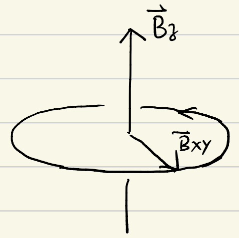
第六讲

3. NMR与INS可给出更加详细的信息，以下是从理论的角度的一个简介.

① NMR:



忽略核子自旋的相互作用. $H_0 = -\frac{\hbar\omega_0}{2}\sigma_z$，基态 $|0\rangle = |\uparrow\rangle$

加上 XY 平面内的交变磁场 $\vec{B}_{xy}(\omega) = \hat{x} B_{xy} \cos(\omega t) + \hat{y} B_{xy} \sin(\omega t)$

$$H = H_0 + \hbar\delta\left[\cos(\omega t)\sigma_x + \sin(\omega t)\sigma_y\right] \qquad (\hbar\delta \propto B_{xy},\ H' \propto \vec{B}_{xy}\cdot\vec{\sigma})$$

假设我们扫描 ω（即连续地改变 ω），当 $\omega=\omega_0$ 时共振：$|t\rangle = \cos\delta t\, e^{\frac{i\omega_0 t}{2}}|\uparrow\rangle - i\sin\delta t\, e^{-\frac{i\omega_0 t}{2}}|\downarrow\rangle$

再看 $\hbar\omega_0$：$\hbar\omega_0 = g_N\mu_N B + \Delta B_{ex}$

g_N 因子，$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_pc}$ 是核子，$g_N\mu_N\cdot B$ 是势能差 $=\hbar\omega_0$

ΔB_{ex}：由近邻电子的自旋产生的磁场，通过与核自旋的超精细耦合：

$$\boxed{\Delta B_{ex} = A_{hyperfine}\cdot\langle S^z\rangle_{loc}} \qquad \Delta B \sim \hbar\Delta\omega$$

g_N, μ_N 与 $A_{hyperfine}$ 已知（通过其它实验），NMR 扫描得到的 ω_0 与 $g_N\mu_N B$

的偏离告诉我们 核子所在格点 $\langle S^z\rangle_{loc}$ 随 B 的变化情况. （此偏离称为knight shift）

$$\boxed{\chi_{loc} = \lim_{B\to 0}\frac{\Delta B_{ex}}{A_{hyperfine}\, B}}$$

称为局域磁化率（local susceptibility）：对不均匀（无序）系统特别有用.

此时共振谱线"展宽"，称为非均匀展宽

② NMR实验的另一个可测量：弛豫率 $\frac{1}{T_1}$

仍然考虑一个核自旋在z方向外场中极化。加上一个π脉冲：XY平面内，持续时间刚好将自旋从↑翻转到↓。即自旋获得Zeeman能 $g_N\mu_N B$。记为 $\hbar\omega_N$

这可理解为制备了一个初态 $|\downarrow\rangle$，自旋应该自发地回到基态 $|\uparrow\rangle$，时间定义为 T_1

通过拟合核自旋 $\langle I^z\rangle(t)$ 实验曲线：指数衰减为基态值 e^{-t/T_1}，可以得到 $\frac{1}{T_1}$.

现在的问题是 $\frac{1}{T_1}$ 测值代表什么意义?

核自旋 $\vec{I}(\vec{r}_j)$ 之所以能跃迁回 $|\uparrow\rangle$，是由于其与同位置电子spin的耦合.

$$\boxed{H_{hf} = A_{hf}\sum_j \vec{I}(\vec{r}_j)\cdot\vec{S}(\vec{r}_j) = A_{hf}\sum_j\left[I^z(j)S^z(j)+\frac{1}{2}\left(I^+(j)S^+(j)+I^-(j)S^+(j)\right)\right]}$$

由于这个耦合，每个核自旋的反转减小 $\hbar\omega_N = g_N\mu_N B$ 的Zeeman能，就会增加相同的电子Zeeman能.

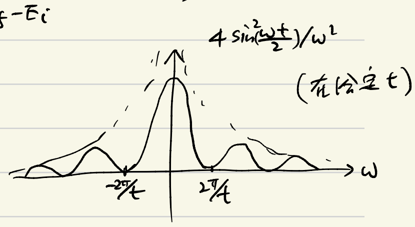
由于 S^z 与 H_{hf} 对易，无法导致电子跃迁。所以只考虑 S^+, S^- 的效果

利用以下量子跃迁公式：

$$C_f(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t \langle f|H'|i\rangle e^{i\omega_{fi}\tau}d\tau,\quad \omega_{fi} = E_f - E_i,\quad P_{fi} = |C_f(t)|^2,$$ $W_{fi} = \frac{dP_{fi}}{dt}$ 为跃迁速率

假设常作用：$H'(t) = \begin{cases}0, & t<0\\ V, & t\geq 0\end{cases}$，$C_f = \frac{1}{i\hbar}V_{fi}\int_0^t e^{i\omega_{fi}\tau}d\tau = \frac{V_{fi}}{E_f-E_i}(1-e^{\omega_{fi}t})$

$$P_{fi} = \frac{|V_{fi}|^2}{|E_f-E_i|^2}(2-2\cos\omega_{fi}t) = \frac{4|V_{fi}|^2}{\omega_{fi}^2}\sin^2\left(\frac{\omega_{fi}t}{2}\right)$$



$\omega_{fi}=0$ 处，值 $\propto t^2$，宽度 $\propto \frac{1}{t}$ 提示δ函数

当 $t\to\infty$，只有 $|\omega_{fi}| = \frac{2\pi}{t}$ 内的终态可到达.

利用：$\lim_{\alpha\to\infty}\frac{\sin^2\alpha x}{\pi\alpha x^2} = \delta(x)$

$$P_{fi} = \pi|V_{fi}|^2\delta\omega_{fi}\, t,$$

跃迁速率 $\boxed{W_{fi} = \frac{dP_{fi}}{dt} = \pi|V_{fi}|^2\delta\omega_{fi}}$ ← Fermi's Golden rule

设 $|C_i(t)|^2$ 是系统处于 i 态的几率。则 $\frac{d|C_i(t)|^2}{dt} = -\sum_f W_{fi}|C_i(t)|^2$

设 $|C_i(t)|^2 = e^{-\frac{t}{T_1}}$，则 $\boxed{\frac{1}{T_1} = \sum_f W_{fi}}$

在NMR中，初态：$|\downarrow\rangle_N|n\rangle_e$，末态 $|\uparrow\rangle_N|m\rangle_e$，因此 $|V_{fi}|^2=|\langle m|S^-|n\rangle|^2$，$\boxed{\delta\,\omega_{fi}\longrightarrow\delta(\omega_N+E_n-E_m)}$

再考虑电子初态的玻尔兹曼分布，我们得到核自旋 $\vec{I}(\vec{r})$ 的弛豫

$$\boxed{\frac{1}{T_1}=\frac{2\pi|A_{hf}|^2}{Z}\sum_{mn}e^{-\beta E_n}|\langle m|S^-(\vec{r}_0)|n\rangle|^2\delta(\omega_N+E_n-E_m)}$$

之前我们定义过动力学结构因子 $\boxed{S(\omega)=\int dt\,e^{i\omega t}\langle A(t)A(0)\rangle=\frac{2\pi}{Z}\sum_{nm}e^{-\beta E_n}|A_{nm}|^2\delta(\omega-E_{mn})}$

这里推广：$\langle A(t)A(0)\rangle\rightarrow\langle S^+(\vec{q},t)\,S^-(\vec{q},0)\rangle$，$\quad S^-(\vec{q})=\sum_j e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j}S^-(\vec{r}_j)$

那么：$|A_{nm}|^2\rightarrow\langle n|S^+(\vec{q})|m\rangle\langle m|S^-(\vec{q})|n\rangle=|\langle m|S^-(\vec{q})|n\rangle|^2$

$$S(\omega)\longrightarrow S^{+-}(\vec{q},\omega)=\frac{2\pi}{Z}\sum_{nm}e^{-\beta E_n}|\langle m|S^-(\vec{q})|n\rangle|^2\delta(\omega-E_{mn})$$

我们考虑到：

$$|\langle m|S^-(\vec{r})|n\rangle|^2=\langle n|S^+(\vec{r})|m\rangle\langle m|S^-(\vec{r})|n\rangle=\int\langle n|S^+(\vec{q}')|m\rangle\langle m|S^-(\vec{q})|n\rangle e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}+i\vec{q}'\cdot\vec{r}}\frac{dq'\,dq}{(2\pi)^d(2\pi)^d}$$

对 $\vec{r}$ 取平均：

$$\frac{1}{N}\sum_{\vec{r}}|\langle m|S^-(\vec{r})|n\rangle|^2=\int\langle n|S^+(\vec{q}')|m\rangle\langle m|S^-(\vec{q})|n\rangle\frac{1}{N}\sum_{\vec{r}}e^{i\vec{r}\cdot(\vec{q}-\vec{q}')}dq'\,dq=\int\frac{d^dq}{(2\pi)^d}|\langle n|S^-(\vec{q})|m\rangle|^2$$

于是：$\boxed{\frac{1}{T_1}=|A_{hf}|^2\int\frac{d^dq}{(2\pi)^d}S^{+-}(\vec{q},\omega_N)}$

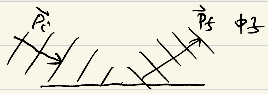
我们看到 NMR 的 $\frac{1}{T_1}$ 给出了频率为 $\omega=\omega_N$ 的动力学自旋结构因子在动量空间的积分.

（在整个 Brillouin Zone 内的积分）

ω_N 其实就是核自旋的 Larmor frequency（经典图像下自旋的进动频率）

③ 非弹性中子散射

一束中子，每个中子能量为E，照射样品（温度为T），由于与原子核以及中子磁矩·磁偶极相互作用，被样品散射



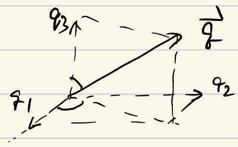
• 通过技术手段，可以"滤掉"原子核的散射效果

根据 Fermi's Golden rule，跃迁速率由动量转移 $\hbar\vec{q}=\vec{p}_f-\vec{p}_i$ 和能量转移 $\hbar\omega$ 决定

跃迁速率正比于 $|\langle f|V_{dipole}|i\rangle|\ \delta(\Delta E_{中子}-\omega_{fi}(样品))$

最终非弹性中子散射强度　　dynamic structure factor

$$\boxed{I(\vec{q},\omega)\propto\sum_{\alpha\beta}(\delta_{\alpha\beta}-\hat{q}_\alpha\hat{q}_\beta)S^{\alpha\beta}(\vec{q},\omega)}$$



其中 $\hat{q}_\alpha=\frac{q_\alpha}{|\vec{q}|}$ 表示方向。　前面系数由磁偶极作用的形式决定

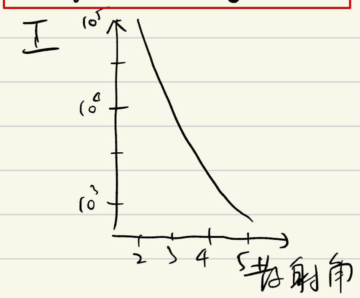
对于弹性散射.

$$\boxed{I(\vec{q},0)\propto\langle|S^{\alpha\beta}(\vec{q})|^2\rangle=\langle|\int d^dr\, e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}\vec{S}(\vec{r})|^2\rangle\propto\langle|S_{\vec{q}}|^2\rangle}$$

实验发现在 $T\to T_c$：$q\to0$，

$$\boxed{I(\vec{q},0)\propto q^{-2+\eta}}$$

，η是临界指数.



$$\langle|S_{\vec{q}}|^2\rangle=\int dr_1dr_2\,\langle S(r_1)S(r_2)\rangle e^{+i\vec{q}\cdot(\vec{r}_1-\vec{r}_2)}=G(\vec{q})$$

即利用中子散射测关联函数

附录:

$$H = -\frac{\hbar\omega_0}{2}\sigma_z + \frac{\hbar\delta}{2}(\cos\omega t\,\sigma_x - \sin\omega t\,\sigma_y)$$

S-eq 方程 $i\frac{\partial|t\rangle}{\partial t} = (H_0+H')|t\rangle$ 的解设为

$|t\rangle = c_1 e^{\frac{i\omega_0 t}{2}}|\uparrow\rangle + c_2 e^{-\frac{i\omega_0 t}{2}}|\downarrow\rangle$, $t=0$ 时. $c_1=1,\ c_2=0$

代入 S-eq:

$$i(\dot c_1 e^{\frac{i\omega_0 t}{2}}|\uparrow\rangle + \dot c_2 e^{-\frac{i\omega_0 t}{2}}|\downarrow\rangle) = \delta\left[\cos\omega t\,(c_1 e^{\frac{i\omega_0 t}{2}}|\downarrow\rangle + c_2 e^{-\frac{i\omega_0 t}{2}}|\uparrow\rangle) - \sin\omega t\,(i c_1 e^{\frac{i\omega_0 t}{2}}|\downarrow\rangle - i c_2 e^{-\frac{i\omega_0 t}{2}}|\uparrow\rangle)\right]$$

$$\Rightarrow \begin{cases} i\dot c_1 = \delta(\cos\omega t + i\sin\omega t)\, e^{-i\omega_0 t} c_2 = \delta e^{i(\omega-\omega_0)t} c_2 \\ i\dot c_2 = \delta(\cos\omega t - i\sin\omega t)\, e^{\frac{i\omega_0 t}{2}} c_1 = \delta e^{-i(\omega-\omega_0)t} c_1 \end{cases}$$

共振时 $(\omega=\omega_0)$: $\begin{cases} i\dot c_1 = \delta c_2 \\ i\dot c_2 = \delta c_1 \end{cases} \Rightarrow \ddot c_1 = -\delta^2 c_1 \Rightarrow \begin{array}{l} c_1 = a\cos(\delta t) + b\sin(\delta t) \\ c_2 = -ia\sin(\delta t) + bi\cos(\delta t) \end{array}$

初始条件 $\Rightarrow \begin{cases} c_1 = \cos(\delta t) \\ c_2 = -i\sin(\delta t) \end{cases}$