0^2} \right) \langle \omega_1^2 \rangle + \frac{1}{3} \langle \omega_1^2 \rangle \tau_0 \end{aligned}$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{3} \frac{\langle \omega_1^2 \rangle \tau_0}{1 + \omega_0^2 \tau_0^2} + \frac{1}{3} \langle \omega_1^2 \rangle \tau_0. \quad (8.29)$$

Динамический сдвиг частоты равен:

$$\begin{aligned} \Delta \omega_d = w_{xy} = -w_{yx} &= \int_0^\infty dt \langle \omega_{1y}(t) \omega_{1y}(0) \rangle \sin(\omega_0 t) = \\ &= \frac{1}{3} \int_0^\infty dt \langle \bar{\omega}_1(t) \cdot \bar{\omega}_1(0) \rangle \sin(\omega_0 t) = \frac{1}{3} \frac{\langle \omega_1^2 \rangle \tau_0^2}{1 + \omega_0^2 \tau_0^2} \omega_0 = \\ &= \frac{1}{2} \frac{\omega_0 \tau_0}{T_1} \end{aligned} \quad (8.30)$$

Температурная зависимость времен спиновой релаксации.

Температурная зависимость времен спиновой релаксации содержится в зависимости времени корреляций случайного магнитного поля τ_0 от температуры. Для жидких сред простейшей модельной аппроксимацией будет, например, следующая:

$$\tau_0 = \frac{\hbar}{k_B T} \exp\left\{ \frac{E_a}{k_B T} \right\}, \quad (8.31)$$

где k_B - постоянная Больцмана, E_a - энергия активации.

Легко убедиться, что время корреляции обладает следующими предельными свойствами:

$$\tau_0(T) = \frac{\hbar}{k_B T} \exp\left\{ \frac{E_a}{k_B T} \right\} = \begin{cases} \infty & T \rightarrow 0 \\ 0 & T \rightarrow \infty \end{cases}. \quad (8.32)$$

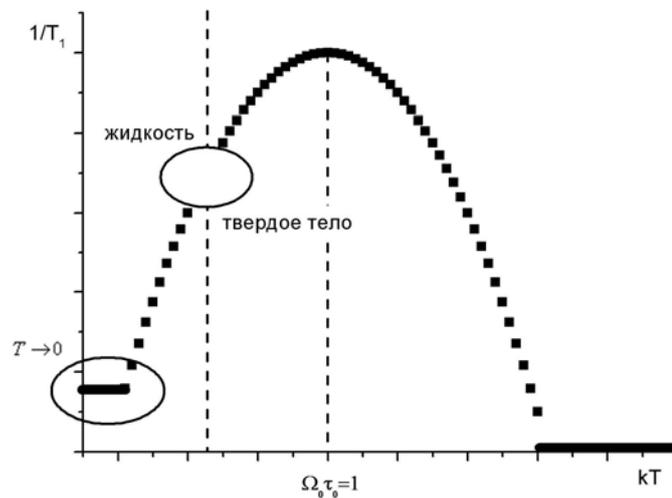
Время спин-решеточной релаксации, определяемое соотношением (8.28) обладает следующими предельными свойствами:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2 \langle \omega_1^2 \rangle \tau_0}{3 (1 + \omega_0^2 \tau_0^2)} = \begin{cases} \frac{2}{3} \langle \omega_1^2 \rangle \tau_0 & T \rightarrow \infty \\ \frac{2 \langle \omega_1^2 \rangle}{3 \omega_0^2 \tau_0} & T \rightarrow 0 \end{cases} \quad (8.33)$$

Из предыдущего соотношения (8.32) легко видеть, что в обоих предельных случаях скорость спин-решеточной релаксации стремится к нулю, а время спин-решеточной релаксации стремится к бесконечности. При выполнении соотношения:

$$\omega_0 \tau_0(T) = 1 \quad (8.34)$$

скорость спин-решеточной релаксации проходит через максимум, а время спин-решеточной релаксации проходит через минимум. Подобное поведение скорости спин-решеточной релаксации имеет простое качественное объяснение. Спин-решеточная релаксация связана с энергетическим обменом спиновой системы и решетки квантами энергии равными $\hbar \omega_0$.



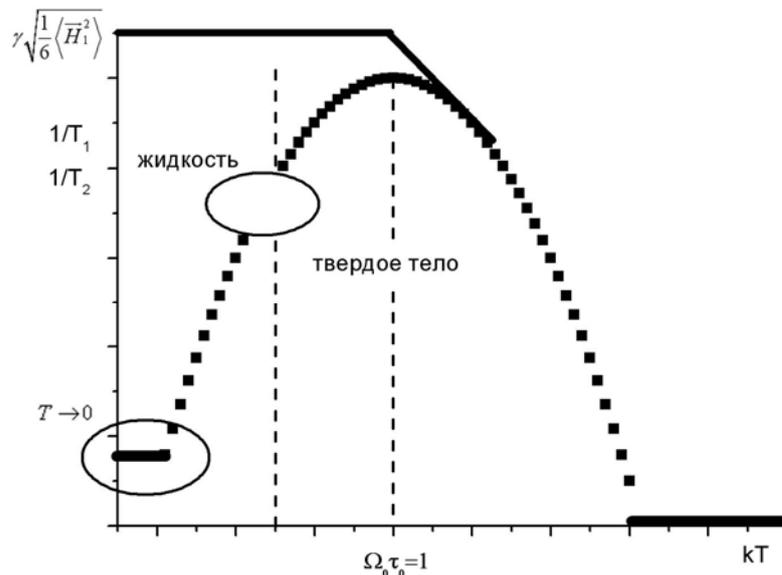
Температурная зависимость скорости спин – решеточной релаксации

При низких температурах в решетке мало динамических мод движения обладающих соответствующими энергиями. Поэтому скорость спин-решеточной релаксации мала и с ростом температуры она вначале возрастает пока $\omega_0 \tau_0(T) \geq 1$. При дальнейшем возрастании температуры тепловое движение решетки становится настолько интенсивным, что случайное поле начинает очень быстро флуктуировать и скорость спин-

решеточной релаксации вновь начинает уменьшаться. Отметим, что при формальном устремлении температуры в соотношении (8.33) к нулю, скорость спин-решеточной релаксации обращается в ноль. На самом деле, однако, скорость спин-решеточной релаксации при абсолютном нуле остается конечной за счет нулевых квантовых колебаний решетки, не учтенным в изложенном подходе (см. [7, 8]).

Температурное поведение скорости спин-спиновой релаксации существенно иное:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{3} \frac{\langle \omega_1^2 \rangle \tau_0}{1 + \omega_0^2 \tau_0^2} + \frac{1}{3} \langle \omega_1^2 \rangle \tau_0 = \begin{cases} \frac{2}{3} \langle \omega_1^2 \rangle \tau_0 & T \rightarrow \infty \\ \frac{1}{3} \langle \omega_1^2 \rangle \tau_0 & T \rightarrow 0 \end{cases} \quad (8.35)$$



Температурные зависимости скорости спин – решеточной и спин – спиновой релаксации

При высоких температурах, или низких частотах, когда $\omega_0 \tau_0(T) \leq 1$ скорости спин-решеточной и спин-спиновой релаксаций совпадают. При дальнейшем понижении температуры скорость спин-решеточной релаксации падает, скорость же спин-спиновой релаксации продолжает возрастать. Это происходит за счет флуктуаций z компоненты случайного магнитного поля, см. соотношения (8.20 и 8.21) приводящей к дефазировке проекции вектора спина в плоскости XY. При формальном обращении температуры в ноль, соотношение (8.35) предсказывает бесконечно большую скорость спин-спиновой релаксации. Это на самом деле артефакт приближения коротких времен корреляций, корректного при выполнении условий (8.27). Как только температура становится достаточно малой и время корреляций случайного магнитного поля становится сравнимым со временем спин-спиновой релаксации $\tau_0 \sim T_2$, нарушается условие

приближения коротких времен корреляций. Спад ССИ перестает быть экспоненциальным (спадом Лоренца), начальная часть становится гауссовой, а время спин-спиной релаксации перестает зависеть от температуры (см. предыдущую лекцию, соотношение (7.53)) .

Динамический сдвиг частоты, задаваемый соотношением (8.30), при характерных параметрах экспериментов мал и в известных автору исследованиях им пренебрегают.

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.
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. Н.Ф.Фаткуллин. Обобщенные кинетические уравнения Блоха-Вангснесса-Редфилда. Учебное пособие. КФ(П)У, 2012.
16. Фаткуллин Н.Ф. Метод проекционных операторов Цванцига – Мори: Обобщенное уравнение Ланжевена. (Учебное пособие). Казань. КГУ. 1999.