

Неэргодическая динамика системы ядерных спинов 1/2 с равными константами спин-спинового взаимодействия

М. Г. Рудавец, Э. Б. Фельдман¹⁾

Институт проблем химической физики РАН, 143432 Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 29 апреля 2002 г.

Получено точное решение для эволюции поляризаций ядерных спинов в системе с одинаковой константой g , спин-спинового взаимодействия (ССВ) между всеми парами спинов, если в начальный момент времени был поляризован только один (первый) спин. Показано, что поляризация первого спина $P_1(t)$ имеет вид периодических пульсаций во времени с периодом $4\pi/g$. На каждом периоде функция $P_1(t)$ изменяется от начального значения $P(0) = 1$ до $1/3$ в течение промежутка времени порядка $t \approx 4\pi/Ng$, когда число спинов $N \gg 1$, и остается в состоянии $P_1(t) = 1/3$ практически в течение всего периода. Простая классическая модель в рамках теории среднего поля объясняет физическую причину неэргодической динамики рассмотренной системы.

PACS: 05.30.Ch, 76.20.+q

Исследование долговременных асимптотик продольного спинового порядка важно для получения структурной информации о кристаллических и аморфных телах из спин-диффузионных экспериментов ЯМР [1]. В статистической физике для таких исследований привлекается эргодическая гипотеза [2], позволяющая описать [3] квазиравновесное состояние многочастичной спиновой системы. Хотя использование эргодической гипотезы является в ряде случаев вполне оправданным (см., например, [4]), численный и аналитический анализы динамики одномерных систем дипольно взаимодействующих ядерных спинов показали [5–7], что квазиравновесные состояния, устанавливающиеся в таких системах при временах от сотен микросекунд до нескольких миллисекунд, являются неэргодическими.

В настоящем письме изучается динамика трехмерной системы ядерных спинов в постоянном магнитном поле \mathbf{H}_0 направление которого определяет ось z , и одинаковой константой g спин-спинового взаимодействия (ССВ) между всеми парами спинов. Гамильтониан такой системы имеет вид

$$H = \omega \sum_{n=1}^N I_{nz} + \frac{g}{2} \sum_{m \neq n}^N \{ \zeta I_{mz} I_{nz} - I_{mx} I_{nx} - I_{my} I_{ny} \}, \quad (1)$$

где $\omega = \gamma H_0$, γ – гиромагнитное отношение, N – число спинов в системе, ζ – произвольная константа, $I_{n\alpha}$ – операторы проекций углового момента спина n на ось $\alpha = x, y, z$. При $N = 3, 4$ такая модель описывает динамику протонных спинов в молекулах

CH_3 , CH_4 , NH_4Cl . Однако основным достоинством этой модели является возможность получения точного решения для динамики многоспиновой системы при любом N . Мы предполагаем, что при $t = 0$ матрица плотности системы $\sigma(t)$ отвечает высокотемпературному приближению [8], $\sigma(0) = I_{1z}$, то есть в начальный момент времени поляризация сосредоточена только на спине 1. Поляризация спина n в момент времени t определяется по формуле

$$P_n(t) = \text{tr} \{ e^{iHt} I_{1z} e^{-iHt} I_{nz} \} / \text{tr} \{ I_{1z}^2 \}. \quad (2)$$

Корреляционная функция в (2) не изменится, если гамильтониан (1) заменить на

$$H' = -\frac{g}{2} \mathbf{I}^2, \quad \mathbf{I} = \sum_{n=1}^N \mathbf{I}_n, \quad (3)$$

где \mathbf{I} есть полный спин кластера из N спинов. Среди набора поляризаций $P_n(t)$ (2) достаточно рассчитать поляризацию $P_1(t)$ только спина 1, так как полная поляризация всех спинов не изменяется со временем, то есть $\sum_{n=1}^N P_n(t) = 1$, и поляризации всех спинов, кроме спина 1, всегда одинаковы. Итак, мы будем рассчитывать

$$P_1(\tau) = \text{tr} \{ e^{i\tau \mathbf{I}^2} I_{1z} e^{-i\tau \mathbf{I}^2} I_{1z} \} / \text{tr} \{ I_{1z}^2 \}, \quad (4)$$

где введено безразмерное время $\tau = \frac{1}{2}gt$. Расчет (4) проводится на основе методов теории связанных угловых моментов [9]. При этом весь N -спиновый кластер разбивается на две подсистемы, A и B . Подсистема A состоит из одного спина 1, а подсистема B – из остальных $N-1$ спинов. Полный спин системы равен

¹⁾e-mail: feldman@icp.ac.ru

$\mathbf{I} = \mathbf{I}_A + \mathbf{I}_B$. Квантовые состояния $|I_A m_A\rangle, |I_B m_B\rangle$ подсистем A и B связаны с состоянием $|I_A, I_B, I, m\rangle$ всего N -спинового кластера посредством коэффициентов Клебша–Гордана [9, 10]:

$$|I_A, I_B, I, m\rangle = \sum_{\substack{m_A = \pm \frac{1}{2} \\ m_B = m - m_A}} C_{I_A m_A, I_B m_B}^{I m} |I_A m_A\rangle |I_B m_B\rangle, \quad (5)$$

где $I_A = 1/2$ и $m_A = \pm 1/2$ есть квантовые числа спина 1 и его z -компоненты, соответственно, а I_B и m_B есть квантовые числа полного спина подсистемы B и его z -компоненты. Используя полноту и ортонормированность базиса (5) при фиксированных $I_A = 1/2$ и I_B , можно представить корреляционную функцию $P_1(t)$ (4) в виде

$$P_1(\tau) = 2^{-(N-2)} \sum_{I_B = I_B^{\min}}^{(N-1)/2} w(I_B) \sum_{\substack{|I_B - \frac{1}{2}| \leq I' \leq I_B + \frac{1}{2} \\ |I_B - \frac{1}{2}| \leq I' \leq |I_B + \frac{1}{2}|}} \times \\ \times \sum_{\substack{-I' \leq m \leq I' \\ -I' \leq m' \leq I'}} \delta_{m, m'} e^{i\tau\{I(I+1) - I'(I'+1)\}} \times \\ \times \left(\sum_{m_A = \pm \frac{1}{2}} m_A C_{\frac{1}{2} m_A, I_B m - m_A}^{I' m'} C_{\frac{1}{2} m_A, I_B m - m_A}^{I m} \right)^2, \quad (6)$$

где

$$w(I_B) = \frac{2I_B + 1}{N} \binom{N}{I_B + (N+1)/2} \quad (7)$$

определяет полное число m -состояний в подсистеме B с заданным спином I_B , $I_B^{\min} = 0$ для нечетного числа спинов N и $I_B^{\min} = 1/2$ для четного числа спинов N [10]. При этом поляризация $P_1(\tau)$ (6) представляется в виде суммы постоянной \overline{P}_1 и осциллирующей $P_1^{\text{osc}}(\tau)$ частей:

$$P_1(\tau) = \overline{P}_1 + P_1^{\text{osc}}(\tau). \quad (8)$$

При нечетном числе N спинов в кластере сумма (6) равна

$$\overline{P}_1 = \frac{N+2}{3N}, \quad P_1^{\text{osc}}(\tau) = \sum_{k=0}^{(N-1)/2} A_k(N) \cos(\tau(N-2k)), \quad (9)$$

где

$$A_k(N) = \frac{2^{4-N}}{3N} \binom{N+1}{2-k} \binom{N-1}{2-k} \binom{N}{k}. \quad (10)$$

При четном числе N спинов

$$\overline{P}_1 = \frac{N+2 - 2^{1-N} \binom{N}{N/2}}{3N},$$

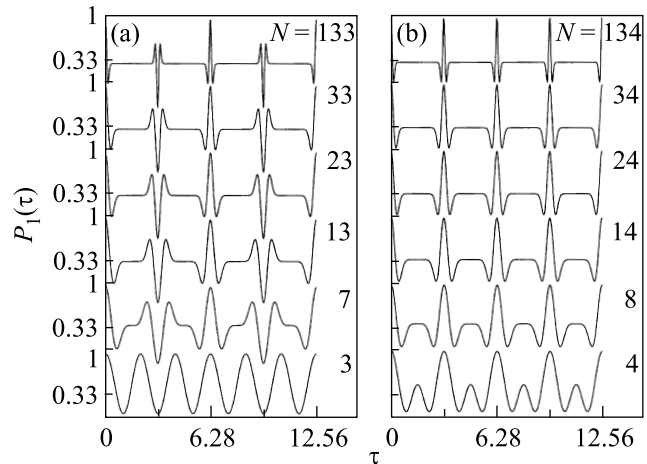
$$P_1^{\text{osc}}(\tau) = \sum_{k=0}^{N/2-1} A_k(N) \cos(\tau(N-2k)) \quad (11)$$

с коэффициентом $A_k(N)$ (10). Выражение для \overline{P}_1 в (9) приведено без вывода в [6].

Формулы (8)–(11) показывают, что усредненная по времени поляризация первого спина

$$\overline{P}_1 = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T P_1(\tau) d\tau \quad (12)$$

отличается от поляризации каждого из остальных спинов в N -спиновом кластере. При $N \gg 1$ на первом спине остается 1/3 часть начальной поляризации $P_1(0) = 1$, в то время как поляризация каждого из остальных спинов равна $2/3N$ при $N \gg 1$. Интуитивно ожидавшегося выравнивания поляризаций всех спинов за большой промежуток времени из-за процессов спиновой диффузии [11] в этой модели не происходит, то есть динамика модели является неэргодической. На рисунке (а) показаны временные эво-



Зависимость поляризации $P_1(\tau)$ первого спина от безразмерного времени $\tau = gt/2$ для разных значений полного числа N спинов в спиновом кластере: (а) N нечетно (см. формулу (9)), (б) N четно (см. формулу (11))

люции поляризации первого спина $P_1(\tau)$, когда полное число N спинов в кластере является нечетным. В соответствии с формулой (9) эволюция поляризации $P_1(t)$ является периодической с периодом $4\pi/g$. За время $t \approx 4\pi/Ng$ при $N \gg 1$ поляризация $P_1(t)$ изменяется от начального значения $P_1(0) = 1$ до стационарного плато, которое сохраняется в течение почти всего периода эволюции за исключением узкого интервала времени порядка $t \approx 4\pi/Ng$. Это стационарное значение поляризации практически совпадает со средней поляризацией, определяемой формулой (12).

Из-за стационарного плато профиля поляризации и периодичности пульсаций поляризации неэргодическое поведение поляризации проявляется в этой модели более ярко, чем в линейных цепочках и кольцах ядерных спинов с XU -гамильтонианом [12, 13].

На рисунке (b) показаны временные эволюции поляризации первого спина, $P_1(t)$, когда полное число N спинов в кластере является четным. В этом случае период функции $P_1(t)$ (11) равен $2\pi/g$. Основные особенности функции $P_1(t)$ одинаковы для четных и нечетных N . При $N \rightarrow \infty$ средняя поляризация на первом спине $\overline{P_1(t)}$ всегда равна $1/3$. Динамика системы является неэргодической при любом N .

Приведем качественное обоснование неэргодической динамики, привлекая простую классическую модель среднего поля к спиновым системам с бесконечным радиусом взаимодействия. Рассмотрим $N \gg 1$ классических моментов, связанных взаимодействием с бесконечным радиусом. Каждый из $N - 1$ моментов создает на моменте 1 одинаковое поле порядка N^{-1} , и, следовательно, все $N - 1$ моментов создают конечное поле $O(1)$. Для оценки $\overline{P_1(t)}$ допустим, что $N - 1$ моментов создают на моменте 1 эффективное поле $\mathbf{H}_{ef}(t)$, равновероятное по всем направлениям со средним, равным 0. Раскладывая поляризацию момента 1 на параллельную, $P_1^{\parallel}(t)$, и перпендикулярную, $P_1^{\perp}(t)$, составляющие по отношению к $\mathbf{H}_{ef}(t)$ устанавливаем, что при усреднении по ансамблю N спиновых кластеров суммарный вклад компонент $P_1^{\perp}(t)$ в поляризацию на моменте 1 обращается в 0, так что поляризация $\overline{P_1(t)}$ определяется проекциями на ось z компонент $P_1^{\parallel}(t)$ и равна

$$\overline{P_1(t)} = \langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3, \quad (13)$$

где θ есть угол между осью z и $\mathbf{H}_{ef}(t)$ и усреднение в (13) проводится по углам. Таким образом, аргументы классического среднего поля дают конечную величину ($= 1/3$) средней по времени поляризации первого спина. Хотя численное значение $\overline{P_1(t)}$ из (13) и совпадает с квантовым значением из (9)–(11), в рамках приведенной классической модели трудно объяснить, например, восстановление начальной поляризации через время $t = 4\pi/g$, отвечающее наименьшей характерной частоте квантовой спиновой системы. Для этого нужно использовать точный квантовый результат (9)–(11), показывающий периодичность (обратимость) спиновой динамики.

На первый взгляд, полученный эффект “локализации” (неэргодичности) поляризации на первом спи-

не ($\overline{P_1(t)} = 1/3$ вместо ожидавшегося $O(1/N)$) можно было бы качественно объяснить как проявление обратимости квантовой динамики. Наши предварительные расчеты показывают, однако, что “локализация” поляризации $\overline{P_1(t)}$ проявляется и в том случае, когда на первый спин действует дополнительно случайное во времени внешнее поле, описываемое телеграфным процессом [14]. В этом случае спиновая динамика является необратимой и неэргодической.

Точный расчет динамики многочастичной системы с гамильтонианом (1) обязан простой форме спин-спиновых взаимодействий. Теория, описывающая спиновую динамику в системах ядерных спинов с диполь-дипольным взаимодействием еще недостаточно развита, чтобы дать обоснование эргодического диффузионного поведения, наблюдаемого современными методами ЯМР [15].

Авторы благодарны Д. Э. Фельдману и С. В. Иорданскому за полезные обсуждения затронутых вопросов. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 01-03-33273).

1. S. Zhang, V. H. Meier, and R. R. Ernst, Phys. Rev. Lett. **69**, 2149 (1992).
2. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, М.: Наука, 1995.
3. Д. Н. Зубарев, *Неравновесная статистическая термодинамика*, М.: Наука, 1974.
4. Ф. С. Джепаров, ЖЭТФ **116**, 1398 (1999).
5. R. Brüschweiler and R. R. Ernst, Chem. Phys. Lett. **264**, 393 (1997).
6. J. S. Waugh, Mol. Phys. **95**, 731 (1998).
7. E. V. Fel'dman and S. Lacelle, J. Chem. Phys. **108**, 4709 (1998).
8. Ч. Слехтер, *Введение в теорию магнитного резонанса*, М.: Мир, 1967.
9. Е. Вигнер, *Теория групп*, М.: ИЛ., 1961.
10. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, М.: Наука, 1974.
11. N. Bloembergen, Physica **15**, 386 (1949).
12. E. V. Feldman, R. Brüschweiler, and R. R. Ernst, Chem. Phys. Lett. **294**, 297 (1998).
13. E. V. Fel'dman and M. G. Rudavets, Chem. Phys. Lett. **311**, 453 (1999).
14. В. И. Кляцкин, *Стохастические уравнения и волны в случайно-неоднородных средах*, М.: Наука, 1980.
15. W. Zhang and D. G. Cory, Phys. Rev. Lett. **80**, 1324 (1998).