

ТЕОРИЯ СПИНОВОЙ ДИФФУЗИИ В ЖИДКОФАЗНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

*Н. Ф. Фаткуллин, Г. А. Яценко**

*Казанский государственный университет
420008, Казань, Россия*

Р. Киммих†, Э. Фишер†

*Universitat Ulm, Kernresonanzspektroskopie
89069, Ulm, Deutschland*

Поступила в редакцию 24 декабря 1997 г.

Методом проекционных операторов Цванцига–Мори с использованием суперпозиционного приближения для расщепления многочастичных корреляционных функций построена общая теория спиновой диффузии в конденсированных средах. Коэффициент спиновой диффузии представлен в виде $D_{sp} = D_{tr} + D_f$, где D_{tr} — вклад, связанный с трансляционными смещениями молекул, D_f — вклад, вызванный межмолекулярными флип-флоп-процессами. Выражение для D_{tr} отличается от известной формулы Кубо–Грина для коэффициента самодиффузии D_{sd} наличием в подынтегральном выражении дополнительного сомножителя $P_f(t)$ — вероятности для спинов молекул не участвовать в течение времени t в межмолекулярных флип-флоп-переходах. Получено микроскопическое выражение для D_f в виде интеграла по времени от межмолекулярных диполь-дипольных динамических корреляционных функций. Для жидкофазных полимерных систем с достаточно большой молекулярной массой $D_{sp} \gg D_{sd}$.

1. ВВЕДЕНИЕ

Явление спиновой диффузии хорошо известно в ЯМР-спектроскопии твердых тел (см., например, [1–6]). Оно является основным механизмом установления пространственно-однородного распределения для произвольного поля продольной намагниченности $\mu_z(\mathbf{r}, t)$. Магнитные диполь-дипольные взаимодействия между спинами различных элементарных ячеек индуцируют флип-флоп-переходы, вследствие которых происходит пространственный перенос спиновой поляризации, способствующий выравниванию $\mu_z(\mathbf{r}, t)$ в различных областях твердого тела.

Как правило, характерный линейный размер пространственных неоднородностей поля $\mu_z(\mathbf{r}, t)$ много больше характерного линейного размера элементарной ячейки a_0 :

$$\left| a_0 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mu_z(\mathbf{r}, t) \right| \ll |\mu_z(\mathbf{r}, t)|,$$

а характерные времена t удовлетворяют неравенству $\tau_f \ll t \ll T_1$, где τ_f — характерное время межъядерных флип-флоп-переходов, T_1 — время спин-решеточной релаксации.

*E-mail: galina.yatsenko@ksu.ru

†R. Kimmich, E. Fischer.

При выполнении этих условий эволюция поля $\mu_z(\mathbf{r}, t)$ определяется классическим уравнением диффузии:

$$\frac{\partial}{\partial t} \mu_z(\mathbf{r}, t) = D_{sp} \Delta \mu_z(\mathbf{r}, t), \quad (1)$$

где D_{sp} — коэффициент спиновой диффузии, Δ — оператор Лапласа, \mathbf{r} — пространственный радиус-вектор.

По порядку величины коэффициент спиновой диффузии оценивается как

$$D_{sp} \simeq \frac{1}{6} \frac{a_0^2}{\tau_f}. \quad (2)$$

Время τ_f в магнитно-концентрированных твердых телах приблизительно равно 10^{-4} с, $a_0 \approx 3 \text{ \AA}$, отсюда получаем $D_{sp} \simeq 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$.

В жидкофазных системах пространственно-неоднородное поле $\mu_z(\mathbf{r}, t)$ также может быть создано, например, методом стимулированного спинового эха с импульсным градиентом магнитного поля (ССЭ ИГМП) [7–9]. Межмолекулярные диполь-дипольные взаимодействия способны индуцировать межмолекулярные флип-флоп-переходы. Правда, характерные времена $\tau_f = 10^{-2}$ –1 с этих переходов несколько больше, из-за того что подвижность молекул в жидкости выше, чем в твердых телах. Тем не менее на экспериментально реализуемых временных интервалах $\tau_f \ll t \ll T_1$ эволюция поля $\mu_z(\mathbf{r}, t)$ удовлетворяет уравнению (1).

Однако коэффициент D_{sp} в этом случае практически не отличается от коэффициента самодиффузии несущих спин молекул: $D_{sd} \simeq D_{sp}$. Это вызвано высокой трансляционной подвижностью молекул жидкостей, которые за времена порядка τ_f перемещаются в пространстве на расстояния порядка 10^2 – 10^4 \AA и более, причем нижняя оценка типична даже для чрезвычайно вязких расплавов макромолекул. Поэтому на первый взгляд может показаться, что для жидких сред флип-флоп-переходы не могут существенно влиять на кинетику выравнивания пространственно-неоднородного поля $\mu_z(\mathbf{r}, t)$. Следовательно, нет причины различать коэффициент самодиффузии молекул D_{sd} и коэффициент спиновой диффузии D_{sp} .

Ранее были высказаны аргументы, указывающие на то, что в случае растворов и расплавов макромолекул с достаточно большими молекулярными массами ситуация не столь проста [10–12]. Дело в том, что максимальное время релаксации макромолекул сильно зависит от молекулярной массы: $\tau_{max} \propto \tau_s N^{3.4}$, где $\tau_s = 10^{-11}$ – 10^{-9} с — сегментальное время релаксации, N — число сегментов Куна в макромолекуле. В то же время молекулярно-массовая зависимость времени τ_f должна быть аналогична молекулярно-массовой зависимости времени спин-спиновой релаксации T_2 , которое вначале уменьшается с ростом N , затем выходит на постоянное значение [13], т. е. становится независимым от молекулярной массы макромолекул. Время τ_f должно удовлетворять условиям $T_2 < \tau_f < T_1$, поэтому является разумной оценка $\tau_f = 10^{-2}$ – 10^{-1} с. Следовательно, существует некоторая критическая молекулярная масса N^* , при которой

$$\tau_f = \tau_s N^{*3.4}. \quad (3)$$

Отсюда получаем $N^* = (\tau_f/\tau_s)^{1/3.4} \approx 10^2$ – 10^3 .

Оказывается [12], что соотношение между коэффициентами спиновой диффузии и самодиффузии существенно зависит от соотношения между критической молекулярной

массой N^* и молекулярной массой полимерного расплава N . При $N \ll N^*$ оба обсуждаемых коэффициента практически равны друг другу, однако при $N \gg N^*$ справедливо неравенство $D_{sp} \gg D_{sd}$. Покажем это, цитируя один из результатов работы [12]:

$$D_{sp} = \frac{1}{6\tau_f} [\langle r^2(\tau_f) \rangle + a_0^2], \quad (4)$$

где $\langle r^2(\tau_f) \rangle$ — среднеквадратичное смещение сегментов макромолекулы в течение времени τ_f , a_0^2 — дополнительное среднеквадратичное смещение спиновой поляризации, испытываемое вследствие межмолекулярных флип-флоп-процессов.

В твердых телах $\langle r^2(\tau_f) \rangle^{1/2} \approx 0.01 \text{ \AA}$ и $a_0 \approx 3 \text{ \AA}$, т.е. $a_0^2 \gg \langle r^2(\tau_f) \rangle$, поэтому (4) фактически эквивалентно соотношению (2). В жидкостях с молекулярными массами $N \ll N^*$ при временах $t \gg \tau_{max}$ среднеквадратичные смещения молекул удовлетворяют условиям нормальной диффузии (соотношению Эйнштейна):

$$\langle r^2(t) \rangle = 6D_s t. \quad (5)$$

Поскольку величина a_0 не превышает линейных размеров молекулы (макромолекулы), из соотношений (5) и (4) следует

$$D_{sp} = \frac{1}{6\tau_f} (6D_s \tau_f + a_0^2) \simeq D_s. \quad (6)$$

Однако, если $N \gg N^*$, соотношение (5) несправедливо, поскольку при временах порядка τ_f движение макромолекул имеет характер аномальной диффузии. Среднеквадратичное смещение сегментов может быть оценено как

$$\langle r^2(t) \rangle \approx b^2 N^{-\alpha} (t/\tau_s)^\beta, \quad (7)$$

где степени α и β определяются деталями динамики макромолекул, b — длина сегмента Куна.

Например, для модели Рауза $\alpha = 1/2$, $\beta = 1/2$ [14], для модели рептации $\alpha = 0$, $\beta = 1/4$ в области II и $\alpha = 1/2$, $\beta = 1/2$ в области III [14], для ренормированной модели Рауза $\alpha = 0$, $\beta = 2/5$ [15, 16] и т.д.

Альтернативным соотношению (7) описанием аномальной диффузии является понятие эффективного, вообще говоря, зависящего от времени коэффициента самодиффузии, определяемого как

$$D_{sd}^*(t) = \frac{1}{6} \frac{\langle r^2(t) \rangle}{t} \approx \frac{1}{6} \frac{b^2}{N^\alpha} \frac{1}{\tau_s^\beta t^{1-\beta}}, \quad t \ll \tau_{max}. \quad (8)$$

Эффективный коэффициент самодиффузии при $t \ll \tau_{max}$ уменьшается со временем, и $D_{sd}^*(t) \gg D_{sd}$. Используя соотношения (7) и (4), получаем неравенства

$$D_{sp} \geq D_{sd}^*(\tau_f) \gg D_{sd}, \quad (9)$$

справедливые даже при пренебрежении в соотношении (6) вкладом, содержащим a_0^2 . Сильное различие в коэффициентах самодиффузии и спиновой диффузии в жидких полимерных системах с $N \gg N^*$ вызвано простой физической причиной.

Спиновая диффузия осуществляется за счет пространственных перемещений элементарных квантов спиновой поляризации. При $N \ll N^*$, $\tau_{max} \ll \tau_f$ стохастизация, т. е. выход на диффузионную асимптотику пространственных траекторий квантов спиновой поляризации, происходит за времена τ_{max} , т. е. много раньше флип-флоп-переходов. Поэтому $D_{sd} \simeq D_{sp}$. Однако в пределе $N \gg N^*$, $\tau_f \ll \tau_{max}$ траектории квантов спиновой поляризации стохастизируются на временах τ_f , в то время как траектории несущих спин полимерных сегментов стохастизируются за времена порядка τ_{max} , т. е. много позже. Поэтому $D_{sp} \gg D_{sd}$.

Во избежание терминологической путаницы позволим себе дополнительные пояснения. Строго говоря, под спиновой диффузией следует понимать процесс восстановления пространственно-однородной намагниченности в системе, выведенной из состояния термодинамического равновесия безотносительно к ее фазовому состоянию: твердое тело, жидкость или газ. Собственно, это и рассматривается в работах, носящих достаточно общий характер (см., например, [17]). В этом случае коэффициентом спиновой диффузии является кинетический коэффициент D_{sp} в уравнении (1). Тогда возникает естественный вопрос: «В каких случаях коэффициенты самодиффузии (молекулярной диффузии) и спиновой диффузии близки друг к другу, а когда сильно различаются?»

В подавляющем большинстве работ, связанных с исследованием конкретных систем, термин «спиновая диффузия» ассоциируется с твердыми телами, а коэффициент спиновой диффузии отождествляется со вторым слагаемым в соотношении (4), т. е. с выражением (2). Хотя, строго говоря, это не так, малость первого слагаемого в соотношении (4) не приводит к фактическим ошибкам. В жидких же средах, насколько нам известно, до появления работ [10–12] полагалось, что коэффициент диффузии, измеряемый методом ССЭ ИГМП, всегда совпадает с коэффициентом самодиффузии несущих спин молекул. По указанным выше причинам здесь возможны серьезные различия. Будем называть их эффектами спиновой диффузии или эффектами межмолекулярных флип-флоп-процессов.

Насколько нам известно, впервые о наблюдении аномально больших значений коэффициентов диффузии, экспериментально измеряемых методом ССЭ ИГМП, сообщалось в экспериментальных работах [18, 19]. Хотя авторы не связывали эти экспериментальные результаты с эффектами спиновой диффузии, фактически они стимулировали теоретические предсказания, опубликованные в работах [10–12]. Далее, опубликованные результаты в [20] также указывают на аномально большое значение измеряемых коэффициентов самодиффузии макромолекул, однако этот факт остался вне поля внимания авторов. Недавно существование эффектов спиновой диффузии в расплавах макромолекул было экспериментально доказано путем сравнения измеряемых методом ССЭ ИГМП коэффициентов диффузии в расплавах дейтерированных и недейтерированных молекул полиэтиленоксида с молекулярной массой $M = 450000$ [21]. В работе [22] также сообщалось о наблюдении эффектов спиновой диффузии в растворах полистирола. В свете этой новой экспериментальной ситуации требуются дополнительные теоретические исследования обсуждаемой проблемы.

Дело в том, что результат (4) был нами ранее получен на основе метода матрицы плотности для спиновой подсистемы образца с использованием теории возмущений по оператору энергии магнитных диполь-дипольных взаимодействий \hat{V} . Фактические вычисления проводились лишь с учетом эффектов, квадратичных по \hat{V} и корректно описывающих поведение спиновой системы лишь при временных масштабах $t \ll \tau_f$.

Сам же результат (4) имеет смысл лишь для времен $t \gg \tau_f$. Поэтому, строго говоря, он был не выведен, а угадан путем экстраполяции результатов низшего порядка теории возмущений. Поэтому естественно попытаться получить результат (4), не прибегая к теории возмущений, и заложить более надежную основу для микроскопических расчетов параметров τ_f и a_0 .

Систематическому обсуждению указанного вопроса посвящается настоящая работа.

2. ВЫВОД ОБЩЕГО СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ КОЭФФИЦИЕНТА СПИНОВОЙ ДИФФУЗИИ

Данный раздел работы содержит вывод кинетических уравнений, описывающих процессы спиновой диффузии в некотором образце, помещенном в постоянное, вообще говоря, пространственно-неоднородное внешнее магнитное поле. Удобным средством для реализации этой цели является метод проекционных операторов Цванцига–Мори (см., например, [17, 23, 24]), позволяющий получить так называемое обобщенное уравнение Ланжевена.

Насколько нам известно, в необходимой для нас общности вывод обобщенного уравнения Ланжевена, описывающего кинетику продольных компонент поля намагниченности, в литературе не рассмотрен, хотя частный случай, состоящий в пренебрежении магнитными диполь–дипольными взаимодействиями и учитывающий лишь трансляционные перемещения спинов, изучался в монографии [17]. Поэтому для большей связности ниже будут изложены как необходимые общие положения метода проекционных операторов Цванцига–Мори, так и детали вывода самого интересующего нас кинетического уравнения.

2.1. Обобщенное уравнение Ланжевена

Рассмотрим две произвольные физические величины, описывающиеся квантово-механическими операторами \hat{A} и \hat{B} . Между этими величинами можно определить скалярное произведение в смысле Кубо:

$$\langle \hat{A} | \hat{B} \rangle \equiv \beta^{-1} \int_0^\beta d\lambda \operatorname{Sp} \left(\hat{A}^* \hat{B}(i\hbar\lambda) \hat{\rho}_{eq} \right), \quad (10)$$

где \hat{A}^* — оператор, эрмитово-сопряженный к \hat{A} ,

$$\hat{B}(\tau) \equiv \exp \left\{ i \frac{\hat{H}\tau}{\hbar} \right\} \hat{B} \exp \left\{ -i \frac{\hat{H}\tau}{\hbar} \right\}$$

— оператор \hat{B} в представлении Гейзенберга, $\beta = 1/kT$ — обратная температура, $\hat{\rho}_{eq}$ — равновесная матрица плотности всей системы.

Множество всех линейных операторов, рассматриваемое как линейное пространство с метрикой, определяемой соотношением (10), образует так называемое пространство Лиувилля L . В дальнейшем в качестве операторов \hat{A} и \hat{B} будут использоваться некоторые специальным образом выбранные линейные комбинации спиновых операторов, временная эволюция которых существенна на временах порядка $\tau \geq 10^{-2}$ с. Характерное время $\hbar\lambda$, входящее в определение скалярного произведения (10), по порядку

величины равно $\hbar/kT \simeq 10^{-13}$ с $\ll \tau_f$. Это позволяет упростить соотношение (10):

$$\langle \hat{A} | \hat{B} \rangle = \text{Sp} \left(\hat{A}^* \hat{B} \hat{\rho}_{eq} \right) = \langle \hat{A}^* \hat{B} \rangle_{eq}, \quad (11)$$

где $\langle \hat{A}^* \hat{B} \rangle_{eq}$ обозначает равновесную автокорреляционную функцию величин \hat{A}^* и \hat{B} .

Допустим, что нас интересует кинетика некоторого набора физических величин A_1, A_2, \dots, A_n . Множество всех линейных комбинаций этих величин образует линейное подпространство $L^n\{A_i\} \in L$. Наличие метрики во всем пространстве Лиувилля L позволяет определить оператор проектирования на $L^n\{A_i\}$:

$$\hat{P} \equiv \sum_{k,m} |A_k\rangle \langle A|A\rangle_{km}^{-1} \langle A_m|, \quad (12)$$

где $\langle A|A\rangle_{km}^{-1}$ — матричный элемент матрицы, обратной к матрице статических корреляций $\langle A|A\rangle \equiv ||\langle A_k|A_m\rangle||$, $|A_m\rangle$ — кет-вектор в пространстве Лиувилля L , соответствующий оператору \hat{A}_m , $\langle A_k|$ — бра-вектор в пространстве Лиувилля L , соответствующий оператору \hat{A}_k .

Преобразования Мори позволяют получить формально точную систему уравнений для операторов $\hat{A}_n(t)$ в представлении Гейзенберга:

$$\frac{d}{dt} \hat{A}_n(t) = \sum_k i\omega_{nk} \hat{A}_k(t) - \sum_k \int_0^t d\tau K_{nk}(\tau) \hat{A}_k(t-\tau) + F_n^Q(t), \quad (13)$$

где

$$\omega_{nk} = \sum_m \frac{1}{\langle A|A\rangle_{km}} \langle A_m | \hat{L} | A_n \rangle \quad (14)$$

— матрица частот, $\hat{L} \equiv (1/\hbar)[\hat{H}, \dots]$ — оператор Лиувилля системы,

$$F_n^Q(t) \equiv \exp \left\{ i\hat{Q} \hat{L} t \right\} i\hat{Q} \hat{L} | A_n \rangle \quad (15)$$

— обобщенная стохастическая сила Ланжевена, ассоциированная с физической величиной \hat{A}_n , $\hat{Q} = 1 - \hat{P}$ — оператор проектирования на подпространство ортогональное к $L^n\{\hat{A}_i\}$,

$$K_{nk} \equiv \sum_m \frac{1}{\langle A|A\rangle_{km}} \langle F_m^Q(0) | F_n^Q(\tau) \rangle \quad (16)$$

— матрица памяти.

2.2. Обобщенное уравнение Ланжевена для поля продольной намагниченности

Определим поле микроскопической намагниченности посредством соотношения

$$\hat{\mu}_z(\mathbf{r}) \equiv \sum_{i=1}^N \mu_0 \hat{I}_i^z \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (17)$$

где μ_0 — магнитный момент спина, \hat{I}_i^z — z -компонента оператора i -го спина, \mathbf{r} — «левой» радиус-вектор, \mathbf{r}_i — радиус-вектор i -го спина.

Используя фурье-представление для δ -функции Дирака в соотношении (17), получим следующее выражение для поля намагниченности:

$$\hat{\mu}_z(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \exp\{-i\mathbf{k}\mathbf{r}\} \left(\sum_{i=1}^N \exp\{i\mathbf{k}\mathbf{r}_i\} \mu_0 \hat{I}_i^z \right). \quad (18)$$

Определим коллективные («гидродинамические») моды этого поля, характеризующиеся волновым вектором \mathbf{k} , следующим образом:

$$\hat{\mu}_z(\mathbf{k}) = \mu_0 \sum_{i=1}^N \hat{I}_i^z \exp\{i\mathbf{k}\mathbf{r}_i\}. \quad (19)$$

Между полем $\hat{\mu}_z(\mathbf{r})$ и коллективными модами $\hat{\mu}_z(\mathbf{k})$ существует простая связь:

$$\hat{\mu}_z(\mathbf{k}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \exp\{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i\} \hat{\mu}_z(\mathbf{k}). \quad (20)$$

В дальнейших расчетах коллективные переменные $\hat{\mu}_z(\mathbf{k})$ будут играть роль величин \hat{A}_n , при этом волновой вектор \mathbf{k} выполняет роль индекса n , нумерующего величины $\hat{\mu}_z(\mathbf{k})$. Кинетические уравнения для них получаются из уравнений (12) путем замены суммирования по дискретному индексу n на интегрирование по непрерывному индексу \mathbf{k} .

Прежде всего рассчитаем скалярные произведения двух мод с волновыми векторами \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 :

$$\langle \hat{\mu}_z(\mathbf{k}_1) | \hat{\mu}_z(\mathbf{k}_2) \rangle = \mu_0^2 \sum_{i,j} \langle \hat{I}_i^z \hat{I}_j^z \rangle_{eq} \langle \exp\{i\mathbf{k}_2\mathbf{r}_j - i\mathbf{k}_1\mathbf{r}_i\} \rangle_{eq}. \quad (21)$$

В высокотемпературном приближении по спиновым переменным отсутствуют спин-спиновые корреляции:

$$\langle \hat{\mu}_i^z \hat{\mu}_j^z \rangle_{eq} = \frac{\mu_0^2 I(I+1)}{3} \delta_{ij}. \quad (22)$$

Подставляя это соотношение в выражение (21), получим

$$\langle \hat{\mu}_z(\mathbf{k}_1) | \hat{\mu}_z(\mathbf{k}_2) \rangle = \frac{\mu_0^2 I(I+1)}{3} \rho_s (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2), \quad (23)$$

где ρ_s — плотность спинов в исследуемом образце.

Итак, нормальные моды $\hat{\mu}_z(\mathbf{k})$ взаимно ортогональны. Правую часть соотношения (23) можно рассматривать как матричный элемент матрицы с непрерывными индексами \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 . Обратная к ней матрица $\langle \hat{\mu}_z \otimes \hat{\mu}_z \rangle_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{-1}$ определяется соотношением

$$\int d\mathbf{k}_3 \langle \hat{\mu}_z \otimes \hat{\mu}_z \rangle_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_3}^{-1} \langle \hat{\mu}_z(\mathbf{k}_3) | \hat{\mu}_z(\mathbf{k}_2) \rangle \equiv \delta(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2). \quad (24)$$

Это определение и формула (23) дают

$$\langle \hat{\mu}_z \otimes \hat{\mu}_z \rangle_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{-1} = \frac{3}{\mu_0^2 I(I+1) \rho_s (2\pi)^3} \delta(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2). \quad (25)$$

Далее, пользуясь этим равенством и общим определением (12), получим следующее выражение для оператора проектирования на подпространство, натянутое на гидродинамические переменные $\hat{\mu}^z(\mathbf{k})$:

$$\hat{P} = \frac{3}{(2\pi)^3} \frac{1}{\mu_0^2 I(I+1) \rho_s} \int d\mathbf{k} |\hat{\mu}^z(\mathbf{k})\rangle \langle \hat{\mu}^z(\mathbf{k})|. \quad (26)$$

Дальнейшие расчеты требуют уточнения структуры гамильтониана системы:

$$\hat{H} = \hat{H}_S + \hat{H}_L + \hat{V}, \quad (27)$$

где \hat{H}_S — «спиновый гамильтониан», описывающий взаимодействие спинов с внешними магнитными полями, \hat{H}_L — гамильтониан решетки, описывающий пространственные перемещения молекул и атомов системы, \hat{V} — оператор «спин-решеточного взаимодействия», в нашем случае совпадающий с гамильтонианом диполь-дипольных взаимодействий.

Внешнее магнитное поле в интересующих нас случаях можно представить как сумму двух слагаемых, ориентированных вдоль оси z : постоянного и пространственно-неоднородного, градиентного. В соответствии с этим спиновый гамильтониан содержит два вклада:

$$\hat{H}_S = \sum_n \hbar \omega_0 \hat{I}_n^z - \sum_n \hbar \gamma g z_n \hat{I}_n^z, \quad (28)$$

где ω_0 — частота ларморовской прецессии, g — величина градиента магнитного поля, γ — гиромагнитное отношение спина, z_n — пространственная z -координата спина с номером n .

В гамильтониане \hat{V} наибольший интерес для нас будет представлять так называемая B -компонента по Ван Флеку, описывающая флип-флоп-процессы в спиновой подсистеме:

$$\hat{V}_f = \sum_{k < m} b_{km} \left(\hat{I}_k^+ \hat{I}_m^- + \hat{I}_k^- \hat{I}_m^+ \right), \quad (29)$$

где

$$b_{km} = -\frac{1}{4} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r_{km}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{km}),$$

\mathbf{r}_{km} — радиус-вектор, соединяющий спины с номерами k и m , θ_{km} — полярный угол между \mathbf{r}_{km} и осью z .

Перейдем теперь к выводу обобщенного уравнения Ланжевена для гидродинамических мод $\hat{\mu}^z(\mathbf{k})$ поля намагниченности, имеющего следующую структуру (ср. с общим соотношением (13)):

$$\frac{d}{dt} \hat{\mu}^z(\mathbf{k}, t) = \int d\mathbf{k}' \Omega(\mathbf{k}|\mathbf{k}') \hat{\mu}^z(\mathbf{k}, t) - \int_0^t d\tau \int d\mathbf{k} M(\mathbf{k}|\mathbf{k}'; \tau) \hat{\mu}^z(\mathbf{k}, t - \tau) + f^{zQ}(\mathbf{k}, t), \quad (30)$$

где $\Omega(\mathbf{k}|\mathbf{k}')$ — частотная матрица, являющаяся аналогом ω_{nk} в формуле (13), $M(\mathbf{k}|\mathbf{k}'; \tau)$ — матрица памяти, являющаяся аналогом K_{nk} в формуле (13), $f^{zQ}(\mathbf{k}, t)$ — стохастическая сила Ланжевена, ассоциированная с модой $\hat{\mu}^z(\mathbf{k})$, являющаяся аналогом $F_n^Q(t)$.

Пользуясь формулами (14), (19) и (28), легко удостовериться, что в нашем случае

$$\Omega(\mathbf{k}|\mathbf{k}') = 0. \tag{31}$$

Для расчета величины $f^{zQ}(\mathbf{k}, t)$ необходимо воспользоваться формулой (15) и описанными выше аналогиями:

$$\hat{f}^{zQ}(\mathbf{k}, t) \equiv \exp \left\{ i\hat{Q}\hat{L}t \right\} i\hat{Q}\hat{L}|\hat{\mu}^z(\mathbf{k}). \tag{32}$$

Вычислим прежде всего ее для начального момента времени:

$$\hat{f}^{zQ}(\mathbf{k}) = i\hat{Q}\hat{L}\hat{\mu}^z(\mathbf{k}) = \frac{i}{\hbar} \hat{Q} \left[\hat{H}; \hat{\mu}^z(\mathbf{k}) \right] = \frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}_L; \hat{\mu}^z(\mathbf{k}) \right] + \frac{i}{\hbar} \left[\hat{V}; \hat{\mu}^z(\mathbf{k}) \right]. \tag{33}$$

Отсюда очевидно, что в начальный момент времени оператор $f^{zQ}(\mathbf{k}, t)$ совпадает с взятым в представлении Шредингера оператором момента силы, действующей на гидродинамическую моду поля намагниченности $\hat{\mu}^z(\mathbf{k})$.

Первое слагаемое в соотношении (33) связано с пространственными перемещениями спинов, введем для него специальное обозначение:

$$\hat{f}_{tr}^z(\mathbf{k}) \equiv \frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}_L; \hat{\mu}^z(\mathbf{k}) \right]. \tag{34}$$

Второе слагаемое описывает перенос спиновой поляризации, вызванный флип-флоп-процессами, обозначим его

$$\hat{f}_f^z(\mathbf{k}) \equiv \frac{i}{\hbar} \left[\hat{V}_f; \hat{\mu}^z(\mathbf{k}) \right]. \tag{35}$$

Вычислим трансляционный вклад в момент силы:

$$\hat{f}_{tr}^z(\mathbf{k}) \equiv \frac{i}{\hbar} \left[\sum_n \frac{\hat{\mathbf{p}}_n^2}{2m}; \sum_k \exp \{ i\mathbf{k}\mathbf{r}_k(0) \} \hat{I}_k^z \right] \simeq \sum_m \hat{\mathbf{V}}_m(0)\mathbf{k} \exp \{ i\mathbf{k}\mathbf{r}_m(0) \} \hat{I}_m^z. \tag{36}$$

Отметим, что при переходе к последнему равенству мы пренебрегли квантовомеханическими эффектами, связанными с некоммутативностью операторов $\hat{\mathbf{p}}_m$ и \mathbf{r}_m . Это допустимо, поскольку типичные температуры для жидкофазных полимерных систем составляют $T \simeq 300$ К.

Пользуясь формулами (35) и (29), выражение для $\hat{f}_f^z(\mathbf{k})$ преобразуем к виду

$$\hat{f}_f^z(\mathbf{k}) = \frac{i}{\hbar} \sum_{k \neq m} b_{km}(0) [1 - \exp \{ i\mathbf{k}\mathbf{r}_{km}(0) \}] \hat{I}_k^+ \hat{I}_m^- \exp \{ i\mathbf{k}\mathbf{r}_k(0) \}. \tag{37}$$

Рассмотрим наиболее интересное для нас длинноволновое приближение $\mathbf{k} \rightarrow 0$, в котором выражение (37) приобретает вид

$$\hat{f}_f^z(\mathbf{k}) = \frac{i}{\hbar} \sum_{k \neq m} b_{km}(0)\mathbf{k}\mathbf{r}_{km}(0)\hat{I}_k^+\hat{I}_m^-\exp \{ i\mathbf{k}\mathbf{r}_k(0) \}. \tag{38}$$

Для произвольного момента времени t величины $\hat{f}_f^{zQ}(\mathbf{k}, t)$ и $\hat{f}_{tr}^{zQ}(\mathbf{k}, t)$ получаются из соотношений (36) и (38) путем действия на них оператором «проекционной эволюции»:

$$\hat{f}_{tr}^{zQ}(\mathbf{k}, t) \equiv \exp\{i\hat{Q}\hat{L}t\} \hat{f}_{tr}^{zQ}(\mathbf{k}), \tag{39}$$

$$\hat{f}_f^{zQ}(\mathbf{k}, t) \equiv \exp\{i\hat{Q}\hat{L}t\} \hat{f}_f^{zQ}(\mathbf{k}). \tag{40}$$

Для расчета матрицы памяти $M(\mathbf{k}|\mathbf{k}'; \tau)$, входящей в выражение (30) для обобщенного уравнения Ланжевена, нам необходимо вычислить следующую динамическую корреляционную функцию:

$$\langle \hat{f}^{zQ}(\mathbf{k}_1) | \hat{f}^{zQ}(\mathbf{k}_2, t) \rangle = \langle \hat{f}^{z*}(\mathbf{k}_1) \hat{f}^z(\mathbf{k}_2, t) \rangle_{eq}. \tag{41}$$

В пределе малых волновых векторов кросс-корреляционные вклады от трансляционных и флип-флоповских частей в выражении (41) равны нулю. Действительно, в соответствии с формулами (36) и (38) обсуждаемые вклады линейны по скоростям и квадратичны по спиновым операторам, т.е. мы имеем функцию нечетную относительно операции обращения времени. Усреднение их с равновесной функцией распределения Гиббса тождественно равно нулю, что дает

$$\langle \hat{f}^{zQ}(\mathbf{k}_1) | \hat{f}^{zQ}(\mathbf{k}_2, t) \rangle = \langle \hat{f}_{tr}^{z*}(\mathbf{k}_1) \hat{f}_{tr}^{zQ}(\mathbf{k}_2, t) \rangle_{eq} + \langle \hat{f}_f^{z*}(\mathbf{k}_1) \hat{f}_f^{zQ}(\mathbf{k}_2, t) \rangle_{eq}. \tag{42}$$

Далее перед нами естественно возникает общая нерешенная проблема: расцепление многочастичных корреляционных функций. В случаях без явно выделенного малого параметра, например для жидкофазных систем, с которыми мы имеем дело, любая схема расцепления по существу мало контролируема внутренними средствами самой теории на сегодняшнем этапе ее развития. В настоящей работе будет использоваться суперпозиционное приближение. Оно наиболее просто в математическом отношении и позволяет указать тип корреляций, которыми пренебрегается, хотя, как и любая другая схема расцеплений, не может оценить их абсолютной величины. Как правило, это приближение дает неплохие результаты и в количественном отношении при сопоставлении с экспериментальными данными. Например, уравнение состояния жидкости твердых сфер, получаемое на основе обсуждаемого приближения, отличается от компьютерных «экспериментов» не более чем на 20% [25], а применение его к расчету коэффициентов самодиффузии макромолекул в разбавленных растворах дает различия с реальными экспериментами всего лишь несколько процентов [14]. Естественно поэтому прежде всего исследовать нашу проблему, используя суперпозиционное приближение.

Рассмотрим первое слагаемое, связанное с трансляционным вкладом в соотношении (42). Используя соотношения (36) и (39) его можно записать в виде

$$\begin{aligned} \langle \hat{f}_{tr}^z(\mathbf{k}_1) | \hat{f}_{tr}^{zQ}(\mathbf{k}_2, t) \rangle = \\ = \sum_{\substack{k, m \\ \alpha, \beta}} k_\alpha k_\beta \left\langle V_{\alpha k}(0) V_{\beta m}^Q(t) \exp\{i(\mathbf{k}_2 \mathbf{r}_m^Q(t) - \mathbf{k}_1 \mathbf{r}_k(0))\} \hat{I}_m^{zQ}(t) \hat{I}_k^z \right\rangle_{eq}, \end{aligned} \tag{43}$$

где индекс Q означает динамическую эволюцию физической величины, определяемую проекционной динамикой, т.е. оператором эволюции $\exp\{i\hat{Q}\hat{L}t\}$, α и β обозначают декартовы координаты векторов.

Правая часть формулы (43) содержит многочастичную динамическую корреляционную функцию. Для ее дальнейшего расчета используем суперпозиционное приближение:

$$\langle \hat{f}_{tr}^z(\mathbf{k}_1) | \hat{f}_{tr}^{zQ}(\mathbf{k}_2, t) \rangle = \sum_{\substack{k, m \\ \alpha, \beta}} k_\alpha k_\beta \langle V_{\alpha k}(0) V_{\beta m}^Q(t) \rangle_{eq} \times \\ \times \langle \exp \{ i \mathbf{k}_2 (\mathbf{r}_m^Q(t) - \mathbf{r}_m(0)) \} \rangle_{eq} \langle \exp \{ i (\mathbf{k}_2 \mathbf{r}_m^Q(0) - \mathbf{k}_1 \mathbf{r}_k(0)) \} \rangle_{eq} \langle \hat{I}_m^{zQ}(t) \hat{I}_k^z \rangle_{eq}. \quad (44)$$

Полагая систему изотропной, а движение различных молекул (макромолекул) некоррелированным, корреляционную функцию скорость–скорость приведем к виду

$$\langle V_{\alpha k}(0) V_{\beta m}^Q(t) \rangle_{eq} = \frac{1}{3} \langle \mathbf{V}^Q(t) \mathbf{V}(0) \rangle_{eq} \delta_{\alpha\beta} \delta_{km}. \quad (45)$$

Подставим это соотношение в формулу (44) и, учитывая, что в пределе $\mathbf{k} \rightarrow 0$ четвертый сомножитель стремится к единице, получим

$$\langle \hat{f}_{tr}^z(\mathbf{k}_1) | \hat{f}_{tr}^{zQ}(\mathbf{k}_2, t) \rangle = \frac{N_s}{3} \langle \mathbf{V}^Q(t) \mathbf{V}(0) \rangle_{eq} \langle \exp \{ i (\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_2) \mathbf{r}_m(0) \} \rangle_{eq} \langle \hat{I}_m^{zQ}(t) \hat{I}_m^z \rangle_{eq}, \quad (46)$$

где N_s — число спинов в образце.

Предпоследний сомножитель выражения (46) является фурье-образом одночастичной функции распределения:

$$\langle \exp \{ i (\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_2) \mathbf{r}_m(0) \} \rangle_{eq} = \frac{(2\pi)^3}{V} \delta(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1). \quad (47)$$

Далее заметим, что во всех написанных выше формулах под спиновыми операторами \hat{I}_m^z мы можем понимать их флуктуационные части $\delta \hat{I}_m^z = \hat{I}_m^z - \langle \hat{I}_m^z \rangle_{eq}$. Это обеспечивает затухание всех обсуждаемых спин-спиновых динамических корреляционных функций в пределе $t \rightarrow \infty$. Определим теперь односпиновую релаксационную функцию $P_f(t)$ соотношением

$$\langle \hat{I}_m^{zQ}(t) \hat{I}_m^z \rangle_{eq} \equiv \langle (\hat{I}_m^z)^2 \rangle_{eq} P_f(t) \equiv \frac{1}{3} I(I+1) P_f(t). \quad (48)$$

Отметим, что точный количественный расчет функции $P_f(t)$ в общем случае — сложная многочастичная динамическая задача. Однако ее качественный, физический смысл достаточно прозрачен. Затухание корреляционной функции $\langle \hat{I}_m^{zQ}(t) \hat{I}_m^z \rangle_{eq}$ вызвано двумя причинами: межмолекулярными флип-флоп-процессами и процессами спин-решеточной релаксации. Последние намного менее вероятны, поскольку они в отличие от флип-флоп-процессов приводят к сильному изменению энергии спиновой системы. Следовательно, релаксационная функция $P_f(t)$ может рассматриваться как вероятность для данного спина не участвовать в флип-флоп-переходах в течение времени t .

Итак, используя формулы (47) и (48), соотношение (46) преобразуем к виду

$$\langle \hat{f}_{tr}^z(\mathbf{k}_1) | \hat{f}_{tr}^{zQ}(\mathbf{k}_2, t) \rangle = \frac{(2\pi)^3}{3} \rho_s k^2 I(I+1) \langle \mathbf{V}^Q(t) \mathbf{V}(0) \rangle_{eq} P_f(t) \delta(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1). \quad (49)$$

Выполним теперь аналогичные действия со вторым слагаемым в соотношении (42), являющимся вкладом от момента силы, вызванного флип-флоп-переходами. Используя соотношения (38) и (40), представим его в виде

$$\langle \hat{f}_f^z(\mathbf{k}_1) | \hat{f}_f^{zQ}(\mathbf{k}_2, t) \rangle = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\substack{k \neq m \\ k' \neq m' \\ \alpha, \alpha'}} k_\alpha k_{\alpha'} \left\langle b_{km}^Q(t) b_{k'm'}(0) r_{km}^{Q\alpha}(t) r_{k'm'}^{\alpha'}(0) \right\rangle \times \\ \times \hat{I}_k^{+Q}(t) \hat{I}_{k'}^- \hat{I}_m^{-Q}(t) \hat{I}_{m'}^+, \exp \left\{ i(\mathbf{k}_2 \mathbf{r}_k^Q(t) - \mathbf{k}_1 \mathbf{r}_{k'}(0)) \right\}_{eq}, \quad (50)$$

где $r_{km}^{Q\alpha}(t)$ обозначает декартову координату α радиуса-вектора $\mathbf{r}_{km}^Q(t)$, а $r_{k'm'}^{\alpha'}(0)$ обозначает декартову координату α' радиуса-вектора $\mathbf{r}_{k'm'}(0)$.

Прежде чем применять суперпозиционное приближение для расщепления корреляционной функции в выражении (50), динамику спиновых операторов представим в виде

$$\hat{I}_k^{+Q}(t) \hat{I}_m^{-Q}(t) = \exp \left\{ i \hat{Q} \hat{L} t \right\} \exp \left\{ -i \hat{L}_0 t \right\} \exp \left\{ +i \hat{L}_0 t \right\} \hat{I}_k^+ \hat{I}_m^- = \\ = \exp \left\{ i \varphi_m \right\} \hat{I}_k^{+Q}(t) \hat{I}_m^{-Q}(t), \quad (51)$$

где \hat{L}_0 — оператор Лиувилля, порождаемый гамильтонианом $\hat{H}_0 = \hat{H}_S + \hat{H}_L$,

$$\varphi_m = \gamma \mathbf{g} \int_0^t \mathbf{r}_{km}(t') dt'$$

— разница фаз спинов с номерами k и m , вызванная наличием градиента внешнего магнитного поля, $\hat{I}_m^{\pm Q}$ — спиновые операторы в представлении взаимодействия.

Отметим, что формулу (51) можно без труда модифицировать для учета магнитной неэквивалентности различных спинов, вызванной, например, химическими сдвигами частот резонанса. Для этого к разностям фаз φ_{km} нужно добавить дополнительную фазу $\omega_{km} t$, где ω_{km} — разница частот резонанса.

Аналогом перехода от формулы (43) к формуле (44) будет следующая схема применения суперпозиционного приближения для расщепления многочастичных динамических корреляционных функций к правой части соотношения (50):

$$\langle \hat{f}_f^z(\mathbf{k}_1) | \hat{f}_f^{zQ}(\mathbf{k}_2, t) \rangle = \\ = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\substack{k \neq m \\ k' \neq m' \\ \alpha, \alpha'}} k_\alpha k_{\alpha'} \left\langle b_{km}^Q(t) b_{k'm'}(0) r_{km}^{Q\alpha}(t) r_{k'm'}^{\alpha'}(0) \exp \left\{ i \varphi_m(t) \right\} \right\rangle_{eq} \times \\ \times \left\langle \exp \left\{ i \left(\mathbf{k}_2 \mathbf{r}_k^Q(t) - \mathbf{k}_1 \mathbf{r}_{k'}(0) \right) \right\} \right\rangle_{eq} \left\langle \hat{I}_k^{+Q}(t) \hat{I}_{k'}^- \right\rangle_{eq} \left\langle \hat{I}_m^{-Q}(t) \hat{I}_{m'}^+ \right\rangle_{eq}. \quad (52)$$

Спин-спиновые корреляционные функции по существу представляют собой затухание поперечной намагниченности вследствие диполь-дипольных взаимодействий. Пренебрегая межспиновыми корреляциями, оценим их следующим образом:

$$\left\langle \hat{I}_k^{+Q}(t) \hat{I}_{k'}^- \right\rangle = \left\langle \hat{I}_k^{-Q}(t) \hat{I}_{k'}^+ \right\rangle = \frac{2}{3} I(I+1) \delta_{kk'} P_2(t), \quad (53)$$

где релаксационная функция $P_2(t)$ описывает релаксацию поперечных компонент отдельного спина в стохастическом магнитном поле, создаваемом всеми другими спинами системы.

Ситуация здесь точно такая же, что и с релаксационной функцией $P_f(t)$, введенной ранее соотношением (48). Строго говоря, формула (53) является определением функции $P_2(t)$, расчет которой потребует в дальнейшем дополнительных аппроксимаций, основанных на анализе физического смысла этой величины.

Вторая из пространственных корреляционных функций в длинноволновом приближении $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \rightarrow 0$ вырождается в одночастичную статическую корреляционную функцию:

$$\left\langle \exp \left\{ i \left(\mathbf{k}_2 \mathbf{r}_k^Q(t) - \mathbf{k}_1 \mathbf{r}_k(0) \right) \right\} \right\rangle_{eq} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{(2\pi)^3}{V} \delta(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2). \quad (54)$$

Подставляя соотношения (53) и (54) в формулу (52), получим

$$\begin{aligned} \langle \hat{f}_f^z(\mathbf{k}_1) | \hat{f}_f^{zQ}(\mathbf{k}_2, t) \rangle &= \frac{4}{9} (2\pi)^3 \rho_s [I(I+1)]^2 \delta(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) P_2^2(t) \times \\ &\times \sum_{\alpha} k_{\alpha}^2 \sum_m' \langle b_{km}^Q(t) r_{km}^{Q\alpha}(t) b_{km}(0) r_{km}^{\alpha}(0) \exp\{i\varphi_{km}(t)\} \rangle_{eq}, \end{aligned} \quad (55)$$

где сумма \sum_m' ... обозначает суммирование по всем спинам, исключая спин с номером k, α . Усреднение по всем спинам с номером k полагается включенным в определение скобки $\langle \dots \rangle_{eq}$.

Из соотношений (55), (49), (42), (33), (32) и общего определения матрицы памяти (16) получаем следующее выражение для матрицы плотности, входящей в уравнение (30):

$$\begin{aligned} M(\mathbf{k}_1 | \mathbf{k}_2; t) &= \delta(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \left\{ \frac{k^2}{3} \langle \mathbf{V}^Q(t) \mathbf{V}(0) \rangle P_f(t) + \right. \\ &+ \left. \frac{4}{3} [I(I+1)]^2 P_2^2(t) \sum_{\alpha} k_{\alpha}^2 \sum_m' \langle b_{km}^Q(t) r_{km}^{Q\alpha}(t) b_{km}(0) r_{km}^{\alpha}(0) \exp\{i\varphi_{km}(t)\} \rangle_{eq} \right\}. \end{aligned} \quad (56)$$

Подставляя эту формулу в уравнение (30), с учетом соотношения (31) получим

$$\frac{d}{dt} \hat{\mu}^z(\mathbf{k}, t) = - \sum_{\alpha} k_{\alpha}^2 \int_0^t \tilde{D}_{\alpha\alpha}(\tau) \hat{\mu}^z(\mathbf{k}, t - \tau) d\tau + \hat{f}_f^{zQ}(\mathbf{k}, t), \quad (57)$$

где

$$\tilde{D}_{sp}^{\alpha\alpha}(t) \equiv \tilde{D}_{tr}(t) + \tilde{D}_f^{\alpha\alpha}(t), \quad (58)$$

$$\tilde{D}_{tr}(t) = \frac{1}{3} \langle \mathbf{V}^Q(t) \mathbf{V}(0) \rangle P_f(t), \quad (59)$$

$$\tilde{D}_f^{\alpha\alpha}(t) = \frac{1}{12} I(I+1) \gamma^4 \hbar^2 P_2^2(t) \sum_m \langle L_{km}^{zzQ}(t) r_{km}^{Q\alpha}(t) L_{km}^{zz}(0) r_{km}^{\alpha}(0) \exp\{i\varphi_{km}(t)\} \rangle_{eq}, \quad (60)$$

$$L_{km}^{zz} = \frac{1 - 3 \cos^2 \theta_{km}}{r_{km}^3}.$$

Из уравнения (57) видно, что для длинноволновых гидродинамических мод характерное время релаксации возрастает как k^2 , между тем характерные времена затухания динамических корреляционных функций, содержащихся в $\tilde{D}_{tr}(t)$ и $\tilde{D}_f^\alpha(t)$, не зависят от волнового вектора при $k \rightarrow \infty$. Это позволяет применить к уравнению (30) марковское приближение, что с учетом соотношения (31) дает

$$\frac{d}{dt} \hat{\mu}^z(\mathbf{k}, t) = - \sum_{\alpha} k_{\alpha}^2 D_{sp}^{\alpha\alpha} \hat{\mu}^z(\mathbf{k}, t) + \hat{f}^{zQ}(\mathbf{k}, t), \quad (61)$$

где

$$D_{sp}^{\alpha\alpha} = \int_0^{\infty} \tilde{D}_{sp}^{\alpha\alpha}(\tau) d\tau. \quad (62)$$

Фурье-преобразование уравнения (61) приводит к уравнению диффузии с ланжевеновским источником:

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\mu}^z(\mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha} D_{sp}^{\alpha\alpha} \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha}^2} \hat{\mu}^z(\mathbf{r}, t) + \hat{f}^{zQ}(\mathbf{r}, t). \quad (63)$$

Коэффициенты $D_{sp}^{\alpha\alpha}$ образуют компоненты, вообще говоря, анизотропного тензора спиновой диффузии. Тензор спиновой диффузии в соответствии с соотношениями (58) и (62) содержит два вклада:

$$D_{sp}^{\alpha\alpha} = D_{tr} + D_f^{\alpha\alpha}, \quad (64)$$

где D_{tr} — вклад, связанный с тепловыми трансляционными перемещениями спинов в пространстве, $D_f^{\alpha\alpha}$ — вклад, связанный с пространственными перемещениями квантов спиновой поляризации вследствие флип-флоп-процессов.

Трансляционный вклад в коэффициент спиновой диффузии в соответствии с формулами (59) и (62) определяется следующим соотношением:

$$D_{tr} = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} dt \langle \mathbf{V}^Q(t) \mathbf{V}(0) \rangle_{eq} P_f(t). \quad (65)$$

Аналогично для вклада $D_f^{\alpha\alpha}$ получаем

$$\begin{aligned} \tilde{D}_f^{\alpha\alpha}(t) &= \frac{1}{12} I(I+1) \gamma^4 \hbar^2 \int_0^{\infty} dt P_2^2(t) \times \\ &\times \sum_m \langle L_{km}^{zzQ}(t) r_{km}^{Q\alpha}(t) L_{km}^{zz}(0) r_{km}^{\alpha}(0) \exp\{i\varphi_{km}(t)\} \rangle_{eq}. \end{aligned} \quad (66)$$

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Соотношения (63)–(66) составляют главный результат настоящей работы. Они в достаточно общей форме решают проблему спиновой диффузии в конденсированных средах.

Легко видеть, что выражение для D_{tr} напоминает формулу Кубо–Грина для коэффициента самодиффузии [17, 25]:

$$D_{sd} = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} dt \langle \mathbf{V}(t) \mathbf{V}(0) \rangle_{eq}. \quad (67)$$

Между ними существуют два различия. Во-первых, динамическая автокорреляционная функция $\langle \mathbf{V}^Q(t) \mathbf{V}(0) \rangle_{eq}$ определяется «проеекционным» оператором эволюции $\exp\{i\hat{Q}\hat{L}t\}$, в то время как в соотношении (67) автокорреляционная функция $\langle \mathbf{V}(t) \mathbf{V}(0) \rangle_{eq}$ определяется полным оператором эволюции $\exp\{i\hat{L}t\}$. Во-вторых, формула (65) в отличие от (67) в подынтегральном выражении содержит дополнительный динамический фактор $P_f(t)$ — вероятность того, что в течение времени t рассматриваемый спин системы не участвовал в межмолекулярных флип-флоп-процессах.

Первое отличие несущественно, поскольку оператор \hat{Q} проектирует динамические величины на подпространство, ортогональное к набору спиновых величин, определяемых соотношением (19), и включающее в себя любые чисто решеточные динамические переменные. Теплоемкость спиновой системы при обсуждаемых температурах много меньше теплоемкости решетки, поэтому любые кинетические процессы, протекающие в спиновой подсистеме, практически не влияют на динамику решетки. Это позволяет в соотношении (65) положить $\mathbf{V}^Q(t) \simeq \mathbf{V}(t)$, т. е. аппроксимировать «проеекционную» динамику реальной.

Второй фактор $P_f(t)$ при определенных обстоятельствах играет принципиальную роль. Среднее время флип-флоп-прыжка определим соотношением

$$\tau_f \equiv \int_0^{\infty} dt P_f(t). \quad (68)$$

Автокорреляционная функция $\langle \mathbf{V}(t) \mathbf{V}(0) \rangle_{eq}$ при временах $t \gg \tau_{max}$ убывает достаточно быстро, и в соответствии с формулой (67) главный вклад в коэффициент D_{sd} при интегрировании по времени дают времена $t \sim \tau_{max}$.

В случае низкомолекулярных жидкостей или полимерных систем с $N < N^*$ имеем $\tau_{max} \ll \tau_f$, и в соотношении (65) можно медленноменяющуюся функцию $P_f(t)$ при $t \ll \tau_f$ положить близкой единице. Следовательно, в обсуждаемом пределе соотношение (65) практически не отличается от (67).

Прежде чем обсуждать другой предельный случай $\tau_{max} \gg \tau_f$, $N > N^*$, воспользуемся легко проверяемым тождеством

$$\frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} \langle r^2(t) \rangle_{eq} = \langle \mathbf{V}(t) \mathbf{V}(0) \rangle_{eq}. \quad (69)$$

Подставим его в формулу (65) и после интегрирования по частям получим

$$D_{tr} = \frac{1}{6} \int_0^{\infty} dt \langle r^2(t) \rangle_{eq} \frac{d^2}{dt^2} P_f(t). \quad (70)$$

Это выражение можно оценить как

$$D_{tr} \simeq \frac{1}{6} \frac{\langle r^2(\tau_f) \rangle_{eq}}{\tau_f}. \quad (71)$$

Таким образом, мы получаем первое слагаемое в соотношении (4), выведенное ранее на основе метода матрицы плотности во втором порядке теории возмущений по оператору диполь-дипольных взаимодействий [12] и приводящее к неравенству $D_{sp} \geq D_{tr} \gg D_{sd}$ для полимерных систем с $N > N^*$.

Отметим, что это же можно увидеть и из соотношения (65). В жидкофазных системах при временах $t \gg 10^{-12}$ с автокорреляционная функция $\langle V(t)V(0) \rangle_{eq}$ отрицательна вследствие эффекта «отрицательных корреляций», вызванного неупругим отражением молекул в обратную сторону после первого соударения с ближайшим окружением (см., например, [25]). В полимерных системах этот отрицательный долгоживущий хвост растянут до времен $\tau_{max} \simeq \tau_s N^{3.4}$, и в соответствии с формулой (67) он и определяет значение коэффициента самодиффузии макромолекулы. Однако уже для трансляционного вклада в коэффициент спиновой диффузии в соответствии с формулой (65) вклад от «отрицательных корреляций» обрывается на временах порядка τ_f . Поэтому $D_{tr} \gg D_{sd}$, если $\tau_f \ll \tau_{max}$. Дополнительный вклад, связанный с D_f в формуле (64), лишь усиливает разницу в коэффициентах спиновой диффузии и самодиффузии в полимерных системах с достаточно большими молекулярными массами.

Выражение (66) является по существу микроскопическим выражением второго слагаемого в формуле (4), ранее введенного на основе феноменологических соображений. Дальнейшие расчеты величин D_{tr} и D_f требуют детального рассмотрения как ряда аспектов межмолекулярной спиновой кинетики, содержащихся в величинах $P_f(t)$ и $P_2(t)$, так и специфических черт существующих динамических моделей полимерных систем.

Один из авторов (Н. Ф. Ф.) благодарит Т. Н. Хазановича и Р. М. Юльметьева, стимулировавших появление данной работы, В. Д. Скирду, А. И. Маклакова и Г. Силлесску (Н. Sillesscu) за полезные обсуждения. Авторы благодарны фонду Фольксвагена (грант I/68875) и Российскому фонду фундаментальных исследований (грант № 97-03-32668а) за финансовую поддержку работы на различных этапах.

Литература

1. М. Гольдман, *Спиновая температура в твердых телах*, Мир, Москва (1972).
2. А. Абрагам, *Ядерный магнетизм*, Изд-во иностр. лит., Москва (1963).
3. И. В. Александров, *Теория ядерной релаксации*, Наука, Москва (1975).
4. Г. Р. Хуцишвили, УФН **87**, 211 (1965).
5. Н.-W. Spiess, Ann. Rev. Matter Sci. **21**, 131 (1991).

6. D. E. Demco, A. Johansson, and J. Tegenfeld, *Solid State NMR* **4**, 13 (1995).
7. A. I. Maklakov, V. D. Skirda, N. F. Fatkullin, in *Encyclopedia of Fluid Mechanics, Vol. 9, Polymer Flow Engineering*, ed. by N. P. Cheremisinoff, Gulf Published Company (1990), Chapter 22, p. 705.
8. P. T. Callaghan, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*, Clarendon Press, Oxford (1991).
9. R. Kimmich, *NMR Tomography, Diffusiometry, Relaxometry*, Springer, Berlin (1997).
10. N. F. Fatkullin, in *Proc. IXth Ampere Summer School (Abstracts)*, Novosibirsk (1987), p. 209.
11. N. F. Fatkullin, in *Proc. 9th Specialized Colloquia AMPERE, Magnetic Resonance in polymers (Abstracts)*, Prague (1989), p. 91.
12. Н. Ф. Фаткуллин, ЖЭТФ **99**, 1013 (1991).
13. R. Kimmich, G. Schur, and M. Kopf, in *Progress in NMR Spectroscopy*, (1987), Vol. 20, 385.
14. M. Doi and S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Clarendon Press, Oxford (1989).
15. K. S. Schweizer, *J. Chem. Phys.* **91**, 5802 (1989).
16. N. Fatkullin and R. Kimmich, *J. Chem. Phys.* **101**, 822 (1994).
17. Д. Форстер, *Гидродинамические флуктуации, нарушенная симметрия и корреляционные функции*, Атомиздат, Москва (1980).
18. В. И. Сундуков, В. Д. Скирда, А. И. Маклаков, М. М. Дорогиницкий, *Высокомолек. соед. Б* **28**, 382 (1986).
19. V. D. Skirda, M. M. Doroginikii, V. I. Sundukov et al., *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **9**, 603 (1988).
20. I. Chang, F. Fujara, B. Geil et al., *J. Non-Cryst. Solids* **172-174**, 674 (1994).
21. E. Fischer, R. Kimmich, and N. Fatkullin, *J. Chem. Phys.* **106**, 9883 (1997).
22. M. E. Komlush, P. T. Callaghan, in *Proc. 4th International Conference of Magnetic Resonance Microscopy and Macroscopy (Abstracts)*, Heidelberg Conference, Albuquerque, New Mexico, USA (1997), p. 89.
23. C. H. Wang, *Spectroscopy of Condensed Media*, Academic Press, Orlando (1985).
24. B. J. Berue and R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, Wiley, New York (1976).
25. Р. Балеску, *Равновесная и неравновесная статистическая механика*, Мир, Москва (1978), т. 1, 2.