УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Квантовая радиофизика

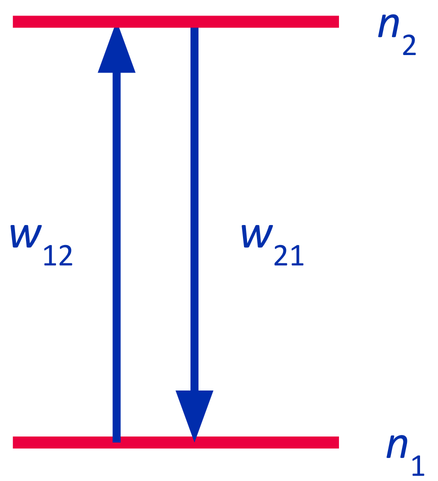
Лекция 3

Санкт-Петербург, 2017

Релаксация

Релаксация спинового ансамбля

- Величина намагниченности определяется разницей заселенности энергетических уровней
- Между энергетическими уровнями возможны переходы с вероятностью перехода w_{nm}
- Рассмотрим на примере простой системы со спином I=1/2 с двумя энергетическими уровнями



Распределение Больцмана

- Населенность энергетического уровня

$$n_m^0 = N \frac{e^{-\frac{E_m}{kT}}}{\sum_{m=-1/2}^{m=+1/2} e^{-\frac{E_m}{kT}}}$$

- С учетом $E_m = -\gamma\hbar m B_0$ и разложения числителя и знаменателя в ряд с опущением квадратичных и выше членов

Разница заселенностей

- Населенность энергетических уровней

$$n_1^0 = \frac{N}{2}\left(1 + \frac{\gamma\hbar B_0}{2kT}\right)$$

$$n_2^0 = \frac{N}{2}\left(1 - \frac{\gamma\hbar B_0}{2kT}\right)$$

- Равновесная разница заселенностей

$$\Delta n^0 = \frac{N\gamma\hbar B_0}{2kT}$$

Неравновесная заселенность

- Процесс выравнивания заселенностей

$$\frac{dn_1(t)}{dt} = -n_1(t)w_{12} + n_2(t)w_{21}$$

- С учетом аналогичного уравнения для n_2 и $N = n_1 + n_2$

$$\frac{d\Delta n(t)}{dt} = -\Delta n(t)(w_{12} + w_{21}) + N(w_{21} - w_{12})$$

Неравновесная намагниченность

- Исходя из начальных условий

$$\frac{d\Delta n(t)}{dt} = -(w_{12} + w_{21})(\Delta n(t) - \Delta n(0))$$

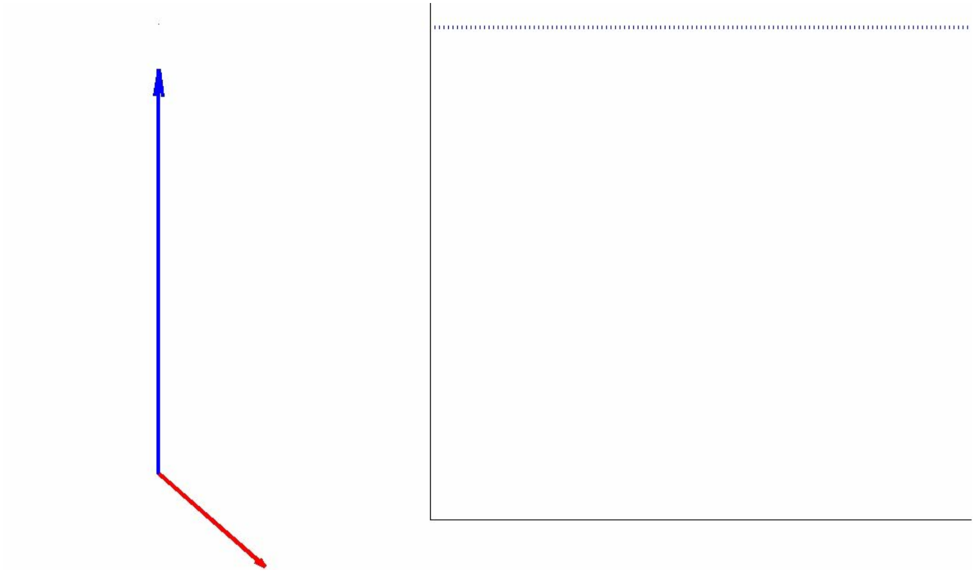
- Тогда с учетом пропорциональности намагниченности разности заселенностей

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = -\frac{M_z(t) - M_0}{T_1}$$

Продольная намагниченность

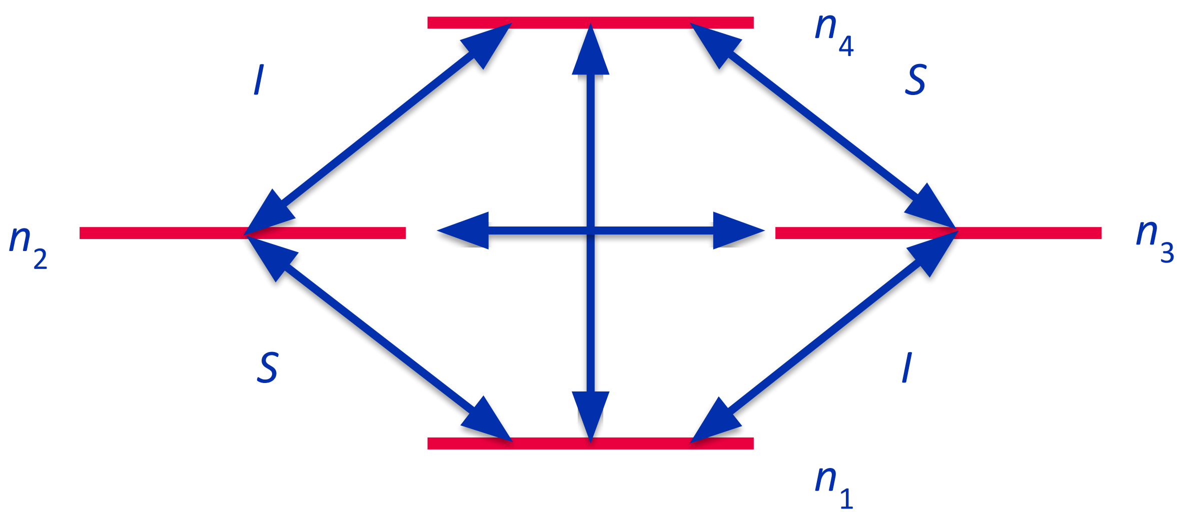
- Интегрируя полученное уравнение

$$M_z(t) = M_0 - (M_0 - M_z(0))e^{-\frac{t}{T_1}}$$



Релаксация двух спиновых ансамблей

- Рассмотрим на примере простой системы с двумя спинами *I*=1/2 и *S*=1/2



Заселенность энергетического уровня

- Заселенность уровня n_1

$$\frac{dn_1}{dt} = -n_1 w_I^{(1)} - n_1 w_S^{(1)} - n_1 w_{IS} + n_2 w_I^{(1)} + n_3 w_S^{(1)} + n_4 w_{IS}$$

- Аналогичные уравнения можно написать для остальных уровней

Спиновые намагниченности

- Рассмотрим намагниченности спиновых ансамблей

$$S_z = n_1 - n_2 + n_3 - n_4$$
$$I_z = n_1 - n_3 + n_2 - n_4$$

- И дополнительные заселенности

$$2IS = n_1 - n_2 - n_3 + n_4$$
$$N = n_1 + n_3 + n_2 + n_4$$

Временная эволюция намагниченностей

- Продифференцируем I_z по времени и выразим его через новые величины (с учетом выражения намагниченностей через заселенности)

$$\frac{dI_z}{dt} = -\left(w_I^{(1)} + w_I^{(2)} + w_{IS} + w_0\right) I_z$$
$$-(w_{IS} - w_0)S_z - \left(w_I^{(1)} - w_I^{(2)}\right) 2IS$$

Уравнения Соломона

- С учетом начальных условий

$$\frac{dI_z}{dt} = -\left(w_I^{(1)} + w_I^{(2)} + w_{IS} + w_0\right)(I_z - I_z(0))$$
$$-(w_{IS} - w_0)(S_z - S_z(0)) - \left(w_I^{(1)} - w_I^{(2)}\right) 2IS$$

$$\frac{dS_z}{dt} = -\left(w_S^{(1)} + w_S^{(2)} + w_{IS} + w_0\right)(S_z - S_z(0))$$
$$-(w_{IS} - w_0)(I_z - I_z(0)) - \left(w_S^{(1)} - w_S^{(2)}\right) 2IS$$

$$\frac{d2IS}{dt} = -\left(w_S^{(1)} + w_S^{(2)} + w_{IS} + w_0\right) 2IS$$
$$-\left(w_I^{(1)} - w_I^{(2)}\right)(I_z - I_z(0))$$
$$-\left(w_S^{(1)} - w_S^{(2)}\right)(S_z - S_z(0))$$

Анализ уравнений

- Собственная релаксация: зависимость I_z от $(I_z - I_z(0))$
- Релаксация пропорциональна

$$R_I = \left(w_I^{(1)} + w_I^{(2)} + w_{IS} + w_0\right)$$

- Существует независимо от возможностей перехода системы S и независимо от возможности переходов 2-3 или 1-4
- Неэкспоненциальная релаксация

Анализ уравнений

- Эффект кросс-релаксации: зависимость I_z от $(S_z\text{-}S_z(0))$
- Кросс-релаксация пропорциональна

$$\sigma_{IS} = (w_2 - w_0)$$

- То есть при наличии переходов 1-4 или 2-3 неравновесное состояние спинов в одной системе будет воздействовать на релаксацию второй системы
- Кроме того, существует дополнительная кросс-релаксация между ансамблем I и состоянием $2IS$ с константами Δ_I и Δ_S

Уравнения Соломона

- С учетом констант

$$\frac{dI_z}{dt} = -R_I(I_z - I_z(0)) -\sigma_{IS}(S_z - S_z(0)) - \Delta_I 2IS$$

$$\frac{dS_z}{dt} = -R_S(S_z - S_z(0)) -\sigma_{IS}(I_z - I_z(0)) - \Delta_S 2IS$$

$$\frac{d2IS}{dt} = -R_{IS}2IS -\Delta_I(I_z - I_z(0)) - \Delta_S(S_z - S_z(0))$$

Скорость релаксации

- От чего зависят вероятности переходов между уровнями (а следовательно, и константы релаксации)?
- Вероятность перехода можно записать, как
$$w_{ij} = A_{ij} * Y * J(\omega_{ij})$$
- A_{ij} определяют возможность перехода между уровнями
- Y определяют величину взаимодействия, вызывающего переходы
- $J(\omega_{ij})$ определяет плотность мощности случайного процесса на частоте перехода

Связь с функцией корреляции

- Функция корреляции

$$K(t,\tau) = \overline{F(t)F^{*}(t-\tau)}$$

- $J(\omega_{ij})$ – Фурье-образ $K(\tau)$
- Пусть F будет полем, испытываем частицей в окружении хаотического движения других частиц
- Рассмотрим простое хаотическое колебание частицы из одного положения в другое
- Частица будет создавать в точке рассмотрения тестовой частицы поля $B^{1}{}_{f}$ или $B^{2}{}_{f}$

Время корреляции

- Хаотически колеблющуюся частицу можно с какой-то вероятностью обнаружить в одном или другом состоянии
- Аналогично анализу заселенностей можно написать уравнения для вероятностей пребывания частицы в одном или другом состоянии и получить

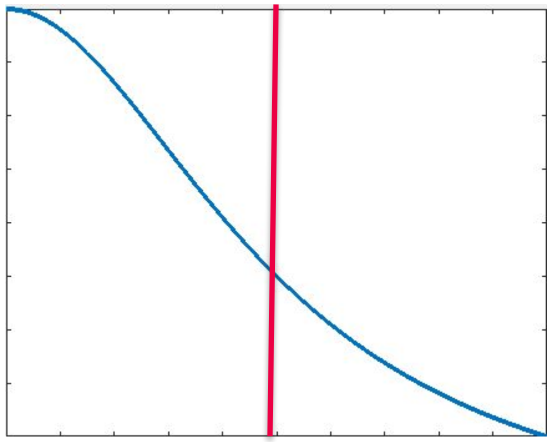
$$K(\tau) \sim e^{-\frac{\tau}{\tau_c}}$$

- T_c – время корреляции – показывает, насколько быстро хаотическое движение теряет заданную конфигурацию

Связь с плотностью мощности излучения

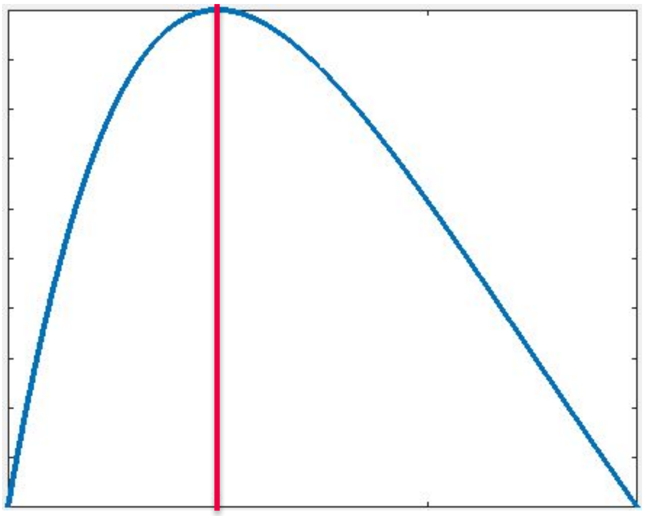
- Спектральная плотность для экспоненциальной функции корреляции

$$J(\omega) \sim \frac{\tau_c}{1 + \tau_c^2 \omega^2}$$

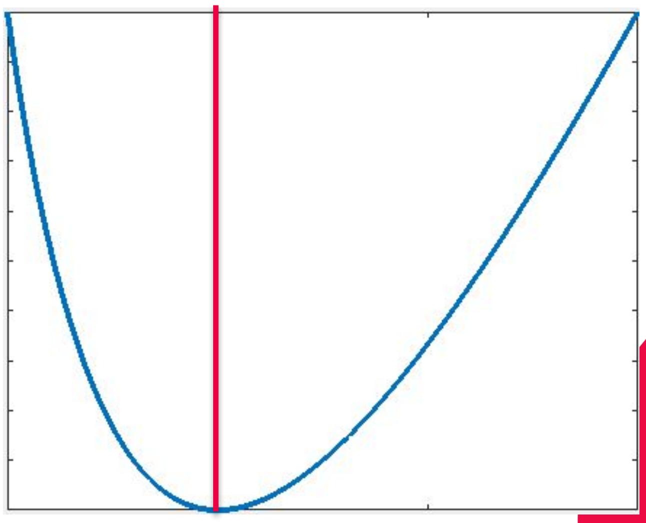


Связь с релаксацией

- Для релаксационных переходов важна плотность на частоте релаксационных переходов
- Зависимость *R* и T_1 от времени корреляции



$\omega\tau_c$~



$\omega\tau_c$~

Механизмы релаксации

- Какие хаотические движения создают поля на резонансной частоте переходов? Насколько сильны эти поля?
- Парамагнитные вещества
  - Наличие неспаренного электрона
  - Дипольное взаимодействие

$$Y \sim \left(\frac{\mu\gamma}{r^3}\right)^2$$

Механизмы релаксации

- Спин-спиновые взаимодействия
  - Дипольное взаимодействие

$$Y \sim \left(\frac{\mu\gamma_1\gamma_2}{r^3}\right)^2$$

- Анизотропия химического сдвига
  - Наличие флуктуаций направления магнитного поля и переориентации намагниченности вследствие разницы направлений

Поперечная релаксация

- Смена поперечной составляющей намагниченности связана с разрушением когерентности спинового ансамбля
- Разрушение когерентности связано с переориентацией частиц, а следовательно все рассуждения о скорости энергетических переходов, сделанные для продольной составляющей намагниченности, справедливы для поперечной

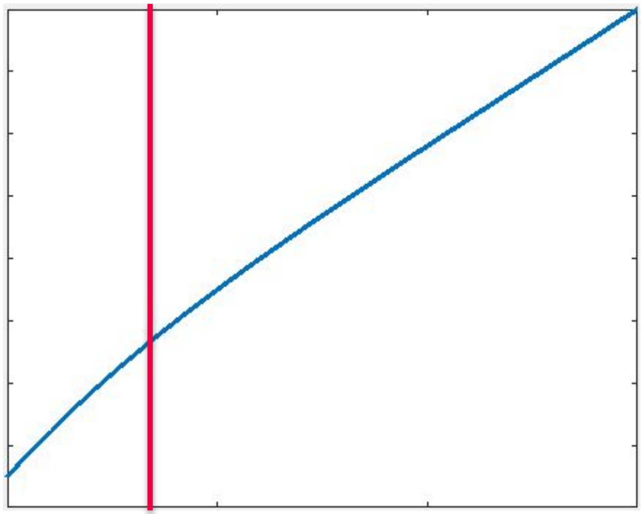
Поперечная релаксация без продольной

- Кроме механизмов, влияющих на вероятность переходов, когерентность может быть потеряна вследствие наличия дополнительного постоянного магнитного поля
- Вследствие этого

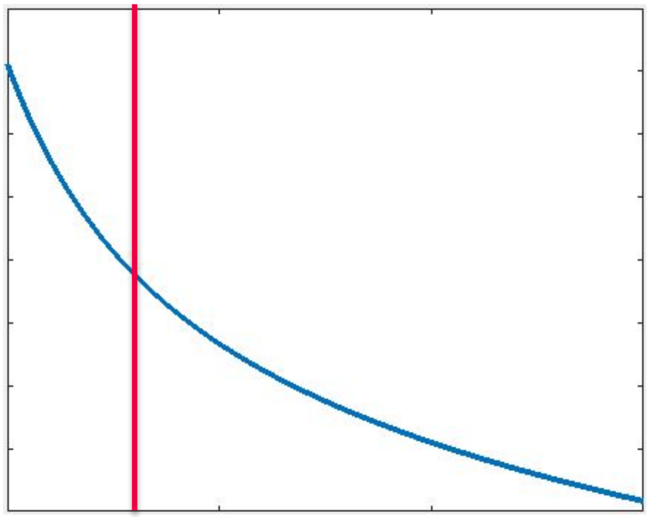
$$J(\omega) \sim \tau_c + \frac{\tau_c}{1 + \tau_c^2 \omega^2}$$

Поперечная релаксация без продольной

- Зависимость вероятности перехода и времени релаксации от времени корреляции



$\omega\tau_c \sim 1$



$\omega\tau_c \sim 1$

Поперечная и продольная релаксация

- Медленное молекулярное движение $\omega\tau_c >> 1$
  - Крупные молекулы
  - Длительная продольная релаксация, быстрая поперечная релаксация
- Быстрое молекулярное движение $\omega\tau_c << 1$
  - Малые молекулы, высокие температуры
  - Равенство продольной и поперечной релаксации

Поперечная намагниченность

- Так как механизмы релаксации похожи, логично предположить похожую зависимость поперечной и продольной намагниченности
- Феноменологически (в уравнениях Блоха)

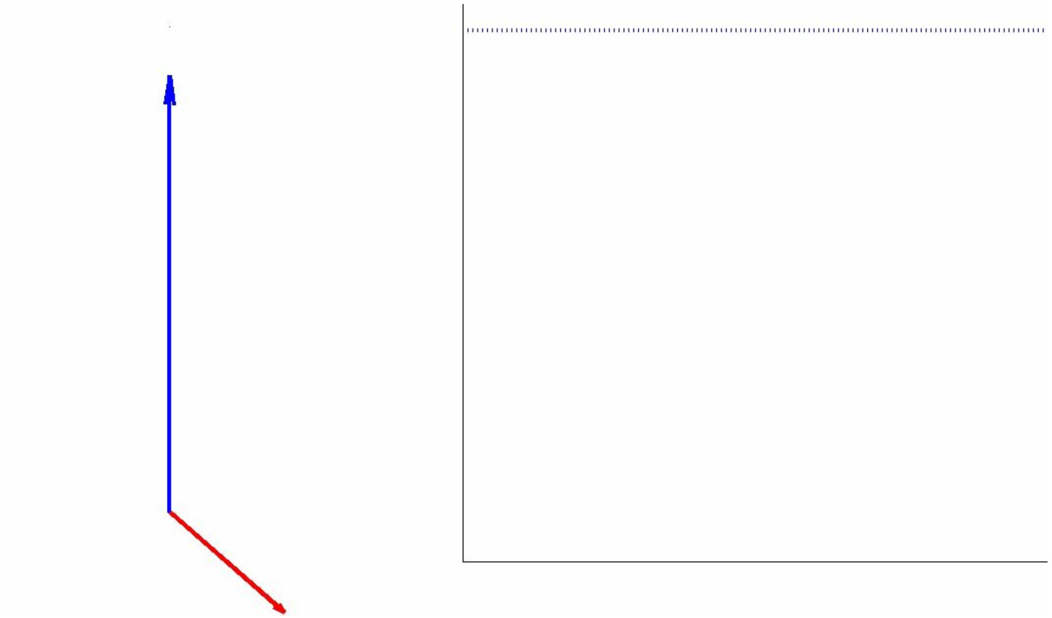
$$\frac{dM_x(t)}{dt} = -\frac{M_x(t)}{T_2}$$

$$\frac{dM_y(t)}{dt} = -\frac{M_y(t)}{T_2}$$

Поперечная намагниченность

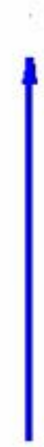
- Интегрируя уравнения с учетом выражения для прецессирующей намагниченности

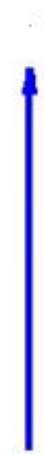
$$M_{\perp}(t) = M_{\perp}(0)e^{-\frac{t}{T_2}}$$



Суммарная намагниченность

- Поведение намагниченности после подачи РЧ импульса





УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Спасибо за внимание!