

Динамика и релаксация многоквантовых когерентностей ЯМР в квазиодномерной цепочке ядерных спинов ^{19}F во фтористом апатите кальция¹⁾

С. И. Доронин⁺²⁾, С. Г. Васильев^{+*}, А. А. Самойленко[×], Э. Б. Фельдман⁺, Б. А. Шумм^{+*}

⁺Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Россия

^{*}Научный центр РАН в Черноголовке, 142432 Черноголовка, Россия

[×]Институт химической физики им. Семенова РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 16 февраля 2015 г.

После переработки 24 марта 2015 г.

Проведены многоквантовые эксперименты по ядерному магнитному резонансу (ЯМР) на спинах ядер ^{19}F во фтористом апатите кальция. Показано, что более 97 % наблюдаемого сигнала относится к многоквантовым когерентностям нулевого и плюс/минус второго порядков. Получены зависимости интенсивностей этих когерентностей от времени подготовительного периода многоквантового эксперимента ЯМР. Изучена дипольная релаксация многоквантовых когерентностей на периоде эволюции многоквантового эксперимента ЯМР. Для проведения экспериментов был разработан датчик, позволяющий получать короткие радиочастотные (РЧ) импульсы длительностью до 0.3 мкс. Полученные экспериментальные результаты показывают, что изученная система может использоваться для передачи квантовой информации и исследования процесса декогеренции в сильно коррелированных многоспиновых кластерах.

DOI: 10.7868/S0370274X15090064

Многоквантовая динамика ядерного магнитного резонанса (ЯМР) является основой многоквантовой спектроскопии ЯМР [1], которая, в свою очередь, служит эффективным методом для изучения распределения ядерных спинов в жидких кристаллах [2], в простых органических соединениях [1], в аморфном гидрированном кремнии [3] и т.д. Многоквантовый ЯМР успешно применяется [4, 5] для исследования размеров спиновых кластеров при их росте в процессе облучения спиновой системы радиочастотными (РЧ) импульсами на подготовительном периоде многоквантового эксперимента ЯМР [1]. Недавно уникальные возможности многоквантового ЯМР были использованы [6, 7] для определения зависимости скорости декогеренции сильно коррелированных спиновых состояний от числа коррелированных спинов.

В обычных экспериментах ЯМР происходят лишь переходы между зеемановскими уровнями с изменением проекции спинового момента на направление внешнего магнитного поля на ± 1 . В результа-

те основные наблюдаемые (например, спад свободной индукции) определяются относительно небольшим количеством отличных от нуля элементов матрицы плотности. В многоквантовых экспериментах ЯМР, где в принципе возможны переходы между любыми уровнями, состояние спиновой системы определяется всеми элементами матрицы плотности. Таким образом, информационный ресурс многоквантового ЯМР превосходит ресурс обычного ЯМР. Этот ресурс, в частности, можно использовать для передачи квантовой информации. Однако успех данной идеи зависит от точности, с которой можно создать ХУ-гамильтониан [8], позволяющий передавать квантовую информацию. В настоящей работе нам удалось на порядок улучшить эту точность благодаря использованию сверхкоротких РЧ-импульсов.

Теоретическое описание многоквантовой динамики ЯМР является сложной задачей, которая сводится к анализу многоспиновой и многоквантовой системы. Матрицу плотности системы в многоквантовом эксперименте ЯМР можно представлять суммой членов, каждый из которых содержит тензорные произведения односпиновых операторов (например, для k -го спина это I_{kz} , $I_k^+ = I_{kx} + iI_{ky}$, $I_k^- = I_{kx} - iI_{ky}$, ось квантования z – направление внешнего магнит-

¹⁾См. дополнительные материалы к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ac.ru том 101, вып. 9.

²⁾e-mail: s.i.doronin@gmail.com

ного поля, $I_{k\alpha}$ – проекция углового спинового момента на ось α , $\alpha = x, y, z$). Разность числа повышающих и понижающих операторов, содержащихся в члене, определяет порядок многоквантовой когерентности, за которую этот член отвечает. В многоквантовой спектроскопии ЯМР наблюдаются [1] интенсивности различных многоквантовых когерентностей. Задача теории состоит в их вычислении.

В многоквантовом эксперименте ЯМР спиновая система облучается периодической последовательностью резонансных радиочастотных импульсов. В результате анизотропные диполь-дипольные взаимодействия [9] становятся быстроосциллирующими, если обратный период облучающей последовательности t_c^{-1} значительно превосходит величину усредняемых взаимодействий w_{loc} ($\epsilon = t_c w_{loc} \ll 1$). Теория среднего гамильтониана [10] позволяет найти усредненные взаимодействия, гамильтониан которых $H^{(0)}$ (несекулярный двухспиновый/двухквантовый гамильтониан [1]) с точностью до членов порядка ϵ^2 имеет вид

$$\tilde{H}^{(0)} = H^{(2)} + H^{(-2)}. \quad (1)$$

Здесь несекулярные диполь-дипольные взаимодействия $H^{(\pm 2)}$ могут быть представлены следующим образом:

$$H^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_{i < j} D_{ij} I_i^+ I_j^+, \quad H^{(-2)} = -\frac{1}{2} \sum_{i < j} D_{ij} I_i^- I_j^-, \quad (2)$$

где D_{ij} – константа диполь-дипольного взаимодействия спинов i и j , а $I_i^\pm = I_{ix} \pm iI_{iy}$.

Хотя первый феноменологический подход к многоквантовой динамике ЯМР был развит еще в классической работе [1], последовательная квантовомеханическая теория в настоящее время развита только для одномерных систем в наших работах [11–14]. Эта теория основана на том, что несекулярный двухспиновый/двухквантовый гамильтониан (1), описывающий многоквантовую динамику, является XU -гамильтонианом, который для одномерных систем в приближении взаимодействий ближайших соседей может быть точно диагонализирован [8]. В результате многоквантовая динамика ЯМР в такой системе может быть исследована аналитически. В частности, в одномерной спиновой цепочке, первоначально приготовленной в термодинамическом равновесном состоянии, возникают только многоквантовые когерентности нулевого и плюс/минус второго порядков [11–14].

Если в качестве начального условия для одномерной цепочки выбрать поляризационное или когерентное состояние на ее левом конце, то XU -гамильтониан позволяет передать это состояние на

правый конец цепочки. Однако поправки высших порядков теории среднего гамильтониана значительно ухудшают возможность передачи квантового состояния по цепочке, ведут к уменьшению точности передачи (*fidelity*) [15]. Для снижения влияния поправок высших порядков (по ϵ) теории среднего гамильтониана нужно стремиться к уменьшению периода облучающей последовательности РЧ-импульсов. Эффективного уменьшения этого периода можно достичь путем уменьшения длительностей облучающих РЧ-импульсов.

Экспериментальные исследования многоквантовой динамики ЯМР одномерных систем были начаты в [16, 17] на монокристалле гидроксипатита кальция $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ с гексагональной системой гидроксильных протонов. Расстояние между соседними цепочками примерно втрое превышает расстояние между ближайшими протонами на цепочке. Это позволяет использовать для интерпретации экспериментальных данных модель изолированной спиновой цепочки. Имея в виду диполь-дипольные взаимодействия протонных спинов и ориентируя кристалл так, чтобы внешнее магнитное поле было направлено параллельно цепочкам, можно еще в два раза уменьшить взаимодействия ближайших протонов из разных цепочек по сравнению с взаимодействием соседних протонов на самой цепочке [9].

В настоящем письме мы используем специально разработанный датчик (см. [18]). Он создает мощные сверхкороткие импульсы в многоквантовой спектроскопии ЯМР одномерных цепочек для получения условий, когда многоквантовая динамика определяется XU -гамильтонианом, а вклад поправок высших порядков теории среднего гамильтониана не превосходит 3% наблюдаемого сигнала. Таким образом, нам удалось достичь высокой точности в экспериментальной реализации XU -гамильтониана [8], необходимого для передачи квантовой информации. Мы также изучаем релаксацию многоспиновых кластеров, ответственных за многоквантовые когерентности нулевого и плюс/минус второго порядков, которая моделирует процессы декогеренции.

Для проведения многоквантовых экспериментов ЯМР мы, как и в работах [19–21], использовали квазиодномерные цепочки ^{19}F во фтористом апатите кальция $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Эксперименты проводились на спектрометре Bruker Avance III с постоянным магнитным полем $B_0 = 9.4$ Тл (соответствующая рабочая частота на ядрах ^{19}F 376.6 МГц). Эксперимент состоит из четырех основных периодов: подготовительного, свободной эволюции, смешивания и детектирования. Эти периоды многократ-

но повторяются с инкрементом фазы РЧ-импульсов, облучающих спиновую систему на подготовительном периоде при каждом повторении. Используемая последовательность РЧ-импульсов построена из базовых циклов, состоящих из восьми резонансных (для ядер ^{19}F) $\pi/2$ -импульсов (рис. 1). На подго-

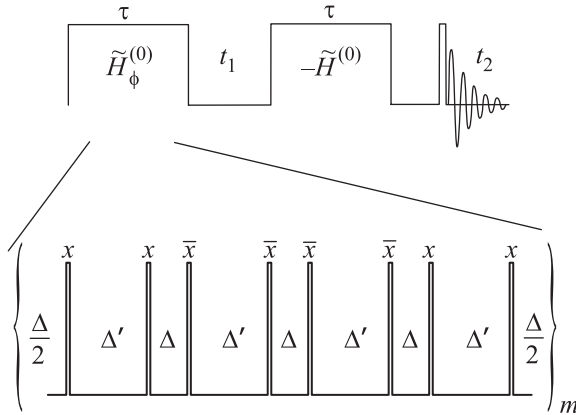


Рис. 1. Схема многоквантового эксперимента ЯМР. Несекулярный двухспиновый/двухквантовый гамильтониан $\tilde{H}^{(0)}$ (см. формулу (1)) определяет динамику спиновой системы; τ – продолжительность подготовительного периода и периода смешивания, t_1 и t_2 – длительности периодов эволюции и детектирования. Базовый цикл многоимпульсной последовательности, состоящий из восьми $\pi/2$ -импульсов длительности t_p , разделенных задержками Δ и $\Delta' = 2\Delta + t_p$, повторяется m раз для получения нужного времени $\tau = 12m(t_p + \Delta)$, m – натуральное число

товительном периоде многоквантового эксперимента ЯМР система облучается несколькими такими циклами, что приводит к возникновению многоквантовых когерентностей четного порядка. При инкременте фазы РЧ-импульсов ϕ несекулярный двухспиновый/двухквантовый гамильтониан (1) принимает следующий вид (рис. 1):

$$\tilde{H}_\phi^{(0)} = e^{-2i\phi} H^{(2)} + e^{2i\phi} H^{(-2)}. \quad (3)$$

Использование инкремента фазы РЧ-импульсов позволяет разделить сигналы от многоквантовых когерентностей разных порядков на периоде свободной эволюции [22] (рис. 1).

Поскольку многоквантовые когерентности ЯМР не могут наблюдаться непосредственно, они преобразуются в поперечную намагниченность (одноквантовую когерентность) на периоде смешивания. На периоде смешивания спиновая система облучается такой же последовательностью РЧ-импульсов, как и на подготовительном периоде, но фаза импульсов сдвигается на $\pi/2$ (вместо x -импульсов по-

даются y -импульсы). Формула (3) показывает, что при таком сдвиге фазы изменяется знак несекулярного двухспинового/двухквантового гамильтониана (1). Таким образом, на периоде смешивания создаются условия обращения времени [23], необходимые для сфазирования вкладов разных пар спинов в многоквантовые когерентности разных порядков [1].

Детектирующий импульс подается для переноса намагниченности в плоскость, перпендикулярную внешнему магнитному полю. Затем записывается одна точка, соответствующая максимальному значению спада свободной индукции на временном интервале t_2 для каждого инкремента фазы. Преобразование Фурье относительно инкремента фазы позволяет получать многоквантовые спектры, состоящие из набора узких линий, отвечающих различным порядкам когерентностей [22]. Такой метод существенно сокращает время проведения эксперимента по сравнению с традиционным методом, когда инкремент фазы изменяется пропорционально длительности периода эволюции (метод TRPI [1]).

Минимальное время базового цикла составляло 21.6 мкс. Время подготовительного периода увеличивалось путем увеличения задержек Δ (рис. 1) между импульсами от 1 до 2.5 мкс и увеличения числа циклов от одного до восемнадцати. В стандартную схему многоквантового эксперимента ЯМР [1] мы внесли следующее существенное изменение. Используемые ранее длительности РЧ-импульсов в 2–3 мкс вели к недостаточному подавлению членов высших порядков (по параметру ϵ) теории среднего гамильтониана [10], что влияло на многоквантовую динамику ЯМР. Мы разработали специальный датчик, позволивший создавать мощные 90-градусные РЧ-импульсы с длительностью до 0.3 мкс. Датчик представляет собой соленоидальную катушку с внутренним диаметром 2 мм и длиной 5 мм. Схема датчика представлена в [18]. В проведенных нами многоквантовых экспериментах ЯМР длительность РЧ-импульсов составляла 0.8 мкс. В результате оказалось возможным уменьшить период облучающей последовательности РЧ-импульсов и снизить влияние поправок к двухспиновому/двухквантовому гамильтониану (1).

Остановимся теперь более подробно на полученных нами результатах. Зависимости от длительности подготовительного периода интенсивностей многоквантовых когерентностей нулевого и плюс/минус второго порядков показаны на рис. 2. Именно эти многоквантовые когерентности описываются несекулярным двухспиновым/двухквантовым гамильтонианом (1). Оказалось, что более 97% наблюдаемо-

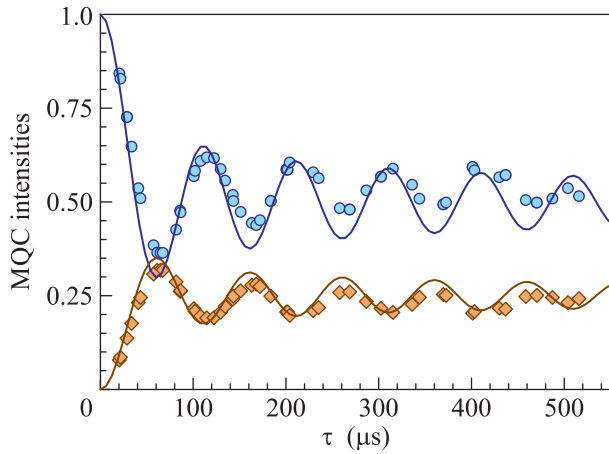


Рис. 2. Зависимости экспериментальных интенсивностей многоквантовых когерентностей нулевого (кружки) и плюс/минус второго (ромбы) порядков от длительности подготовительного периода. Сплошные линии – теоретические кривые

го сигнала относится к многоквантовым когерентностям нулевого и плюс/минус второго порядков.

Сплошные линии на рис. 2 соответствуют теоретическим зависимостям интенсивностей многоквантовых когерентностей нулевого и плюс/минус второго порядков от длительности подготовительного периода τ многоквантового эксперимента ЯМР. Они были получены в наших работах [11–14] для одномерной цепочки спинов, связанных диполь-дипольным взаимодействием, в приближении взаимодействий ближайших соседей. Это приближение оправдано, поскольку диполь-дипольное взаимодействие следующих соседей на цепочке в восемь раз меньше взаимодействия ближайших соседей [9]. Теоретические значения интенсивностей многоквантовых когерентностей ЯМР нулевого ($G_0(\tau)$) и плюс/минус второго ($G_{\pm 2}(\tau)$) порядков определяются полученными нами формулами [11–14]:

$$\begin{aligned} G_0(\tau) &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2}J_0(4D\tau), \\ G_{\pm 2}(\tau) &= \frac{1}{4} - \frac{1}{4}J_0(4D\tau), \end{aligned} \quad (4)$$

где $J_0(4D\tau)$ – функция Бесселя нулевого порядка, $D = 8.18 \cdot 10^3$ рад/с – константа диполь-дипольного взаимодействия ближайших соседей в спиновой цепочке ядер ^{19}F во фтористом апатите кальция. Наилучшее согласие экспериментальных данных с теоретическими результатами, полученными из уравнения (4), наблюдается при $D = 7.9 \cdot 10^3$ рад/с. Близость этой константы к ее теоретическому значению свидетельствует о том, что в эксперименте действи-

тельно наблюдалась эволюция многоквантовых когерентностей ЯМР нулевого и плюс/минус второго порядков. Таким образом, созданы экспериментальные условия, при которых спиновая динамика с высокой точностью определяется XU -гамильтонианом. Это может быть использовано для экспериментальной реализации переноса квантового состояния между концами цепочки.

В конце подготовительного периода многоквантового эксперимента ЯМР сформировались кластеры коррелированных спинов, ответственные за многоквантовые когерентности ЯМР нулевого и плюс/минус второго порядков. На периоде эволюции эти кластеры попадают под разрушительное воздействие [24] секулярного (относительно внешнего магнитного поля) диполь-дипольного взаимодействия. Гамильтониан последнего имеет вид

$$H_{dz} = \sum_{i < j} D_{ij}(3I_{iz}I_{jz} - \mathbf{I}_i \mathbf{I}_j), \quad (5)$$

где $\mathbf{I}_i \mathbf{I}_j = I_{ix}I_{jx} + I_{iy}I_{jy} + I_{iz}I_{jz}$.

Релаксация многоквантовой когерентности нулевого порядка продемонстрирована на рис. 3а, а многоквантовых когерентностей плюс/минус второго порядков – на рис. 3б. Время релаксации многоквантовых когерентностей ЯМР лежит в диапазоне $6 \cdot 10^{-5} - 10^{-4}$ с. Это согласуется с константой диполь-дипольного взаимодействия для ядерных спинов ^{19}F во фтористом апатите, а также со вторыми моментами форм линий многоквантовых когерентностей, вычисленными в [25]. В то время как многоквантовые когерентности ЯМР плюс/минус второго порядка в результате дипольной релаксации полностью исчезают, многоквантовая когерентность нулевого порядка исчезает не полностью. Причина этого состоит в том, что часть матрицы плотности, описывающая многоквантовую когерентность нулевого порядка, содержит член, пропорциональный полной проекции углового спинового момента на направление внешнего поля, который не расфазирован под влиянием секулярных диполь-дипольных взаимодействий. В результате простой расчет, основанный на использовании точного решения для многоквантовой динамики ЯМР одномерных систем [11–14], приводит к остаточной намагниченности, пропорциональной $J_0^2(2D\tau)$. Рис. 3а демонстрирует удовлетворительное согласие этой величины с экспериментальными данными.

Экспериментальное исследование динамики и релаксации многоспиновых кластеров в многоквантовых экспериментах ЯМР связано с изучением возможностей методов магнитного резонанса для ре-

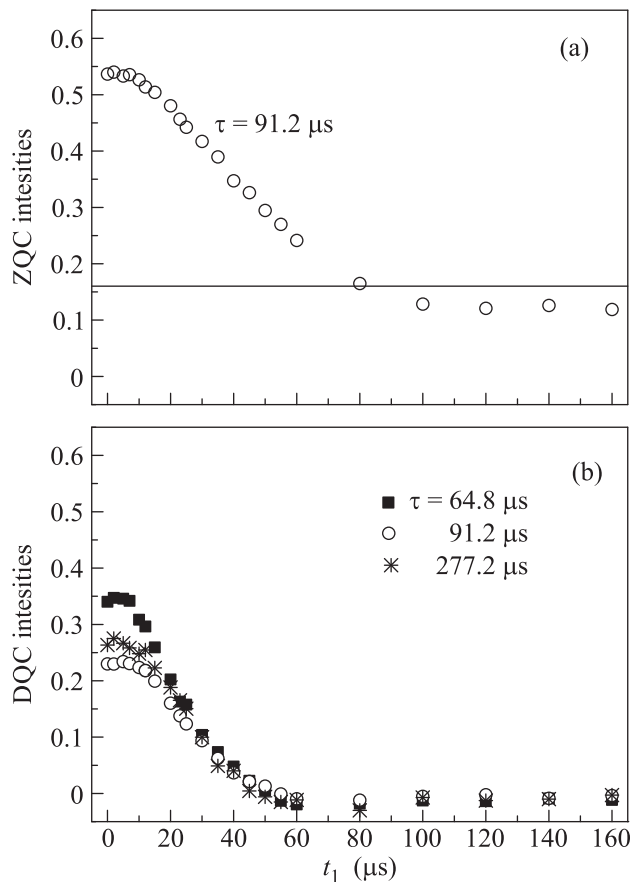


Рис. 3. Зависимости интенсивностей многоквантовых когерентностей нулевого (a) и плюс/минус второго (b) порядков от длительности периода эволюции t_1 при различных временах подготовительного периода τ . Сплошной линией показана асимптотика при больших временах эволюции для интенсивности многоквантовой когерентности нулевого порядка

шения задач квантовой теории информации. Существенную роль здесь играет исследование процессов передачи квантовой информации, а также декогеренции в многоспиновых коррелированных кластерах на простой модели релаксации многоквантовых когерентностей ЯМР. Уменьшение периода облучающей последовательности РЧ-импульсов позволяет значительно увеличить точность экспериментальной реализации гамильтониана (1) и открывает перспективы исследований по передаче квантовой информации в одномерных цепочках. Развитые методы могут дать информацию о зависимости скорости декогеренции от числа спинов в коррелированном кластере.

В качестве одной из перспектив развиваемых методов укажем применение более сложного облучения системы на подготовительном периоде многоквантового эксперимента ЯМР [26], когда периоды, на ко-

торых система облучается многоимпульсной последовательностью (рис. 1), чередуются с периодами, на которых облучение отсутствует. В таких экспериментах можно получить более подробную информацию о процессе роста коррелированных многоспиновых кластеров.

Авторы благодарны В.А. Ацаркину, В.И. Волкову и Д.Э. Фельдману за полезные и стимулирующие обсуждения. Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант # 13-03-00017) и программой президиума РАН # 32 “Электронный спиновый резонанс, спин-зависящие электронные эффекты и спиновые технологии”.

1. J. Baum, M. Munowitz, A. N. Garroway, and A. Pines, *J. Chem. Phys.* **83**, 2015 (1985).
2. J. Baum and A. Pines, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 7447 (1986).
3. J. Baum, K. K. Gleason, A. Pines, A. N. Garroway, and J. A. Reimer, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1377 (1986).
4. S. Lacelle, S.-J. Hwang, and B. C. Gerstein, *J. Chem. Phys.* **99**, 8407 (1993).
5. M. Tomaselli, S. Hediger, D. Suter, and R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **105**, 10672 (1996).
6. H. C. Krojanski and D. Suter, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 090501 (2004).
7. G. Cho, P. Cappellaro, D. G. Cory, and C. Ramanathan, *Phys. Rev. B* **74**, 224434 (2006).
8. D. C. Mattis, *The many-body problem: An encyclopedia of exactly solved models in one-dimension*, World Scientific, Singapore (1993).
9. M. Goldman, *Spin temperature and nuclear magnetic resonance in solids*, Clarendon Press, Oxford (1970).
10. U. Haberlen and J. S. Waugh, *Phys. Rev.* **185**, 420 (1969).
11. E. B. Fel'dman and S. Lacelle, *Chem. Phys. Lett.* **253**, 27 (1996).
12. E. B. Fel'dman and S. Lacelle, *J. Chem. Phys.* **107**, 7067 (1997).
13. S. I. Doronin, I. I. Maksimov, and E. B. Fel'dman, *J. Exp. Theor. Phys.* **91**, 597 (2000).
14. E. B. Fel'dman, *Applied Magn. Reson.* **45**, 797 (2014).
15. M. A. Nielsen and I. L. Chuang, *Quantum Computation and Quantum Information*, Cambridge University Press, Cambridge (2000).
16. G. Cho and J. P. Yesinowski, *Chem. Phys. Lett.* **205**, 1 (1993).
17. G. Cho and J. P. Yesinowski, *J. Phys. Chem.* **100**, 15716 (1996).
18. См. дополнительные материалы к данной статье на сайте журнала “Письма в ЖЭТФ” www.jetpletters.ac.ru том 101, вып. 9.

19. P. Cappellaro, C. Ramanathan, and D.G. Cory, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 250506 (2007).
20. G.A. Alvarez, M. Mishkovsky, E.P. Danieli, P.R. Levstein, H.M. Pastawski, and L. Frydman, *Phys. Rev. A* **81**, 060302 (2010).
21. C. Ramanathan, P. Cappellaro, L. Viola, and D.G. Cory, *New J. Phys.* **13**, 103015 (2011).
22. D.N. Shykind, J. Baum, S.-B. Liu, A. Pines, and A.N. Garroway, *J. Magn. Reson.* **76**, 149 (1988).
23. W.-K. Rhim, A. Pines, and J.S. Waugh, *Phys. Rev. B* **3**, 684 (1971).
24. G. Kaur, A. Ajoy, and P. Cappellaro, *New J. Phys.* **15**, 093035 (2013).
25. S.I. Doronin, E.B. Fel'dman, and I.I. Maximov, *J. Magn. Reson.* **171**, 37 (2004).
26. G.A. Alvarez and D. Suter, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 230403 (2010).