

Динамика Флоке в одномерной цепочке в многоимпульсном спиновом локинге ЯМР

Г. А. Бочкин, С. Г. Васильев, А. В. Федорова, Э. Б. Фельдман¹⁾

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Россия

Поступила в редакцию 20 октября 2020 г.

После переработки 29 октября 2020 г.

Принята к публикации 30 октября 2020 г.

Изучена динамика одномерной цепочки, состоящей из $10 \div 14$ дипольно связанных ядерных спинов, во внешнем магнитном поле, облучаемой периодической последовательностью резонансных π/n -импульсов (n – натуральное) с одинаковой задержкой 2τ между ними. Численным расчетом показано, что при среднем импульсном поле $\pi/(2n\tau) \sim \omega_{\text{loc}}$ (ω_{loc} – дипольная частота, $n > 2$) при временах $t \sim \omega_{\text{loc}}^{-1}$ в спиновой системе устанавливается термодинамическое равновесие, определяемое общей температурой зеemanовского и дипольного резервуаров. При $\pi/4\tau \gg \omega_{\text{loc}}$ при облучении $(\pi/2)_x$ -импульсами затухание намагниченности в системе обусловлено четырехспиновым резонансным процессом, и скорость затухания пропорциональна τ^4 .

DOI: 10.31857/S123456782023007X

1. Введение. Неравновесные квантовые системы, подверженные внешнему периодическому воздействию, открывают новые перспективы для статистической физики [1], являются мощным средством для создания различных квантовых состояний вещества [2], могут быть использованы для развития квантовых технологий [3–5].

По-видимому, первые исследования динамики и термодинамики квантовых систем, подверженных периодическому внешнему воздействию, были проведены в связи с созданием и развитием многоимпульсного ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [6]. В многоимпульсном ЯМР система дипольно-связанных ядерных спинов облучалась последовательностью резонансных высокочастотных (ВЧ) импульсов [7]. При соответствующем выборе последовательности удавалось изменить знак диполь-дипольного взаимодействия (ДДВ), т.е. реализовать обращение времени в системе [8], усреднить ДДВ и получать спектры ЯМР высокого разрешения в твердом теле [9], “запереть” намагниченность вдоль какого-нибудь направления и по ее релаксации изучать медленные движения в твердой фазе (спиновый локинг) [7, 10].

Обычно динамика и термодинамика многочастичных систем, подверженных периодическому воздействию, исследуется с помощью не зависящего от времени гамильтониана, который существует согласно теореме Флоке [11]. Получить гамильтониан Фло-

ке точно удается только при монохроматическом облучении путем перехода во вращающуюся систему координат (ВСК) [12]. В многоимпульсной спектроскопии ЯМР такой гамильтониан можно получить лишь приближенно с помощью разложения Магнуса [13], которое, вообще говоря, является расходящимся [14] и имеет смысл только при выполнении условия усреднения ($2\tau\omega_{\text{loc}} \ll 1$). Поэтому развитие численных методов для исследования динамики в системах с периодическим возмущением и сравнение с подходом, основанным на теореме Флоке [11] и разложении Магнуса [13], ведет к более глубокому пониманию процессов установления квазиравновесных состояний в системе и затухания поляризации.

Многоимпульсный спиновый локинг является простейшей задачей многоимпульсного ЯМР [7, 10]. Ограничиваясь в данной задаче случаем, когда система ядерных спинов, связанных ДДВ, облучается последовательностью резонансных π/n -импульсов, подаваемых с задержкой 2τ , сформулируем основные результаты квази-термодинамической теории [10], подтвержденной экспериментально в [15]. При среднем импульсном поле $\pi/(2n\tau) \approx \omega_{\text{loc}}$, где ω_{loc} – локальное дипольное поле [16], при временах $T_2 \approx \omega_{\text{loc}}^{-1}$ в системе ядерных спинов устанавливается квази-равновесное состояние, характеризующееся общей температурой зеemanовского и дипольного резервуаров взаимодействий. При $n = 2$ в импульсном поле $\pi/(4\tau) \gg \omega_{\text{loc}}$ в соответствии с теорией Провоторова [17] происходит затухание намагниченности системы спинов, обусловленное разогревом

¹⁾e-mail: efeldman@icp.ac.ru

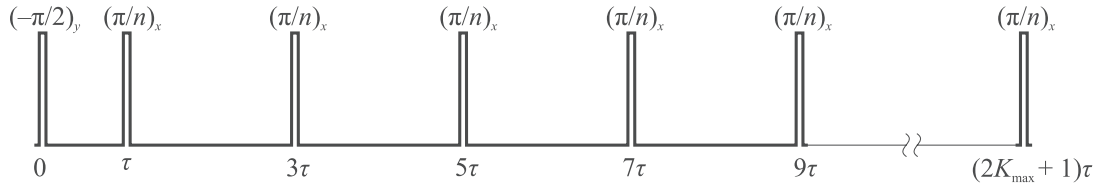


Рис. 1. Схематическое изображение импульсной последовательности, используемой в настоящей статье. Рассматриваются случаи $n = 2$ и $n = 8$

системы ВЧ-импульсами, и скорость затухания пропорциональна τ^4 .

Периодический характер динамики системы в многоимпульсном спиновом локинге позволяет существенно упростить численный алгоритм для стробоскопического определения намагниченности, например, в серединах промежутков между импульсами. Таким образом, можно численно исследовать динамику цепочки из $10 \div 14$ спинов и сравнить полученные результаты с предсказаниями квази-термодинамической теории [10], справедливые при выполнении условия усреднения $2\tau\omega_{loc} \ll 1$ [6]. Однако численные результаты также справедливы и в случаях, когда условие усреднения не выполнено.

В настоящей статье численно изучена динамика ядерных спинов в однородной цепочке, содержащей $10 \div 14$ спинов. При выполнении условия усреднения показано, что при $\pi/(2n\tau) \approx \omega_{loc}$ формируется квази-равновесное состояние с общей температурой для зеемановского и дипольного резервуаров взаимодействий, а при $\pi/(4\tau) \gg \omega_{loc}$ ($n = 2$) установлено затухание намагниченности из-за разогрева ВЧ-импульсами, и скорость затухания пропорциональна τ^4 . Динамика спиновой цепочки изучена также и в случае, когда условие усреднения не выполнено.

2. Динамика ядерных спинов в одномерной цепочке в многоимпульсном спиновом локинге. Рассмотрим линейную открытую однородную цепочку ядерных спинов ($s = 1/2$), связанных ДДВ, в сильном внешнем магнитном поле \mathbf{H}_0 . Гамильтониан секулярной части ДДВ H_{dz} имеет вид:

$$H_{dz} = \sum_{i < j} D_{ij} (3I_{iz}I_{jz} - \mathbf{I}_i \mathbf{I}_j), \quad (1)$$

где оператор $I_{i\alpha}$ – проекция углового спинового момента ядра i на ось α ($\alpha = x, y, z$), $\mathbf{I}_i \mathbf{I}_j = I_{ix}I_{jx} + I_{iy}I_{jy} + I_{iz}I_{jz}$, а D_{ij} – константа дипольного спин-спинового взаимодействия ядерных спинов i и j , обратно пропорциональная кубу расстояния между этими спинами. Матрица плотности системы $\rho(t)$ в многоимпульсном эксперименте ЯМР удовлетворяет уравнению Лиувилля [16].

$$i \frac{d\rho(t)}{dt} = [\omega_0 I_z + H_{dz} + f(t) (\cos(\omega_0 t) I_x + \sin(\omega_0 t) I_y), \rho(t)], \quad (2)$$

где ω_0 – частота Лармора, а $f(t)$ – импульсная функция

$$f(t) = \frac{\pi}{n} \sum_{k=0}^{K_{\max}} \delta[t - \tau(1 + 2k)], \quad (3)$$

которая означает, что система облучается резонансными π/n -импульсами, отстоящими друг от друга на время 2τ , и $K_{\max} + 1$ – число облучающих импульсов. Переходя во вращающуюся с частотой ω_0 вокруг оси z (направление магнитного поля \mathbf{H}_0) систему координат (ВСК) [16], т.е. проводя унитарное преобразование

$$\rho(t) = e^{-i\omega_0 t I_z} \rho^*(t) e^{i\omega_0 t I_z}, \quad (4)$$

получим

$$i \frac{d\rho^*(t)}{dt} = [H_{dz} + f(t) I_x, \rho^*(t)]. \quad (5)$$

В (4) и (5) $I_\alpha = \sum_{i=1}^N I_{i\alpha}$ ($\alpha = x, y, z$) и N – число спинов в цепочке. В начальный момент времени система находилась в термодинамическом равновесном состоянии, которое в высокотемпературном приближении записывается следующим образом:

$$\rho^*(0) = \frac{1}{2^N} (1 - \alpha_L \omega_0 I_z), \quad (6)$$

где $\alpha_L = \hbar/(kT)$, T – температура решетки, k, \hbar – постоянные Больцмана и Планка. На рисунке 1 представлена схема многоимпульсной последовательности, облучающей систему. При $t = 0$ подается резонансный $(\pi/2)_y$ -импульс, поворачивающий намагниченность на ось x ВСК. Далее в моменты времени $t = \tau + 2k\tau$ ($k = 0, 1, \dots, K_{\max}$) подаются резонансные $(\pi/2)_x$ -импульсы, запирающие намагниченность на ось x .

Оператор эволюции системы на одном периоде, равном 2τ , может быть представлен следующим образом:

$$U(2\tau) = e^{-iH_{dz}2\tau} e^{-i\frac{\pi}{n} I_x} e^{-iH_{dz}2\tau}. \quad (7)$$

Учитывая периодический характер облучения системы, оператор эволюции $U(2M\tau)$ после M периодов записывается в виде [12]

$$U(2M\tau) = [U(2\tau)]^M. \quad (8)$$

Соотношения (6), (8) ведут к формуле для вычисления поляризации при стробоскопическом наборе времен $2M\tau$ ($M = 1, 2, \dots$):

$$\frac{\langle I_x \rangle(2M\tau)}{\langle I_x \rangle(0)} = \frac{\text{Tr}\{U^M(2\tau)I_x(U^M(2\tau))^+I_x\}}{2^{N-2}}. \quad (9)$$

С помощью пакета Wolfram Mathematica [18] удается провести численные расчеты для систем, содержащих $10 \div 14$ спинов.

3. Квазиравновесное состояние в системе при $t \sim T_2$. Рассмотрим систему из 14 ядерных спинов в условиях многоимпульсного спинового локкинга с резонансными $(\pi/8)_x$ -импульсами и $2\tau = 20$ мкс. На рисунке 2 представлена зависимость x -компоненты поляризации от времени, полученная численным расчетом по формуле (9).

На временном интервале до 0.4 мс затухание поляризации имеет осциллирующий характер (см. рис. 2). При $t > 0.4$ мс осцилляции почти исчезают, и поляризация становится квазистационарной.

При вычислениях по формуле (9) выполнение условия усреднения $2\tau \cdot \omega_{\text{loc}} < 1$ не требуется. Для цепочки ядерных спинов ^{19}F в монокристалле фтористого апатита кальция оценить ω_{loc} можно следующим образом. Второй момент M_2 линии поглощения ЯМР определяется по формуле [19]

$$M_2 = \frac{9}{4} \sum_k D_{jk}^2 \approx \frac{9}{2} D^2, \quad (10)$$

где D – константа ДДВ ближайших соседей в цепочке, равная $16 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ [20]. Поскольку $\omega_{\text{loc}}^2 = \frac{1}{3} M_2$ [16], получаем $\omega_{\text{loc}} \approx 19.5 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ и $2\omega_{\text{loc}}\tau \approx 0.4 < 1$. В результате полученные результаты можно сравнить с предсказаниями квазитермодинамической теории [10]. Согласно [10] при эффективном импульсном поле $\pi/(16\tau)$, имеющем порядок ω_{loc} ($\pi/(16\tau) \approx 19.5 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$), ко времени, равному нескольким временам спиновой релаксации $T_2 \approx 1/\omega_{\text{loc}}$, в системе устанавливается квазиравновесное состояние, приводящее при резонансных ВЧ $(\pi/8)_x$ -импульсах к квазиравновесной поляризации [10]:

$$\frac{\langle I_x \rangle(2M\tau)}{\langle I_x \rangle(0)} = \frac{1}{1 + \left[\frac{1}{4} + \frac{12(2 - \sqrt{2})}{\pi^2} \right] \frac{(16\tau\omega_{\text{loc}})^2}{\pi^2}} \quad (11)$$

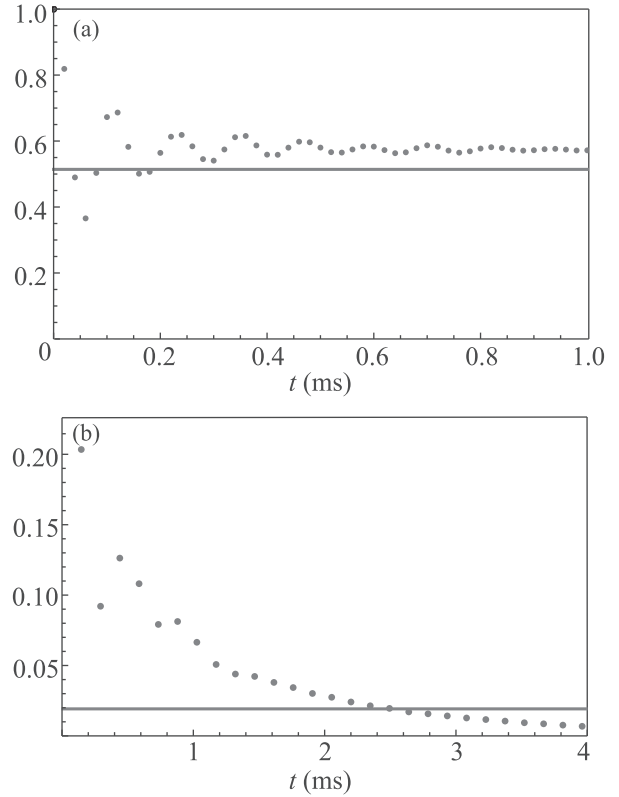


Рис. 2. (Цветной онлайн) Затухание поляризации для случая $(\pi/8)_x$ -импульсов. Величина поляризации в начальный момент времени равна 1. Горизонтальная линия – теоретическое значение квазистационарной поляризации (11). Число спинов $N = 14$. (а) – Условие усреднения выполнено ($\tau = 0.16/D$, $2\omega_{\text{loc}}\tau \approx 0.39$). (б) – Условие усреднения не выполнено ($\tau = 1.2/D$, $2\omega_{\text{loc}}\tau \approx 2.85$)

Заметим, что в многоимпульсном спиновом локкинге с $(\pi/2)_x$ -импульсами не происходит обмена энергией между зеемановским и дипольным резервуарами [21] и, следовательно, термодинамическое равновесие между ними не устанавливается.

Горизонтальная прямая на рис. 2а показывает квазистационарную поляризацию (11). Она незначительно отличается от квазистационарной поляризации, полученной численно из (9). Небольшие отклонения можно объяснить как недостаточно большим числом спинов, ведущим к ошибке порядка $1/N$ в определении ω_{loc}^2 , так и приближенным характером квазитермодинамической теории [10]. На рисунке 2б показана эволюция поляризации при таких же облучающих импульсах, когда условие усреднения не выполнено ($2\omega_{\text{loc}}\tau \approx 2.85$). Квазиравновесное состояние в этом случае не устанавливается, а поляризация затухает до 0.

4. Затухание поляризации при временах $t > T_2$. В результате разогрева системы облучающими ВЧ-импульсами происходит затухание поляризации [10, 15, 22, 23]. Процесс затухания исследован в [10] в рамках теории Провоторова [17], описывающей насыщение линии поглощения ЯМР слабым ВЧ полем. При облучении системы $(\pi/2)_x$ -импульсами ДДВ быстро осциллируют, и их усреднение [6] приводит к появлению четырехспиновых членов, амплитуда которых пропорциональна $(2\omega_{loc}\tau)^2\omega_{loc}$ [10]. В системе координат, вращающейся вокруг оси z с частотой $\pi/(4\tau)$ относительно ВСК, задача становится аналогичной решенной в теории насыщения [17]. В отличие от односпиновых процессов поглощения в [17], здесь затухание поляризации определяется так называемым четырехспиновым резонансным процессом [10, 15], когда четыре связанных ДДВ ядерных спина, находящихся в эффективном зеемановском поле $\pi/(4\tau)$ (в частотных единицах) в ВСК, поглощают гармонику импульсного поля $2\pi/(2\tau) = \pi/\tau$. При этом скорость затухания оказывается пропорциональной τ^4 [10, 15].

На рисунке 3 показана зависимость затухания поляризации в многоимпульсном спиновом локинге при облучении системы резонансными

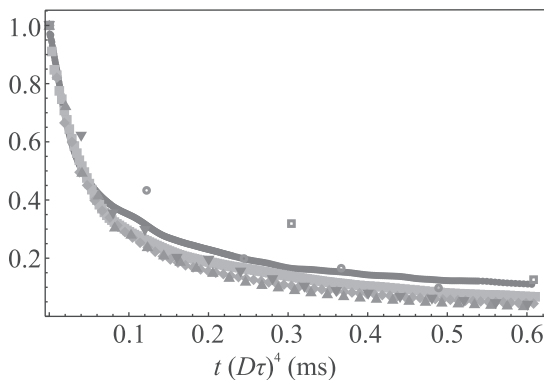


Рис. 3. (Цветной онлайн) Затухание поляризации в четырнадцатиспиновой цепочке в многоимпульсном спиновом локинге с последовательностью рис.1 с резонансными $(\pi/2)_x$ -импульсами. По оси абсцисс – масштабированное время $t(D\tau)^4$; по оси ординат – поляризация. Ее величина в начальный момент времени принята за 1. Значения параметра $\omega_{loc}\tau$ для каждой кривой затухания поляризации: кружок – 0.42; квадрат – 0.57; ромб – 0.71; треугольник – 0.83; перевернутый треугольник – 0.95; пустой кружок – 1.19; пустой квадрат – 1.43

$(\pi/2)_x$ -импульсами от масштабируемого времени $t_{sc} = (D\tau)^4 t$ при различных значениях параметра $D\tau$, полученная численно для четырнадцатис-

пиновой цепочки по формуле (9). При временах $t_{sc} < 0.05$ мс представленные кривые совпадают, что подтверждает “закон затухания τ^4 ” [10, 15]. Однако при больших временах t_{sc} этот закон перестает выполняться. Это связано с влиянием на затухание других резонансных процессов поглощения энергии импульсных полей, а также с приближенным характером теории [10]. Разумеется, зависимость затухания от параметра $D\tau$ при больших временах t_{sc} может быть связана и с малым числом спинов, использованном при численном расчете. Возможно, различия затуханий, полученных при различных параметрах усреднения, будут уменьшаться при увеличении числа спинов в цепочке.

Численные результаты для цепочек из 10, 12, 14 спинов практически совпадают при малых временах эволюции системы. В частности, квазиравновесие на рис. 2 почти одинаково для цепочек с 10, 12, 14 спинами. Затухание поляризации, представленное на рис. 3, начинает зависеть от числа спинов только при временах $t_{sc} > 0.05$ мс, когда нарушается “закон затухания τ^4 ”. Во всех случаях поляризация уменьшается с ростом числа спинов.

5. Заключение. В данной статье было проведено численное исследование динамики системы в многоимпульсном спиновом локинге. Мы показали, что при выполнении условия усреднения $2\tau\omega_{loc} < 1$ при временах $t \sim T_2$ устанавливается квазиравновесное состояние, когда среднее импульсное и локальное дипольное поля имеют одинаковый порядок величины, как и предсказывалось в приближенной квазитермодинамической теории [10]. В то же время, когда условие усреднения не выполнено и теория [10] неприменима, квазистационарное состояние не возникает при затухании поляризации до 0.

Мы показали также, что скорость затухания поляризации при $t > T_2$ пропорциональна τ^4 , в соответствии с [10]. Однако этот закон справедлив лишь при выполнении условия усреднения и небольших временах затухания. Для больших времен зависимость поляризации от времени носит более сложный характер.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (грант # 075-15-2020-779).

1. L. D. Alessio and M. Rigol, Phys. Rev. X **4**, 041048 (2014).
2. D. A. Abanin, W. D. Roeck, and F. Huveneers, Phys. Rev. Lett. **115**, 256803 (2015).
3. D. A. Abanin, W. D. Roeck, W. W. Ho, and F. Huveneers, Phys. Rev. B **95**, 014112 (2017).

4. C. Yin, P. Peng, X. Huang, C. Ramanathan, and P. Capellaro, arxiv: 2005.11150 (quant-ph) (2020).
5. B. I. Bantysh, A. Yu. Chernyavskiy, and Yu. I. Bogdanov, JETP Lett. **111**, 512 (2020).
6. U. Haeberlen and J. Waugh, Phys. Rev. **175**, 453 (1968).
7. W.-K. Rhim, D. P. Burum, and D. D. Elleman, Phys. Rev. Lett. **37**, 1764 (1976).
8. W.-K. Rhim, A. Pines, and J. S. Waugh, Phys. Rev. Lett. **25**, 218 (1970).
9. M. Mehring, *High resolution NMR spectroscopy in solids*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-N.Y. (1976).
10. Yu. N. Ivanov, B. N. Provotorov, and E. B. Fel'dman, ZhETF **75**, 1847 (1978).
11. A.-M. G. Floquet, Ann. Sci. École Norm. Supérie 2 **12**, 47 (1883).
12. E. I. Kuznetsova, E. B. Fel'dman, and D. E. Feldman, Physics-Uspekhi **59** (6), 577 (2016).
13. W. Magnus, Comm. Pure Appl. Math. **7**, 649 (1954).
14. E. B. Fel'dman, Phys. Lett. A **104**, 479 (1984).
15. L. N. Erofeev, B. A. Shumm, and G. B. Manelis, ZhETF **75**, 1837 (1978).
16. M. Goldman, *Spin temperature and nuclear magnetic resonance in solids*, Oxford University Press, Oxford (1970).
17. B. N. Provotorov, ZhETF **41**, 1582 (1961).
18. *Wolfram Research, Mathematica. Version 9.0.1*, Champaign, Illinois (2013).
19. A. Abragam, *The principles of nuclear magnetism*, Clarendon Press, Oxford (1961).
20. G. A. Bochkin, E. B. Fel'dman, S. G. Vasil'ev, and V. I. Volkov, Chem Phys. Lett. **680**, 56 (2017).
21. В. Е. Зобов, Физика твердого тела **21**(8), 2447 (1979).
22. V. E. Zobov and M. M. Kucherov, JETP Letters **107**, 553 (2018).
23. V. E. Zobov and M. M. Kucherov, JETP **128**, 641 (2019).