Физика твердого тела, 1997, том 39, № 3

Интенсивности многоквантовых когерентностей в разбавленной системе спинов

© *А.К. Хитрин*

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

(Поступила в Редакцию 21 мая 1996 г.)

Вычислена временна́я эволюция интенсивностей многоквантовых когерентностей в магниторазбавленной системе спинов, связанных диполь-дипольными взаимодействиями. Показано, что по сравнению с концентрированными системами изменяется не только временно́й масштаб, но и сам вид зависимости от времени.

Многоквантовую спектроскопию ЯМР можно рассматривать как обобщение Фурье-спектроскопии. Если обычный спектр магнитного резонанса (одноквантовый) есть Фурье-образ временно́й корреляционной функции поперечной намагниченности, то многоквантовые спектры представляют собой Фурье-образы корреляционных функций более сложных многоспиновых операторов. Эксперимент [1] состоит из трех основных периодов. На первом, подготовительном, длительностью τ начальная матрица плотности $\rho(0)$ под действием не коммутирующего с ней гамильтониана $\mathcal{H}$ превращается в $\rho(\tau)$. На втором периоде эволюции длительностью t система развивается под действием другого гамильтониана, и одновременно осуществляется вращение вокруг оси квантования. Это может осуществляться приложением поля расстройки Δ, но на практике применяются многоимпульсные последовательности с пропорциональным времени сдвигом фазы импульсов [1]. На третьем периоде (смешивания) длительностью τ осуществляется фокусировка под действием обратного оператора эволюции с гамильтонианом $\mathcal{H}$. Без второго участка суммарный оператор эволюции был бы равен единице, т.е. система вернулась бы в исходное состояние $\rho(0)$. Дополнительное вращение приводит к тому, что операторы в $\rho(\tau)$, соответствующие различным многоквантовым переходам, начинают осциллировать с различными частотами (одноквантовые — с частотой Δ, двухквантовые — 2Δ и т.д.). Это позволяет после Фурье-преобразования наблюдаемого сигнала разделить вклады многоквантовых когерентностей различных порядков. Эти когерентности можно определить, разложив матрицу плотности $\rho(\tau)$ на слагаемые с разной симметрией относительно вращений вокруг оси квантования Z

$$\rho(\tau) = \sum_n \rho_n, \tag{1}$$

где

$$\exp(it\Delta S_Z)\rho_n \exp(-it\Delta S_Z) = \exp(itn\Delta)\rho_n, \tag{2}$$

$S_Z = \sum_i S_{iZ}$ — суммарная Z-компонента намагниченности, ρ_n называется n-квантовой когерентностью порядка n, а ее интенсивность

$$g_n = \mathrm{Sp}(\rho_n\, \rho_{-n}) \tag{3}$$

определяет интенсивность n-квантового спектра ЯМР. Если на периоде эволюции осуществляется только поворот вокруг оси квантования, то результирующий спектр представляет собой набор δ-функций с интенсивностями g_n. Если на периоде эволюции система развивается под действием другого гамильтониана, то каждая δ-функция превратится в соответствующий n-квантовый спектр, определяемый этим гамильтонианом. При этом полная интенсивность каждого n-квантового спектра по-прежнему дается выражением (3). Из определения g_n следуют два свойства: $g_n = g_{-n}$ и $\sum_n g_n = \mathrm{const}$.

В твердых телах большой интерес представляет временна́я эволюция интенсивностей многоквантовых когерентностей, которая определяется эффективным гамильтонианом, действующим на подготовительном периоде, и сильно зависит от деталей пространственной организации системы ядерных спинов, таких как размерность, наличие кластеров, для магниторазбавленных систем — от концентрации и способа разбавления [1–3]. Кроме того, такие эксперименты дают возможность увидеть, каким образом система эволюционирует к равновесному состоянию: как простая начальная матрица плотности рассыпается на все более сложные спиновые корреляции, проявляющиеся в возникновении многоквантовых когерентностей высоких порядков.

Теоретическое описание этого процесса представляет собой довольно необычную задачу. С одной стороны, нужно проследить за эволюцией многочастичной системы на временах, много больших характерного времени взаимодействия (только тогда успеют развиться многоквантовые когерентности высоких порядков). С другой стороны, нельзя пользоваться огрубленным или усредненным описанием, расцеплением корреляционных функций, вводить вероятности переходов. Любое такое приближение неизбежно приведет к росту энтропии и потере обратимости, отражением которой является инвариантность $\sum_n g_n$, а ведь интенсивности g_n и являются теми величинами, которые мы хотим вычислить. Неучет этого требования (обратимости) можно считать основным недостатком существующих теоретических подходов [1,4,5], в которых реальная динамика заменяется на стохастические движения в абстрактных пространствах. Другими словами, поскольку эксперименты, о которых идет речь, представляют собой разновидность экспериментов с обращением времени, матрица плотности $\rho(\tau)$ описывает многочастичные корреляции, сохраняющие память о начальном состоянии $\rho(0)$. Разрушение таких корреляций сделало бы невозможным возвращение системы в состояние, близкое к начальному на периоде смешивания. Возможности численных методов из-за высокой размерности матрицы плотности ($2^N \times 2^N$, где N — число спинов) ограничены количеством спинов в пределах десятка [2], что явно недостаточно для моделирования твердого тела.

Указанные причины делают особенно актуальным поиск нетривиальных многоспиновых моделей, для которых может быть получено точное решение рассматриваемой задачи. Этого можно достичь только при упрощении пространственной или спиновой части гамильтониана. Например, в [6] было получено точное решение для одномерной цепочки спинов с взаимодействием между ближайшими соседями. При этом оказалось, что несмотря на то что спиновые корреляции со временем охватывают всю систему, в ней развиваются многоквантовые когерентности только нулевого и второго порядков. Ясно, что для возникновения когерентностей высоких порядков важен дальнодействующий характер диполь-дипольного взаимодействия. Упрощение спиновой части было использовано в [7], где было получено точное решение для гамильтониана изинговского типа с диполь-дипольными константами взаимодействия. Выражения, полученные для трехмерной трансляционно-инвариантной системы, оказались в хорошем согласии с экспериментальными данными [1].

В настоящей работе мы используем такой подход для вычисления интенсивностей многоквантовых когерентностей в магниторазбавленной системе. Под магниторазбавленной будем понимать систему, в которой спины распределены в пространстве случайно с малой концентрацией, так что корреляции в расположении спинов, связанные с наличием исключенного объема, можно не учитывать.

1. Гамильтониан

Наиболее удобным способом селективного возбуждения и наблюдения многоквантовых когерентностей в твердом теле является использование на подготовительном периоде многоимпульсной последовательности [1], приводящей к эффективному гамильтониану

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = \mathcal{H}^2 + \mathcal{H}^{-2} = \mathcal{H}_{XX} - \mathcal{H}_{YY}, \tag{4}$$

где

$$\mathcal{H}_{XX} = \sum_{i<j} b_{ij} S_{iX} S_{jX}, \quad b_{ij} = \left(3\cos^2\theta_{ij} - 1\right)/r_{ij}^3, \tag{5}$$

r_{ij} — расстояние между ядрами i и j, θ_{ij} — угол между внешним полем (осью Z) и межспиновым вектором r_{ij}, а $\mathcal{H}_{YY}$ отличается от $\mathcal{H}_{XX}$ только заменой индексов. Мы используем систему единиц, в которой $\gamma = \hbar = 1$ (γ — гиромагнитное отношение). На периоде смешивания действует гамильтониан $\mathcal{H}_{\text{eff}}$, который получается из $\mathcal{H}_{\text{eff}}$ поворотом вокруг оси Z на угол $\pi/2$.

В следующем разделе вычислим интенсивности многоквантовых когерентностей, возникающих под действием гамильтониана $\mathcal{H}_{XX}$. Использование гамильтониана (5) приводит к существенному упрощению спиновой динамики, связанному с тем, что все спины прецессируют вокруг одной оси. Например, вычисление формы линии в этом случае становится тривиальным (под формой линии в данной геометрии следует понимать Фурье-образ коррелятора $\langle S_Z(t) S_Z(0) \rangle$). Вместе с тем для большинства трехмерных систем гамильтониан (5) дает неплохое описание формы линии, а для магниторазбавленных образцов с малой концентрацией спинов c дает точный результат в пределе $c \to 0$. В [7] были вычислены интенсивности многоквантовых когерентностей в концентрированных системах, возникающие под действием гамильтониана (5), и получено хорошее согласие с экспериментальными данными. Это дает основание надеяться на то, что и для магниторазбавленных систем использование вместо гамильтониана (4) упрощенного гамильтониана (5) будет вполне оправданным приближением.

2. Вычисление интенсивностей

Пусть начальная матрица плотности описывает образец, поляризованный вдоль оси Z: $\rho(0) = (1 + \beta S_Z)/\mathrm{Sp}1$. Поскольку единичный оператор инвариантен, достаточно рассмотреть начальное условие $\rho(0) = S_Z$. Обозначим какой-либо один выделенный спин индексом нуль и возьмем начальную матрицу плотности $\rho(0) = S_{0Z}$. В [7] было показано, что с таким начальным условием интенсивности многоквантовых когерентностей (3) могут быть представлены в виде

$$g_n = (1/\pi) \int_0^\pi dt \prod_j \left(\cos^2\alpha_j + \cos t \sin^2\alpha_j\right) \times \Big\{\cos nt + (1/2)\cos[(n+1)t] + (1/2)\cos[(n-1)t]\Big\}, \tag{6}$$

где $\alpha_i \equiv (b_{0i}\tau)/2$, τ — время эволюции под действием гамильтониана (5). Поскольку в данном случае не возникает перекрестных корреляций между одноименными спиновыми компонентами, интенсивности когерентностей с полным начальным условием $\rho(0) = S_Z$ представляют собой просто среднее по образцу от выражения (6), а оно в свою очередь равно среднему по конфигурациям окружения спина 0. Таким образом, опуская пока интегрирование по времени t, видим, что задача свелась к конфигурационному усреднению

$$G(t,\tau)=(1/V^N)\int\dots\int\prod_i dr_i\prod_i(\cos^2\alpha_i+\cos t\sin^2\alpha_i), \tag{7}$$

где V — объем системы, N — число спинов. Это выражение можно представить в виде

$$\begin{aligned} G(t,\tau) &= \Big\{(1/V)\int dr\Big[1-(1-\cos t)\sin^2\alpha(r)\Big]\Big\}^N \\ &= \Big\{1-(1/V)\int dr(1-\cos t)\sin^2\alpha(r)\Big\}^N \\ &= \exp\Big\{-c(1-\cos t)\int dr\sin^2\alpha(r)\Big\} \\ &= \exp\Big\{-\tau c(1-\cos t)(16\pi/9\sqrt{3})\Big\} \\ &= \exp\Big\{-(1-\cos t)\tau/T_2\Big\}. \end{aligned} \tag{8}$$

Заметим, что входящая в это выражение величина

$$T_2^{-1} = c16\pi/9\sqrt{3} \tag{9}$$

в точности равна обычной ширине линии (декременту затухания коррелятора $\langle S_Z(t)S_Z(0)\rangle$ под действием гамильтониана (5)). Результат интегрирования по t можно представить в компактном виде с помощью модифицированных функций Бесселя

$$I_n(x) = (1/\pi)\int\limits_0^\pi dt\exp(x\cos t)\cos nt. \tag{10}$$

Таким образом, приходим к окончательному результату

$$\begin{aligned} g_n = \exp(-\tau/T_2)\Big\{&I_n(\tau/T_2)+(1/2)I_{n+1}(\tau/T_2) \\ &+(1/2)I_{n-1}(\tau/T_2)\Big\}. \end{aligned} \tag{11}$$

3. Обсуждение результатов

Если сравнить интенсивности многоквантовых когерентностей для разбавленной системы (11) с результатом, полученным для концентрированной системы спинов [7], то видно, что оба выражения имеют одинаковую структуру и отличаются заменой τ/T_2 на $\tau^2 M_2$, где

$$M_2 = \frac{1}{4}\sum_j b_j^2 \tag{12}$$

— второй момент линии поглощения. Особый интерес представляет поведение на больших временах, когда развилось большое число когерентностей высоких порядков. В этом случае результат можно выразить в более простом и наглядном виде. Для больших n в формуле (6) можно не делать различия между членами с n и $n \pm 1$, и таким образом g_n будет просто косинус-преобразованием Фурье по t от функции $G(t,\tau)$. При больших τ можно ограничиться разложением $\cos t$ в (8). В результате получим

$$G(t,\tau) \cong \exp\left(-\frac{1}{2}t^2\sigma(\tau)\right), \tag{13}$$

где $\sigma(\tau) = \tau/T_2$ для разбавленной системы спинов и $\sigma(\tau) = \tau^2 M_2$ для концентрированной системы. Таким образом, видим, что огибающая интенсивностей g_n представляет собой гауссову кривую с дисперсией (квадратом ширины) $\sigma(\tau)$, которая растет линейно с τ для разбавленных систем и квадратично для концентрированных.

Автор признателен Э.Б. Фельдману за полезные обсуждения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-02-17201).

Список литературы

[1] J. Baum, M. Munovitz, A.N. Garroway, A. Pines. J. Chem. Phys. **83**, 2015 (1985).
[2] B.E. Scruggs, K.K. Gleason. Chem. Phys. **166**, 367 (1992).
[3] G. Cho, P. Yesinowski. Chem. Phys. Lett. **205**, 1 (1993).
[4] M. Munovits, A. Pines, M. Mehring. J. Chem. Phys. **86**, 3172 (1987).
[5] Л.Л. Буишвили, М.Н. Гвилава, М.Г. Менабде. ЖЭТФ **95**, 1005 (1989).
[6] S. Lacelle, E.B. Fel'dman. Chem. Phys. Lett. **253**, 27 (1996).
[7] А.К. Хитрин. ЖЭТФ **109**, *6* (1996).