

Форма линии двухуровневой системы с флуктуирующей частотой

© M. Olszewski, H.A. Sergeev

Institute of Physics, University of Szczecin,
70-451 Szczecin, Poland

E-mail: sergeev@wmf.univ.szczecin.pl

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 13 марта 2008 г.)

Получено выражение, описывающее трансформацию формы линии двухуровневой системы с флуктуирующей резонансной частотой ω . В отличие от существующих подходов полученное выражение не опирается на предположение о функции распределения частот ω . Показано, что в условиях дихотомичного случайного процесса, когда резонансная частота ω случайным образом принимает два значения, а также для гаусс-марковского и лоренц-марковского случайных процессов, описывающих флуктуации ω , из полученного выражения следуют хорошо известные результаты. В качестве примера рассмотрена трансформация формы линии двухуровневой системы, описываемой пологообразной кривой Абрагама.

PACS: 76.20.+q, 82.56.-b, 32.30.Dx, 42.50.-p

1. Введение

Модель двухуровневой системы со стохастически флуктуирующей во времени резонансной частотой находит широкое применение в различных областях физики твердого тела (спектроскопии магнитного резонанса [1–14], нелинейной оптической спектроскопии [15–19], при рассмотрении проблем декогеренции и фазовой релаксации состояний в квантовых компьютерах [20–22] и т.д.). Эта модель описывается уравнением Кубо–Андерсона, которое имеет вид [2,3]:

$$\dot{x} = -i\omega(t)x, \quad (1)$$

где $\omega(t)$ — случайная функция времени.

Формальное, усредненное по времени решение уравнения (1) можно записать в виде

$$\langle x(t) \rangle = \left\langle x(0) \exp\left(-i \int_0^t \omega(t') dt'\right) \right\rangle, \quad (2)$$

где символ $\langle \dots \rangle$ обозначает операцию усреднения по всем возможным реализациям случайного процесса.

Функция $\langle x(t) \rangle$ описывает линейный отклик двухуровневой системы (в ядерном магнитном резонансе (ЯМР) эта функция называется спадом свободной прецессии (ССП) [1]), и в случае стационарных стохастических процессов Фурье-образ от функции (2) описывает форму линии поглощения двухуровневой системы [1,17–19,23].

Аналитическое решение уравнения (1) известно тогда, когда резонансная частота ω случайным образом принимает два значения $\pm\Delta$ (дихотомичный случайный процесс) [10–13,15]. Алгоритм усреднения в (2) в ситуации, когда резонансная частота ω случайным образом „скачет“ по n возможным значениям $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n$, был предложен в [1,3,24]. В классических работах Кубо и Томиты [23], Клаудера и Андерсона [5] для гаусс-марковского случайного процесса получено следующее

выражение для $\langle x(t) \rangle$:

$$\langle x(t) \rangle = \exp\{-\sigma^2 \tau_0^2 (e^{-\nu t} - 1 + \nu_0 |t|)\}. \quad (2a)$$

Здесь σ — дисперсия случайного процесса, а $\tau_0 = \nu_0^{-1}$ — время корреляции, описывающее случайные изменения частоты ω .

Фурье-образ функции (2) — форма линии — описывается выражением

$$f(\omega) = \frac{\exp(\sigma^2 \tau_0^2)}{2\pi\sigma} \times \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} (\sigma \cdot \tau_0)^{2n} \frac{\sigma \tau_0 + n/\sigma \tau_0}{(\sigma \tau_0 + n/\sigma \tau_0)^2 + (\omega/\sigma)^2}. \quad (3)$$

При отсутствии случайных флуктуаций ω („жесткая“ двухуровневая система — $\sigma \tau_0 \gg 1$) функция $f(\omega)$ переходит в функцию Гаусса [23]. В другом предельном случае очень быстрых флуктуаций ω ($\sigma \tau_0 \ll 1$) функция $f(\omega)$ переходит в функцию Лоренца [23]. Такая трансформация формы линии качественно правильно описывает так называемый эффект температурного сужения формы линии [1,19]. Однако во многих твердых телах форма линии $f(\omega)$ „жесткой“ двухуровневой системы далека от функции Гаусса, что становится существенным препятствием при использовании выражения (3) на практике.

В настоящей работе получено решение уравнения (1), которое не опирается на предположение о явном виде формы линии $f(\omega)$ „жесткой“ двухуровневой системы.

2. Форма линии двухуровневой системы

Предположим, что распределение всех возможных значений, которые может принимать частота $\omega(t)$ в уравнении (1), описывается функцией $p(\omega)$ и прыжки от

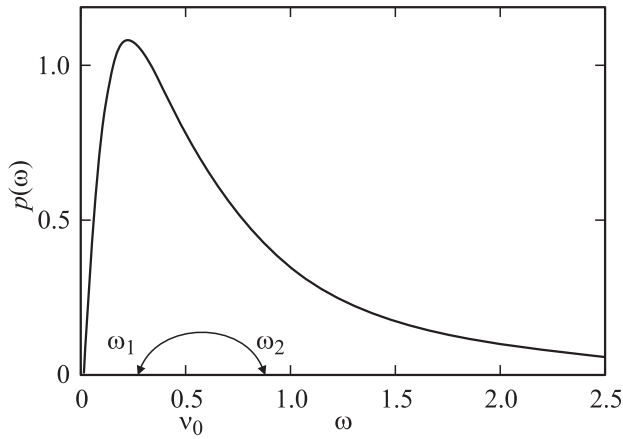


Рис. 1. Схематическое представление функции распределения $p(\omega)$ всех возможных частот ω .

одной довольной частоты ω_1 до другой довольной частоты ω_2 не зависят друг от друга и распределены однородно во времени с плотностью ν_0 ($\nu_0 dt$ определяет среднее число прыжков на временном интервале dt) (рис. 1).

Для рассматриваемого стохастического процесса решение уравнения (1) можно легко получить, используя метод (the method of the differentiation formulae), подробно описанный в обзоре Логинова [25]:

$$\frac{d}{dt} \langle x_k \rangle = -\nu_0 \langle x_k \rangle + \nu_0 \langle x_0 \rangle \langle \alpha^k \rangle + \left\langle \alpha^k \frac{\partial x_0}{\partial t} \right\rangle. \quad (4)$$

Здесь $x_0 \equiv x$ и

$$\alpha^k = [i\omega(t)]^k, \quad (5)$$

$$x_k = \alpha^k x_0. \quad (6)$$

Подставляя (1) в (4), получаем

$$\frac{d}{dt} \langle x_k \rangle = -\langle x_{k+1} \rangle - \nu_0 \langle x_k \rangle + \nu_0 \langle \alpha^k \rangle \langle x_0 \rangle. \quad (7)$$

Преобразование Лапласа уравнения (7) дает

$$z \bar{x}_k - \langle x_k(0) \rangle = -\bar{x}_{k+1} - \nu_0 \bar{x}_k + \nu_0 \overline{\langle \alpha^k \rangle \langle x_0 \rangle}, \quad (8)$$

где

$$\overline{\langle \alpha^k \rangle \langle x_0 \rangle} = \int_0^\infty e^{-zt} \langle \alpha^k \rangle \langle x_0 \rangle dt, \quad (9)$$

$$\bar{x}_k = \int_0^\infty e^{-zt} \langle x_k \rangle dt. \quad (10)$$

Вводя обозначение $l = (z + \nu_0)^{-1}$, уравнение (10) можем переписать в виде

$$\bar{x}_k = l \left[\langle x_k(0) \rangle - \bar{x}_{k+1} + \nu_0 \overline{\langle \alpha^k \rangle \langle x_0 \rangle} \right]. \quad (11)$$

Предполагая, что стохастический процесс является стационарным процессом, получаем из уравнения (11)

$$\bar{x}_0 = \frac{p(z)}{1 - \nu_0 p(z)}, \quad (12)$$

где

$$p(z) = \int_0^\infty \frac{p(\omega) d\omega}{z + i\omega + \nu_0}. \quad (13)$$

На практике иногда удобно использовать выражение (13), записанное в виде

$$p(z) = \int_0^\infty e^{-(z+\nu_0)t} G(t) dt, \quad (14)$$

где $G(t)$ — Фурье-образ функции $p(\omega)$:

$$G(t) = \int_0^\infty e^{-i\omega t} p(\omega) d\omega. \quad (15)$$

Полученное выражение (12) описывает форму линии двухуровневой системы для произвольной функции распределения $p(\omega)$ частот ω .

3. Обсуждение

Рассмотрим применение выражения (12) для некоторых функций распределения $p(\omega)$.

1) Если $\nu_0 = 0$ и $p(\omega) = \delta(\omega - \Delta)$, из выражений (12) и (13) следует хорошо известный результат [1]:

$$\bar{x}(z) = \frac{1}{z + \Delta}, \quad (16)$$

$$\langle x(t) \rangle = \cos(\Delta t). \quad (17)$$

2) В случае, когда $p(\omega) = \frac{1}{2} \delta(\omega + \Delta) + \frac{1}{2} \delta(\omega - \Delta)$, из выражений (12) и (13) получаем также хорошо известный результат [10–13]:

$$\bar{x}(z) = \frac{z + \nu_0}{z(z + \nu_0) + \Delta^2}. \quad (18)$$

Преобразование Лапласа от (18) дает [10–12]:

$$\langle x(t) \rangle = e^{-\nu_0 t} \left[\left(\frac{\nu_0}{R} \right) \sinh(Rt) + \cosh(Rt) \right], \quad (19)$$

где $R^2 = \nu_0^2 - \Delta^2$.

3) Для случая, когда функция распределения всех возможных значений $\omega(t)$ является функцией Лоренца

$$p(\omega) = \frac{\sigma}{\pi(\omega^2 + \sigma^2)}, \quad (20)$$

из (12) и (13) следует [1,2,10,24]:

$$\langle x(t) \rangle = \exp(-\sigma t). \quad (21)$$

Таким образом, в случае лоренцевой функции распределения частот $\omega(t)$ случайные флуктуации $\omega(t)$ не

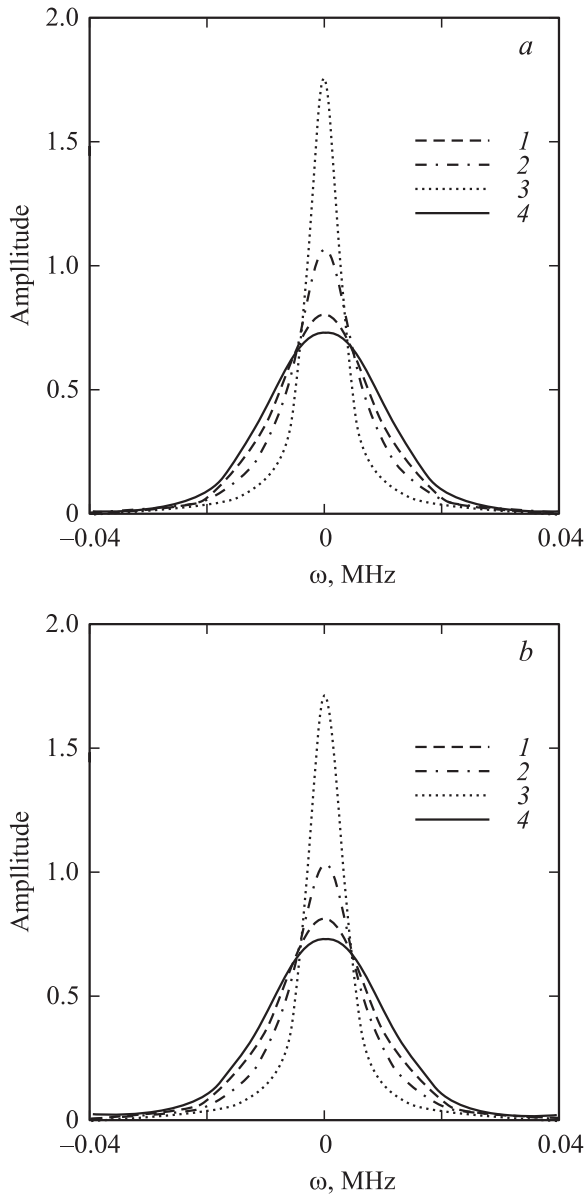


Рис. 2. Температурные трансформации формы линии (кривая Гаусса), описываемые выражениями (23) (a) и (3) (b). $\sigma = 10^{-2}$ MHz, $\nu_0 = 1.2 \cdot 10^7 \exp\{-25 [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]/kT\}$ MHz. $T = 136$ (1), 144 (2) и 152 K (3). 4 — кривая Гаусса (22).

сказываются на форме линии двухуровневой системы. На этот необычный результат впервые было обращено внимание в [2,10,24]. Интересно отметить, что функция Лоренца (20) является предельным случаем распределений Парето–Леви, т.е. распределений, для которых только первый момент распределения является конечной величиной [26].

4) Рассмотрим случай, когда функция распределения всех возможных значений $\omega(t)$ описывается функцией Гаусса:

$$p(\omega) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\omega^2}{2\sigma^2}\right). \quad (22)$$

Подставляя (22) в (13) и (12), получаем

$$\bar{x}(z) = \frac{\frac{\sqrt{\pi/2}}{\sigma} \operatorname{erfc}\left[\frac{(z+\nu_0)}{\sigma\sqrt{2}}\right]}{\exp\left[-\frac{(z+\nu_0)^2}{2\sigma^2}\right] - \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{\nu_0}{\sigma} \operatorname{erfc}\left[\frac{(z+\nu_0)}{\sigma\sqrt{2}}\right]}. \quad (23)$$

Результаты расчетов, проведенных с использованием выражений (3) и (23), представлены на рис. 2. Из показанных на рис. 2 кривых видно, что для функции Гаусса, описывающей распределение всех возможных значений $\omega(t)$, выражения (3) и (23) приводят к одинаковым результатам.

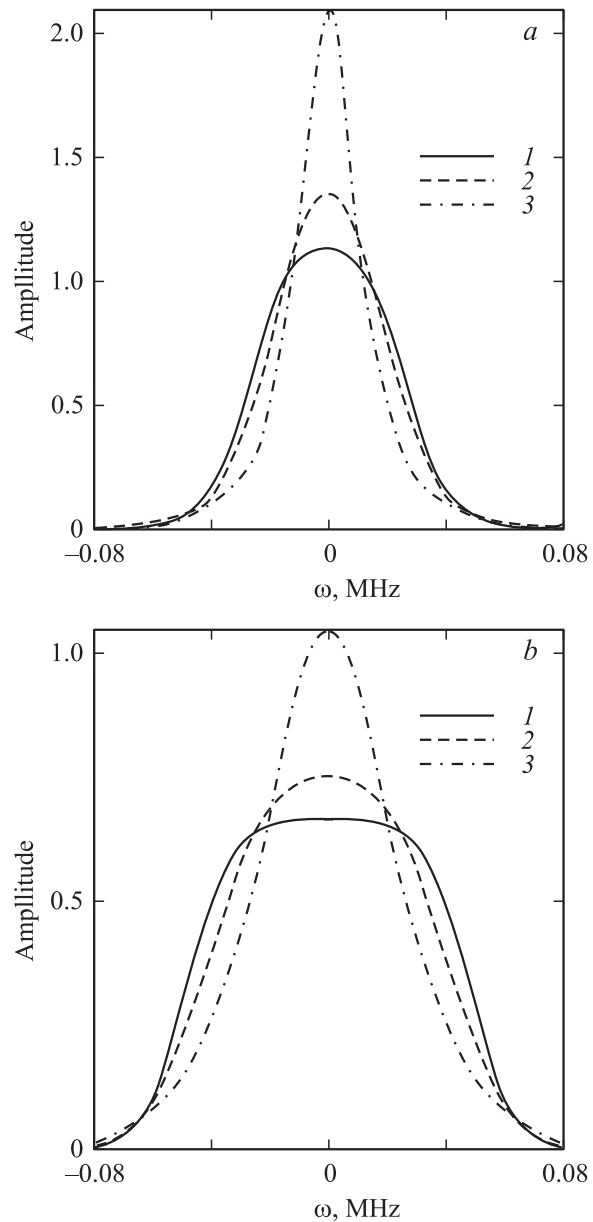


Рис. 3. Температурные трансформации формы линии, ССП которой описывается выражением (24) (кривая Абрагама). $\sigma = 10^{-2}$ MHz, $\nu_0 = 1.2 \cdot 10^7 \exp\{-25 [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]/kT\}$ MHz. $T = 136$ (1), 144 (2) и 152 K (3). $b = 3\sigma$ (a) и 5σ (b).

5) Абрагам в своей классической книге [1] предложил описывать ССП в ЯМР твердого тела не функцией Гаусса, а платообразной функцией:

$$G(t) = \exp\left(-\frac{\sigma^2 t^2}{2}\right) \frac{\sin(bt)}{bt}. \quad (24)$$

Нами были проведены расчеты температурных изменений формы линии двухуровневой системы с использованием функции (24) и с учетом выражений (14) и (12). Результаты расчетов показаны на рис. 3. Из сравнения кривых, представленных на рис. 2 и 3, видно, что температурные изменения формы линии существенно зависят от вида функции, описывающей распределение всех возможных значений частот $\omega(t)$.

В заключение заметим, что изложенная в работе теория, не опирающаяся на конкретный вид функции распределения частот $p(\omega)$, позволяет рассмотреть ряд нерешенных проблем, в частности из области физики ЯМР твердого тела. Отметим лишь некоторые из них. Интересным представляется рассмотрение трансформации формы линии ЯМР молекул воды в кристаллогидратах. В настоящее время эти трансформации анализируются с помощью выражения (18) (или (19)) [11], т.е. без учета межмолекулярных диполь-дипольных взаимодействий магнитных моментов протонов, принадлежащих различным молекулам воды. В [12] это взаимодействие рассматривалось феноменологически: с заменой z в (18) на $z + T_2^{-1}$. Такая формальная замена не учитывает факта температурного усреднения межмолекулярных диполь-дипольных взаимодействий магнитных моментов протонов, что может приводить к ошибкам в полученных из эксперимента значениях энергии активации теплового движения молекул воды. Не менее интересным представляется нам также исследование вопроса о трансформации формы линии двухуровневой системы для других функций распределения $p(\omega)$, принадлежащих к распределениям Парето–Леви и описывающих „аномальные“ процессы диффузии и реориентации в твердых телах [26].

Список литературы

- [1] А. Абрагам. Ядерный магнетизм. ИЛ, М. (1963). 551 с.
- [2] R. Kubo. J. Phys. Soc. Jpn. **9**, 935 (1954).
- [3] P.W. Anderson. J. Phys. Soc. Jpn. **9**, 316 (1954).
- [4] B. Herzog, E.L. Hahn. Phys. Rev. **103**, 148 (1956).
- [5] J.R. Klauder, P.W. Anderson. Phys. Rev. **125**, 912 (1962).
- [6] W.B. Mims. Phys. Rev. **168**, 370 (1968).
- [7] К.М. Салихов, А.Г. Семенов, Ю.Д. Цветков. Электронное спиновое эхо и его применение. Наука, Новосибирск (1976).
- [8] P. Hu, S.R. Hartmann. Phys. Rev. B **9**, 1 (1974).
- [9] T. Kohmoto, T. Goto, S. Maegawa, N. Fujiwara, Y. Fukuda, M. Kunimoto, M. Mekata. Phys. Rev. B **49**, 6028 (1994).
- [10] Г.М. Жидомиров, К.М. Салихов. ЖЭТФ **56**, 1933 (1969).
- [11] H.W. Spiess, H. Sillescu. J. Magn. Res. **42**, 381 (1981).
- [12] H.A. Sergeev, E. Кипперман, А.М. Вахрамеев, М.Л. Афанасьев. ЖСХ **22**, 83 (1981).
- [13] D.S. Ryabushkin, Yu.N. Moskvich, N.A. Sergeev. Phys. Lett. **127** A, 375 (1987).
- [14] G.N. Abelyashev, S.N. Polulakh, V.N. Berzhanskij, N.A. Sergeev. J. Magn. Magn. Mater. **147**, 305 (1995).
- [15] Y.J. Jung, E. Barkai, R.J. Silbey. Chem. Phys. **284**, 181 (2002).
- [16] R.F. Loring, S. Mukamel. Chem. Phys. Lett. **114**, 426 (1985).
- [17] F. Šandra, S. Mukamel. Phys. Rev. E **72**, 031 108 (2005).
- [18] F. Šandra, S. Mukamel. Phys. Rev. E **73**, 011 103 (2006).
- [19] S. Mukamel. Principles of nonlinear optical spectroscopy. Oxford University Press, Oxford (1995). 544 p.
- [20] R. de Sousa, S. Das Sarma. Phys. Rev. B **68**, 115 322 (2003).
- [21] R. de Sousa, N. Shenvi, K.B. Whaley. Phys. Rev. B **72**, 045 330 (2005).
- [22] T.D. Ladd, D. Maryenko, Y. Yamamoto, E. Abe, K.M. Itoh. Phys. Rev. B **71**, 014 401 (2005).
- [23] R. Kubo, K. Tomita. J. Phys. Soc. Jpn. **9**, 888 (1954).
- [24] P.W. Anderson, P.R. Weiss. Rev. Mod. Phys. **25**, 269 (1953).
- [25] V.M. Loginov. Acta Phys. Polonica B **27**, 693 (1996).
- [26] R. Metzler, J. Klafter. Phys. Rep. **339**, 1 (2000).