

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Квантовая радиофизика

Лекция 3

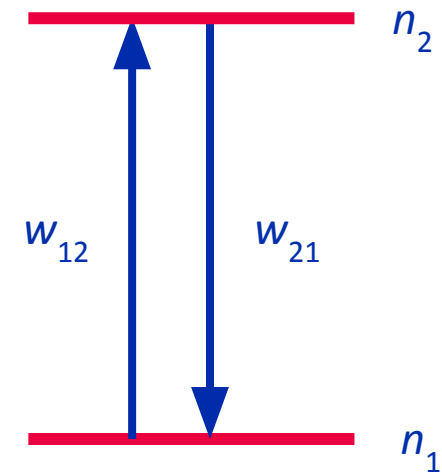
Санкт-Петербург, 2017

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

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

$N = n_1 + n_2$



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

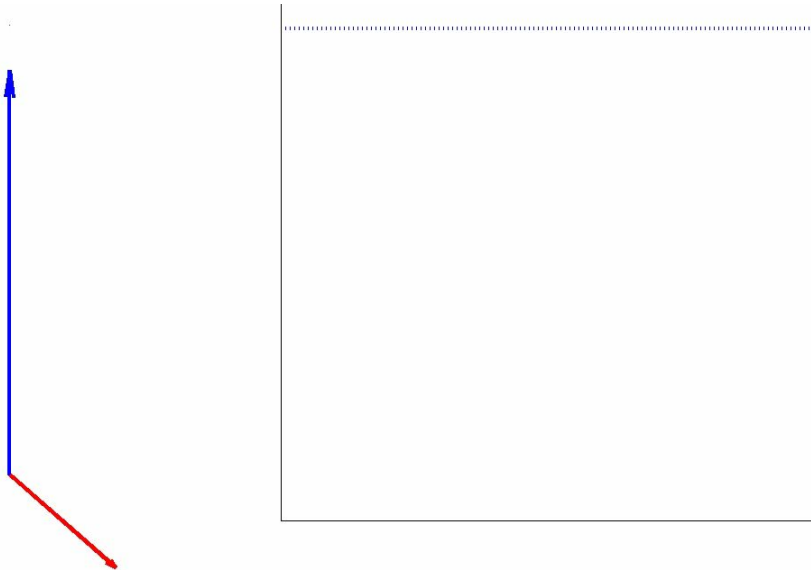
$$\frac{dM_z(t)}{dt} = -\frac{M_z(t) - M_0}{T_1}$$



Продольная намагниченность

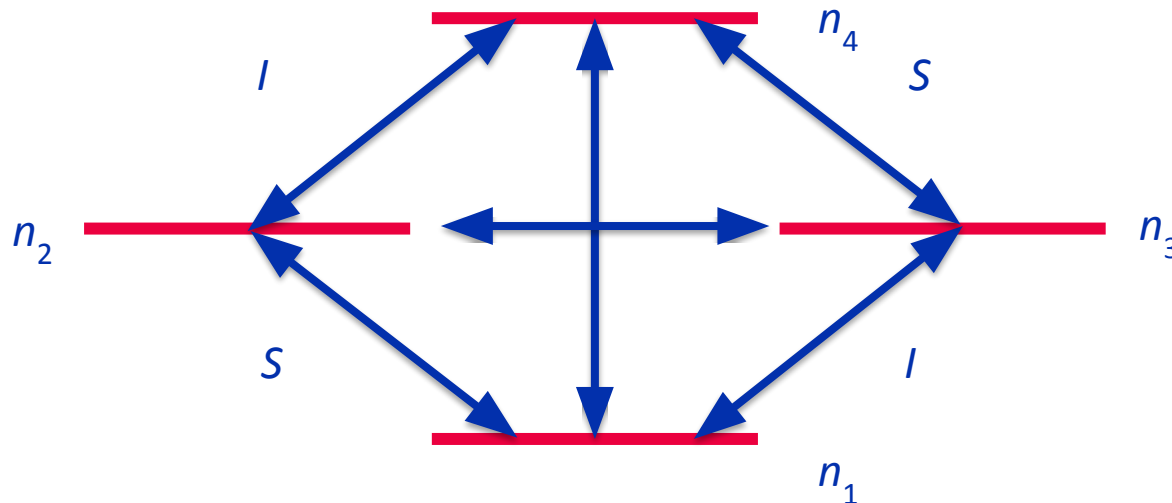
- Интегрируя полученное уравнение

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



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

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

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

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



Анализ уравнений

❶ Собственная релаксация: зависимость I_z от $(I_z - I_z(0))$

❷ Релаксация пропорциональна

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

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

❹ Неэкспоненциальная релаксация



Анализ уравнений

- ❶ Эффект кросс-релаксации: зависимость I_z от $(S_z - S_z(0))$
- ❷ Кросс-релаксация пропорциональна
$$\sigma_{IS} = (w_2 - w_0)$$
- ❸ То есть при наличии переходов 1-4 или 2-3 неравновесное состояние спинов в одной системе будет воздействовать на релаксацию второй системы
- ❹ Кроме того, существует дополнительная кросс-релаксация между ансамблем I и состоянием $2/S$ с константами Δ_I и Δ_S



Уравнения Соломона

С учетом констант

$$\begin{aligned}\frac{dI_z}{dt} &= -R_I(I_z - I_z(0)) \\ &\quad -\sigma_{IS}(S_z - S_z(0)) - \Delta_I 2IS \\ \frac{dS_z}{dt} &= -R_S(S_z - S_z(0)) \\ &\quad -\sigma_{IS}(I_z - I_z(0)) - \Delta_S 2IS \\ \frac{d2IS}{dt} &= -R_{IS} 2IS \\ &\quad -\Delta_I(I_z - I_z(0)) - \Delta_S(S_z - S_z(0))\end{aligned}$$



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_f^1 или B_f^2



Время корреляции

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

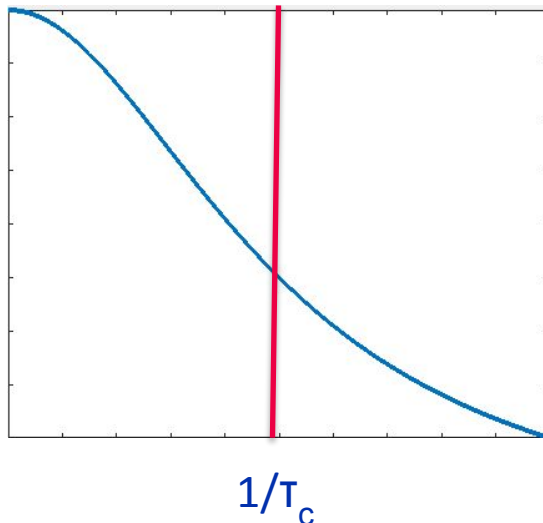
$$K(\tau) \sim e^{-\frac{\tau}{T_c}}$$

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

Связь с плотностью мощности излучения

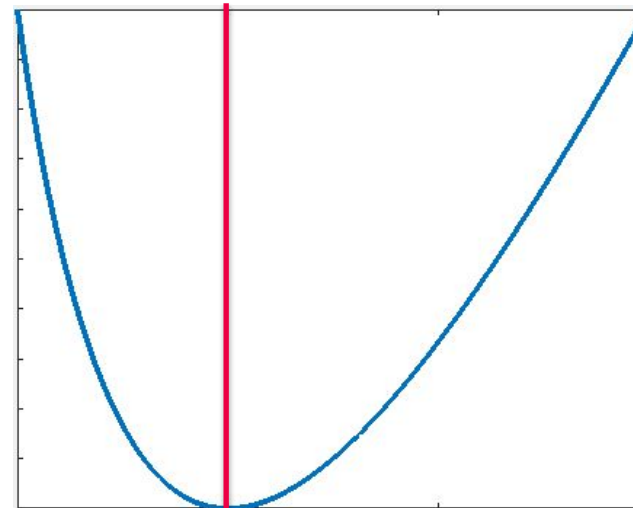
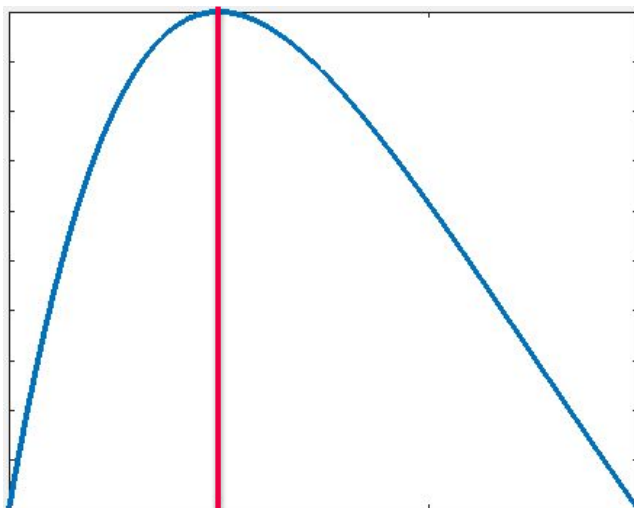
- Спектральная плотность для экспоненциальной функции корреляции

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



Связь с релаксацией

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





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



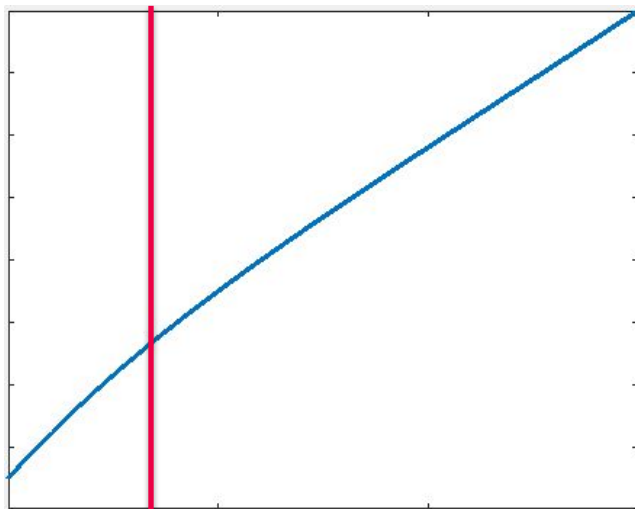
Поперечная релаксация без продольной

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

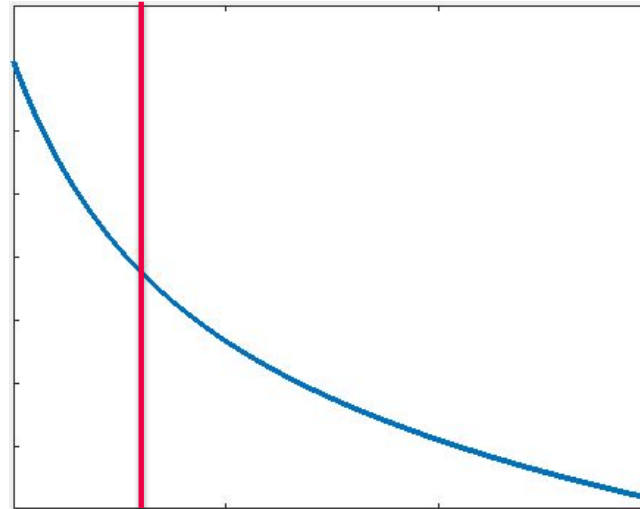
$$J(\omega) \sim \tau_c + \frac{\tau_c}{1 + \tau_c^2 \omega^2}$$

Поперечная релаксация без продольной

- Зависимость вероятности перехода и времени релаксации от времени корреляции



$\omega T_c \sim 1$



$\omega T_c \sim 1$



Поперечная и продольная релаксация

- Медленное молекулярное движение $\omega\tau_c \gg 1$
 - Крупные молекулы
 - Длительная продольная релаксация, быстрая поперечная релаксация
- Быстрое молекулярное движение $\omega\tau_c \ll 1$
 - 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)

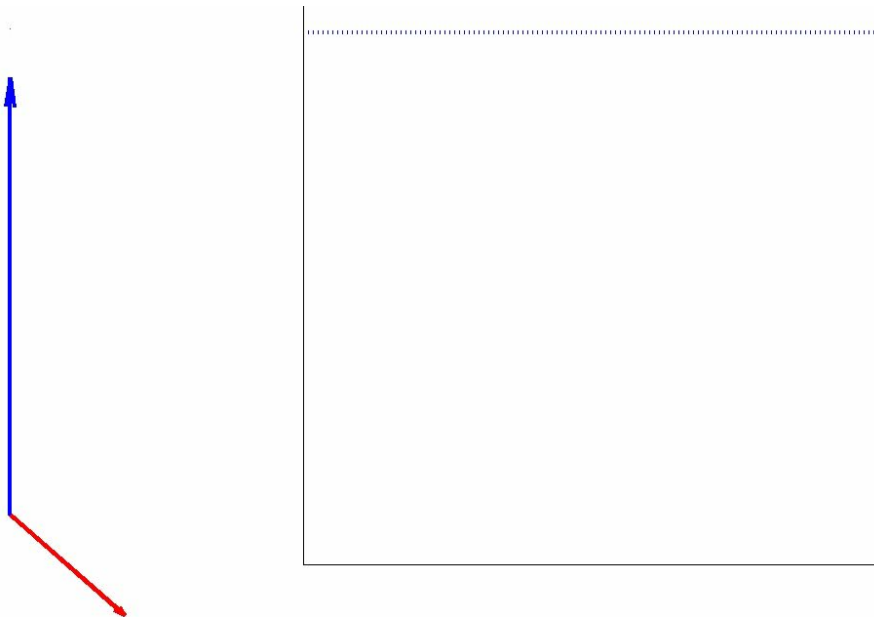
$$\frac{dM_x(t)}{dt} = -\frac{M_x(t)}{T_2}$$
$$\frac{dM_y(t)}{dt} = -\frac{M_y(t)}{T_2}$$



Поперечная намагниченность

- Интегрируя уравнения с учетом выражения для прецессирующей намагниченности

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

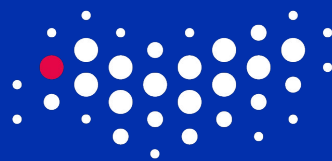




Суммарная намагниченность

- Поведение намагниченности после подачи РЧ импульса





УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Спасибо за внимание!

Санкт-Петербург, 2017