Письма в ЖЭТФ, том 39, вып. 12, стр. 537 – 539 *25 июня 1984 г.*

О ТЕРМОДИНАМИКЕ СПИНОВЫХ СИСТЕМ В ПЕРИОДИЧЕСКИХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

Э.Б.Фельдман

Показано, что при эволюции спиновой системы в многоимпульсных экспериментах многоспиновые резонансные процессы вызывают перестройку квазиравновесных состояний. Эта перестройка является причиной расходимости степенных разложений эффективных гамильтонианов.

1. Динамика связанных диполь-дипольным взаимодействием (ДДВ) спинов, на которые действует периодическое быстроосциллирующее поле, может быть изучена с помощью не зависящего от времени эффективного гамильтониана [1 - 3]. В результате усреднения ДДВ внешним полем для этого гамильтониана получается степенной ряд по параметру $\epsilon = t_c \omega_{\text{лок}}$, где t_c – период поля, а $\omega_{\text{лок}} \sim \| \hat{\mathcal{H}}_d \|$ ($\hat{\mathcal{H}}_d$ – гамильтониан ДДВ). Термодинамические методы [4], примененные к системе с усредненными ДДВ, дают результаты, хорошо согласующиеся с измерениями [5 - 7], которые проведены при временах $t \sim T_2$ ($T_2 \sim \omega^{-1}_{\text{лок}}$). Однако при $T_{1\rho} \gg t \gg T_2$ ($T_{1\rho}$ – время спин-решеточной релаксации во вращающейся системе координат (ВСК), $T_{1\rho} \gg T_2$) имеют место существенные расхождения между теорией, основанной на не зависящем от времени эффективном гамильтониане [1], и экспериментом [6]. В то же время теоретическое исследование релаксационных процессов при $T_{1\rho} \gg t \gg T_2$ весьма важно в связи с исследованиями медленных молекулярных движений в твердом веществе [8].

В настоящей работе показано, что причина расхождения теории с экспериментом состоит в том, что при $t \gg T_2$ степенное разложение эффективного гамильтониана, с успехом использованное при $t \sim T_2$, становится расходящимся. Расходимость возникает из-за многоспиновых резонансных процессов [9], которые важны при $T_{1\rho} \gg t \gg T_2$. Мы покажем также, что наиболее существенный из этих процессов формирует при $t \gg T_2$ новое квазиравновесное состояние системы, и укажем способ построения эффективных гамильтонианов, позволяющих описать динамику спинов при $T_{1\rho} \gg t \gg T_2$.

2. Сходимость степенных разложений эффективных гамильтонианов исследуем на примере точно решаемой задачи, когда спин ($s = 1/2$) помещен в постоянное и циркулярно поляризованное магнитные поля. В этом случае уравнение для матрицы плотности $\rho(t)$ имеет вид

$$i \frac{d\rho(t)}{dt} = \left[\omega_0 \hat{S}_z + \frac{\omega_1}{2} \left(e^{-i\omega t} \hat{S}^{1} + e^{i\omega t} \hat{S}^{-1} \right), \rho(t) \right], \tag{1}$$

где $\hat{S}_\alpha$ ($\alpha = x, y, z$) – матрицы Паули, $\hat{S}^{\pm 1} = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y$, ω – частота переменного поля и ω_0, ω_1 – амплитуды постоянного и переменного магнитных полей (в частотных единицах).

В этой простейшей задаче удается не только получить степенное разложение не зависящего от времени эффективного гамильтониана по параметру $\lambda = 1/\omega$ (разложение Магнуса [10]), но и найти его сумму $\bar{\hat{\mathcal{H}}}(\lambda)$, которая определяется выражением

$$\bar{\hat{\mathcal{H}}}(\lambda) = \left\{1 - \frac{1}{\sqrt{1 - [2\omega_0\lambda - (\omega_0^2 + \omega_1^2)\lambda^2]}}\right\}\left[(\omega_0 - {}^1/_\lambda)\hat{S}_z + \omega_1\hat{S}_x\right]. \tag{2}$$

Для решения вопроса о сходимости полученного ряда аналитически продолжим $\bar{\hat{\mathcal{H}}}(\lambda)$ на плоскость комплексной переменной λ. Такое продолжение возможно на внутренность круга $|\lambda| < 1/\sqrt{\omega_0^2 + \omega_1^2}$. При этом на окружности $|\lambda| = 1/\sqrt{\omega_0^2 + \omega_1^2}$ имеются две особые точки (точки ветвления) $\bar{\hat{\mathcal{H}}}(\lambda)$ $\left(\lambda_{1,2} = \dfrac{\omega_0 \pm i\omega_1}{\omega_0^2 + \omega_1^2}\right)$. Отсюда следует [11], что радиус сходимости разложения Магнуса равен $1/\sqrt{\omega_0^2 + \omega_1^2}$. Утверждение [12] о сходимости этого разложения при любых λ ошибочно. Обычно $\omega_1 \ll \omega_0$, тогда разложение Магнуса сходится при $\omega > \omega_0$, т. е. когда частота переменного поля превосходит резонансную частоту системы и расходится в противоположном случае.

3. Укажем на принципиальную возможность получения степенных разложений эффективных гамильтонианов с гораздо большим радиусом сходимости. Чтобы найти такие разложения, перейдем в (1) в представление взаимодействия по полевому члену $\omega_0\hat{S}_z$. В этом представлении переменное поле осциллирует с частотой $\Delta\omega = \omega_0 - \omega$ и определенное методом [1] степенное разложение эффективного гамильтониана по параметру $\lambda' = 1/\Delta\omega$ оказывается сходящимся при $|\lambda'| < 1/\omega_1$. Таким образом, радиус сходимости найденного здесь ряда существенно больше полученного в п. 2, поскольку $1/\omega_1 \gg 1/\sqrt{\omega_0^2 + \omega_1^2}$ $(\omega_1 \ll \omega_0)$.

4. Применим изложенные выше соображения к исследованию динамики системы спинов, связанных ДДВ, на которую действует многоимпульсная последовательность $90^0_y - \tau - (\varphi_x - 2\tau)^N$, где φ_x обозначает ВЧ импульс, поворачивающий спины на угол φ вокруг оси x, 2τ – расстояние между импульсами. Через время $t \sim T_2$ в спиновой системе установится квазиравновесие [9, 4] с матрицей плотности ρ, которая в высокотемпературном приближении имеет вид

$$\rho = \frac{1}{Z}(1 - \beta\hat{\mathcal{H}}), \qquad Z = \mathrm{Sp}(1), \tag{3}$$

где β – обратная спиновая температура, а гамильтониан $\hat{\mathcal{H}}$ при $\varphi/_{2\tau} \sim \omega_{\text{лок}}$ с точностью до членов $\sim \epsilon\omega_{\text{лок}}$ определяется формулой

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\varphi}{2\tau}\hat{S}_x - \frac{1}{2}\hat{\mathcal{H}}_{dx} + \frac{\sin\varphi}{\varphi}(\hat{\mathcal{H}}_d^2 + \hat{\mathcal{H}}_d^{-2}), \tag{4}$$

причем $\hat{\mathcal{H}}_{dx}$ – секулярная (относительно оси x ВСК), а $\hat{\mathcal{H}}_d^{\pm 2}$ – несекулярные части ДДВ [4]. Квазиравновесная намагниченность при $t \sim T_2$, рассчитанная с помощью (3) и (4), согласуется с экспериментальными данными. В то же время из (3) и (4) следует, что и при $T_{1\rho} \gg t \gg T_2$ намагниченность системы конечна. Напротив, эксперименты [6] показывают, что при $T_{1\rho} \gg t \gg T_2$ намагниченность медленно затухает до нуля.

С целью упрощения дальнейшего анализа положим $\varphi \approx 2\pi/n$ (n – четное число, $|\varphi - \frac{2\pi}{n}| \lesssim \epsilon$, практическое значение имеют $4 \leqslant n \leqslant 8$). В этом случае определяющую роль в разогреве системы при $t \gg T_2$ играет n-спиновый резонансный процесс поглощения энергии внешних полей, сопровождающийся одновременным переворотом n спинов [9]. Амплитуда возмущения, ответственного за этот процесс, $\sim \epsilon^{n/2}\omega_{\text{лок}}$ [9], поэтому при $t \sim T_2$ влиянием n-спинового резонанса на динамику системы можно пренебречь. При этом (4) дает хорошее приближение эффективного гамильтониана.

Однако указанным резонансом уже нельзя пренебречь ко времени $t \sim W^{-1} \gg T_2$($W \sim \sim \epsilon^n \omega_{\text{лок}} \exp\left\{-\dfrac{(2\pi - n\varphi)^2}{6\epsilon^2}\right\}$ – вероятность этого процесса [2]. Учесть резонансный процесс, уточняя (4) путем вычисления членов высших порядков, невозможно из-за расходимости получаемого разложения.

Воспользуемся теперь соображениями п. 3, для чего перейдем во вращающуюся с частотой $\pi/n\tau$ вокруг оси x ВСК систему координат и в ней методом [1] усредним ДДВ последовательностью ВЧ импульсов. Тогда усредненный гамильтониан $\hat{\mathcal{H}}$ имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}} = \left(\frac{\varphi}{2\tau} - \frac{\pi}{n\tau}\right)\hat{S}_x - \frac{1}{2}\hat{\mathcal{H}}'_{dx} + \hat{R}^n + \hat{R}^{-n}, \qquad (5)$$

где секулярная часть ДДВ $\hat{\mathcal{H}}'_{dx}$ отличается от $\hat{\mathcal{H}}_{dx}$ членами $\sim \epsilon\omega_{\text{лок}}$, а $\hat{R}^{\pm n}$ – несекулярные члены ДДВ, вызывающие переходы с изменением ориентации n-спинов.

Ко времени $t \sim W^{-1}$ в спиновой системе установится квазиравновесие (3), причем гамильтониан $\hat{\mathcal{H}}$ теперь дается (5). Соответствующая квазиравновесная намагниченность оказывается $\sim \dfrac{|2\pi - n\varphi|}{n\varphi}$ от ее значения при $t \sim T_2$.

Таким образом, медленное затухание намагниченности, наблюдаемое при $T_{1\rho} \gg t \gg T_2$ [6], можно объяснить перестройкой квазиравновесия (3), которое при $t \sim T_2$ определяется гамильтонианом (4), а при $t \sim W^{-1}$ – гамильтонианом (5).

Автор благодарен В.И.Мацаеву, Б.Н.Провоторову за помощь в работе и Э.И.Рашба за полезное обсуждение результатов.

Литература

1. *Haeberlen U., Waugh J.S.* Phys. Rev., 1968, **175**, 453.
2. *Провоторов Б.Н., Фельдман Э.Б.* ЖЭТФ, 1980, **79**, 2206.
3. *Буишвили Л.Л., Волжан Е.Б., Менабде М.Г.* ТМФ, 1981, **46**, 251.
4. *Гольдман М.* Спиновая температура и ЯМР в твердых телах, М.: Мир, 1972,
5. *Rhim W.K., Burum D.P., Elleman D.D.* Phys. Rev. Lett., 1976, **37**, 1764.
6. *Ерофеев Л.Н., Шумм Б.А.* Письма в ЖЭТФ, 1978, **27**, 161.
7. *Suwelack D., Waugh J.S.* Phys. Rev., 1980, **B22**, 5110.
8. *Rhim W.K., Burum D.P., Elleman D.D.* J. Chem. Phys., 1978, **68**, 692.
9. *Иванов Ю.Н., Провоторов Б.Н., Фельдман Э.Б.* ЖЭТФ, 1978, **75**, 1847.
10. *Magnus W.* Comm., Pure Appl. Math., 1954, **7**, 649.
11. *Евграфов М.А.* Аналитические функции, М.: Наука, 1965.
12. *Maricq M.* Phys. Rev., 1982, **B25**, 6622.

Отделение института
химической физики
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
11 апреля 1984 г.