Письма в ЖЭТФ, том 105, вып. 8, с. 499 – 503 © 2017 г. 25 апреля

О влиянии неоднородного магнитного поля и многочастичной локализации на рост со временем второго момента многоквантового ЯМР

В. Е. Зобов[+1)], *А. А. Лундин*[* 1)]

[+]*Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН, 660036 Красноярск, Россия*

[*]*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 117977 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 16 марта 2017 г.

После переработки 24 марта 2017 г.

Исследовано изменение временной зависимости второго момента распределения интенсивностей когерентностей различного порядка в спектре многоквантового ЯМР в твердом теле при включении неоднородного магнитного поля в эффективное взаимодействие. В качестве межъядерных взаимодействий рассмотрены как секулярное диполь-дипольное так и несекулярное двухквантовое, что соответствует традиционным экспериментальным реализациям. Показано, что с ростом величины неоднородного поля экспоненциальное со временем возрастание второго момента многоквантового ЯМР сменяется степенным ростом. Как следует из полученных результатов этот второй момент, определяющий среднее число динамически коррелированных спинов, может служить удобной характеристикой при изучении перехода в многочастичное локализованное состояние.

DOI: 10.7868/S0370274X17080082

Система взаимодействующих ядерных магнитных моментов в твердом теле известна как удобный и адекватный модельный объект при исследовании различных проблем статистической физики [1]. Многоквантовая (МК) ЯМР-спектроскопия [2–3] служит мощным методом изучения как локальных свойств, так и динамики в этих системах. Например, посредством МК-спектроскопии наблюдали кластеры из атомов в твердых телах [4], одномерные цепочки [5], возрастание со временем числа (вплоть до $\approx 10^4$) динамически коррелированных спинов [6] и т.п. Наконец недавно предложено [6–9] изучать методом МК ЯМР закономерности перехода к состоянию многочастичной локализации в неоднородных спиновых системах (т.е. в присутствии неоднородного магнитного поля) [10–17]. Такое состояние вещества привлекает внимание исследователей своими необычными свойствами. С одной стороны, как и в изоляторе Андерсона без взаимодействия [18] в нем отсутствует диффузия и не устанавливается равновесие. С другой стороны – взаимодействие между спинами в таком состоянии вызывает расфазирование спинов и тем самым возникновение динамических корреляций между ними на больших расстояниях. В МК ЯМР спектроскопии средний размер кластеров динамически коррелированных спинов характеризует второй момент распределения интенсивностей когерентностей различного порядка в спектре [19–21].

В предлагаемой работе будет впервые исследовано влияние неоднородного магнитного поля на рост со временем второго момента МК ЯМР и продемонстрировано, что его экспоненциальный рост сменяется степенным ростом, что, по всей видимости, является проявлением многочастичной локализации. Предлагаемый подход основан на аналитических оценках зависящих от времени спиновых корреляционных функций в приближении большого числа соседей, принятым для ЯМР твердых тел. Заметим, что в отличие от развиваемого здесь подхода большинство авторов при исследовании многочастичной локализации опираются на анализ одномерных систем и численный расчет динамики небольших спиновых кластеров.

В методе МК ЯМР измеряется временна́я корреляционная функция (ВКФ) [2, 3]:

$$\Gamma_\varphi(t,\tau)=\mathrm{Tr}\,\{U^+(\tau)U_\varphi U(t)S_\alpha U^+(t)U_\varphi^+(\tau)S_\alpha\}/\mathrm{Tr}\,\{S_x^2\}, \tag{1}$$

$U(t)$ – оператор эволюции с гамильтонианом внутреннего взаимодействия H_d или этого взаимодействия, трансформированного радиочастотными импульсами в некоторый новый эффективный гамильтониан H_{eff}. Мы ввели обозначение τ для эволюции

1)e-mail: rsa@iph.krasn.ru; andylun@orc.ru

с "обращенным временем". Экспериментальные условия $t=\tau$ выполним в конечных формулах. $U_\varphi = \exp(i\varphi S_\beta)$ – оператор поворота на угол φ вокруг оси β, $S_\alpha = \Sigma_i S_{\alpha i}$ – α-компонента векторного оператора полного спина ядерной системы ($\alpha = x,y,z$), $S_{\alpha i}$ – α-компонента оператора спина ($S=1/2$) в узле i.

Секулярная часть межъядерного диполь-дипольного взаимодействия (ДДВ) в сильном постоянном внешнем магнитном поле, ответственная за уширение линий ЯМР и, соответственно, за динамику спиновой системы, имеет вид [1]

$$H_d = \sum_{i\neq j} b_{ij} S_{zi} S_{zj} - \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} b_{ij} S_{+i} S_{-j} =$$

$$= \sum_{i\neq j} b_{ij} S_{zi} S_{zj} - \frac{1}{2}\sum_{j\neq j} b_{ij} (S_{xi}S_{xj} + S_{yi}S_{yj}) =$$

$$= \sum_{i\neq j} \{H^{zz}_{dij} + H^{xx}_{dij} + H^{yy}_{dij}\}, \qquad (2)$$

где $b_{ij} = \gamma^2\hbar(1-3\cos^2\theta_{ij})/2r^3_{ij}$, $\mathbf{r}_{ij}$ – вектор, соединяющий спины i и j, θ_{ij} – угол, образуемый вектором $\mathbf{r}_{ij}$ с постоянным внешним магнитным полем, $S_{\pm j} = S_{xj} \pm \mathrm{i} S_{yj}$. Здесь и далее энергия выражается в частотных единицах.

В традиционной схеме МК ЯМР [2,3] гамильтониан (2) посредством облучения образца многоимпульсной последовательностью обычно трансформируют в так называемый двухспиновый/двухквантовый гамильтониан

$$H_{DQ} = -\frac{1}{2}\sum_{i\neq j} b_{ij}(S_{xi}S_{xj} - S_{yi}S_{yj}) =$$

$$= -\frac{1}{4}\sum_{i\neq j} b_{ij}(S_{+i}S_{+j} + S_{-i}S_{-j}) \qquad (3)$$

и выбирают ВКФ (1), определяемые направлениями $\alpha=\beta=z$. Возможны и иные варианты. Так, в работе [22] выбраны направления $\alpha = z$, $\beta = x$, а в [23] – $\alpha = x$, $\beta = x$. Последний вариант выбора позволил измерить нарастание корреляций в процессе развития сигнала свободной прецессии, когда эволюция $U(t)$ происходит под действием ДДВ (2).

В работе [9] предложена и использована многоимпульсная последовательность с 16-ти импульсным циклом, позволившая приготовить гамильтониан

$$H_{\text{eff}} = uH_{DQ} + vH_d + g\sum_i h_i S_{zi} \qquad (4)$$

с произвольным соотношением параметров u, v, g и, естественно, с инверсией их знаков на этапе эволюции с "обращенным временем".

Спектр МК ЯМР получают после преобразования Фурье ВКФ $\Gamma_\varphi(t,\tau)$ (1) по переменной φ. Второй момент МК спектра [19–21] определяют формулой

$$\langle n^2(t)\rangle = -d^2\Gamma_\varphi(t,t)/d\varphi^2\big|_{\varphi=0} = \qquad (5)$$

$$= -\mathrm{Tr}\,\{[S_\beta, S_\alpha(t)]^2\}/\mathrm{Tr}\{S_x^2\}, \quad S_\alpha(t) = U(t)S_\alpha U^+(t).$$

В работе [20] мы преобразовали выражение (5) при $\beta = x$ в более удобную для расчетов формулу

$$\langle n^2(t,\tau)\rangle = \qquad (6)$$

$$= 2\sum_{i,j,f,q} \mathrm{Tr}\{S_{xj}S_{xf}\{S_{\alpha i}(t) - \overline{S_{\alpha i}(t)}^{(f)}\}S_{\alpha q}(\tau)\}/\mathrm{Tr}\{S_x^2\}.$$

Символ $\overline{S_{\alpha j}(t)}^{(f)}$ означает, что в операторе временно́й эволюции в гамильтониане перевернут спин "f", т.е. теперь в обкладках стоит гамильтониан $4S_{xf}HS_{xf}$, у которого H^{zz}_{dfj} и H^{yy}_{dfj} заменяются соответственно на $-H^{zz}_{dfj}$ и $-H^{yy}_{dfj}$.

Обратим внимание на слагаемые в (6) с $i=f$. При $\alpha = z$ перед этим слагаемым изменится знак. Сумма таких вкладов обеспечивает выполнение начального условия $\langle n^2(0)\rangle = 1$ в (5) при $\alpha = z$, $\beta = x$. Этим вкладом будем пренебрегать при рассмотрении больших кластеров с $\langle n^2(t)\rangle \gg 1$. Величина $\langle n^2(t)\rangle$ была рассчитана нами в работе [20] для однородных спиновых систем с большим числом соседей, окружающих в решетке каждое из ядер. Межъядерное взаимодействие в [20] описывалось гамильтонианом (4) с параметрами $u=1$, $v=g=0$, а в работе [24] исследовался переход к параметрам $u=1-p$, $v=p\ll 1$, $g=0$.

Для анализа воздействия неоднородных магнитных полей h_i в (4) на второй момент МК спектра рассмотрим случай $g\neq 0$, выбрав для неоднородных полей нормальный закон распределения с дисперсией W^2:

$$P(gh_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi W^2}}\exp\left(-\frac{g^2h_i^2}{2W^2}\right). \qquad (7)$$

Сначала положим в гамильтониане (4) $u=0$, $v=1$ и выберем оси $\alpha = x$, $\beta = x$. В этом случае в работе [20] для оценки временно́й зависимости $\langle n^2(t)\rangle$ выполнено суммирование ведущих от начального спина "i" к "повернутому" спину "f" в (6) цепочек из флип-флоп пар спинов $b_{kj}S_{+k}S_{-j}$, соединенных zz-взаимодействиями.

Автокорреляционная функция (АКФ) поперечных компонент спинов при условии большого числа соседей была аппроксимирована функцией Гаусса со вторым моментом $B^2 = \sum_j b^2_{ij}$, обусловленным zz-взаимодействиями. Неоднородные поля приведут к дополнительному затуханию АКФ поперечных спиновых компонент, которое выразится в увеличении второго момента их описывающей функции Гаусса

$$\Gamma_d(t) = \exp\big\{ -(B^2+W^2)t^2/2\big\}. \qquad (8)$$

После такой замены по формулам работы [20] получаем искомую оценку:

$$\langle n^2(t)\rangle =$$
$$= (2/3)(B/x)^{2/3}\{e^{xt} - 2e^{-xt/2}\cos(\sqrt{3}xt/2 - \pi/3)\} +$$
$$+ (1/6)\{e^{xt} + 2e^{-xt/2}\cos(\sqrt{3}xt/2) - 3\}, \qquad (9)$$

где $x = \left(\frac{2\sqrt{\pi}B^4}{\sqrt{B^2+W^2}}\right)^{1/3}$. При $x \gg 1$ из соотношения (9) следует экспоненциальный рост во времени:

$$\langle n^2(t)\rangle \sim \exp(xt). \qquad (10)$$

Если же $x \ll 1$, что выполняется при большой неоднородности $B^2/W^2 \ll 1$, то второе слагаемое в (9) стремится к нулю, а первое слагаемое приводит к степенной зависимости

$$\langle n^2(t)\rangle \cong B^2t^2. \qquad (11)$$

Такой результат, согласно [20], соответствует сохранению в (2) только zz-взаимодействия и пренебрежению флип-флоп вкладом в гамильтониан, вследствие его подавления неоднородными полями. Выражение (11) является первым членом ряда по степеням времени от полученного в работе [20] результата

$$\langle n^2(t)\rangle = \sum_f \sin^2 b_{if}t. \qquad (12)$$

При бóльших временах, при которых для взаимодействия близких спинов выполняется условие $|b_{ij}|t \gg \gg 1$, вид зависимости изменится на

$$\langle n^2(t)\rangle \cong 4\pi^2\gamma^2\hbar t/(9\Omega\sqrt{3}), \qquad (13)$$

где Ω – объем на один узел решетки. Здесь мы воспользовались результатами вычисления суммы в (12) после ее замены на интеграл по пространству, полученными в работах [25–27] при расчетах формы спектра магниторазбавленных спиновых систем. Зависимость (13) приведена для трехмерных решеток. Для систем меньшей размерности d, используя оценки из работы [27], получаем зависимость $\langle n^2(t)\rangle \sim t^{d/3}$.

Отметим, что близкая задача решалась в работах [9, 10–13, 16] при оценке нарастания величины квантовой корреляции – запутанности (entanglement) между спином i и его окружением в состоянии многочастичной локализации. Следуя указанным работам, при больших временах для каждого из близких спинов, у которых $|b_{ij}|t > \pi/2$, возьмем усредненный по осцилляциям вклад 1/2 в сумму (12). Далее, если взять zz-взаимодействие в (2) с константой $b_{ij} = J_0\exp(-|\mathbf{r}_{ij}|/\xi)$, то сумма будет определяться числом спинов внутри сферы с радиусом $|\mathbf{r}_{ij}| = \xi\ln(2t/\pi J_0)$. Вклад остальных спинов мал из-за быстрого ослабления взаимодействия с расстоянием. Получаем оценку $\langle n^2(t)\rangle \sim \ln^d(2t/\pi J_0)$. Наконец заметим, что если выполнить подобным образом оценку для ДДВ со степенной зависимостью от расстояния, то получим правильную зависимость от времени $\langle n^2(t)\rangle \sim t^{d/3}$, но с заниженным коэффициентом по сравнению с результатами [27] и (13).

Теперь положим в гамильтониане (4) $u = 1$, $v = 0$ при направлении осей в (6) вдоль $\alpha = z$, $\beta = x$. В этом случае цепочка между начальным спином и "повернутым" спином "f" в (6) строится чередованием xx- и yy-взаимодействий. Следуя работе [20], для оценки нарастания $\langle n^2(t,\tau)\rangle$ вклады от двух участков эволюции в (1) будем оценивать независимо, т.е. считать, что

$$\langle n^2(t,\tau)\rangle \sim G(t)G(\tau), \qquad (14)$$

где $G(t)$ (и $G(\tau)$) определена в виде ряда от сверток АКФ, которые будем аппроксимировать функцией Гаусса

$$\Gamma_e(t) = \exp\{-M_{2e}t^2/2\}, \qquad (15)$$

где среднее значение второго момента $M_{2c} = = 5B^2/16 + 3W^2/4$ получено в соответствии с правилами работы [20]. Для образа Лапласа ряда G(t) находим

$$L_G(p) = \frac{\omega_c w(p)}{1-\omega_c w(p)}, \qquad (16)$$

где $\omega_c = B/2^{1/2}$ – среднее взаимодействие на одну вершину, $w(p)$ – образ Лапласа функции Гаусса (15). Интересующее нас поведение функции $G(t)$ на больших временах определяется минимальным корнем знаменателя в (16):

$$G(t) \approx \exp(p_{\min}t), \qquad (17)$$

для вычисления которого используем уравнение

$$\delta\exp(s^2)\mathrm{erfc}(x) = 1, \qquad (18)$$

где $\mathrm{erfc}(s)$ – дополнительный интеграл вероятности и введены безразмерные величины:

$$\delta = B\sqrt{\pi/4M_{2e}}, \quad s = p/\sqrt{2M_{2e}}. \qquad (19)$$

При $W = 0$ находим $s_{\min} = p_{\min}/\sqrt{2M_{2e}(W=0)} = 0.47$, где $M_{2e}(W = 0) = 5B^2/16$, а $s_{\min}$ и $p_{\min}$ будут уменьшаться при увеличении среднеквадратичной неоднородности поля W, как показано на рис. 1, и обратятся в ноль

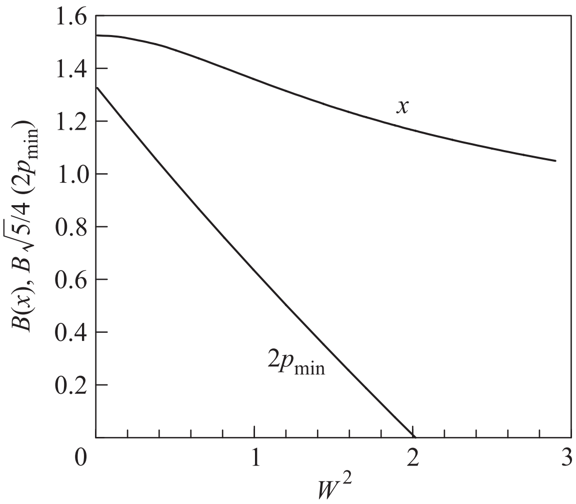

Рис. 1. Зависимости от дисперсии неоднородного поля W^2 показателей x и $2p_{\min}$ экспоненциального роста со временем $\langle n^2(t)\rangle$, соответственно, в частотных единицах B и $B\sqrt{5}/4$

при $\delta = 1$, чему соответствует значение

$$W^2/M_{2e}(W=0) = \pi 16/15 - 4/3 = 2.018. \qquad (20)$$

Таким образом, по мере увеличения неоднородного поля будет уменьшаться показатель $2p_{\min}$ экспоненциального роста второго момента МК спектра (14), определяющий средний размер кластера динамически коррелированных спинов. При достижении критического значения (20) экспоненциальный рост прекратится. При дальнейшем увеличении W рост сменится затуханием. Это означает, что учтенный вклад цепочек в $\langle n^2(t)\rangle$ прекращает играть основную роль и надлежит использовать иное приближение.

Действительно, в предыдущем примере с ДДВ при наличии большого неоднородного поля наблюдался переход к степенному росту (11) или (13), обусловленному zz-взаимодействием. Особая роль подобных взаимодействий в состоянии многочастичной локализации специально подчеркнута в [10–17]. В общем же случае в этих статьях предлагается переходить к новым переменным – эффективным спинам τ_{zi}, для которых гамильтониан становится диагональным. Однако расплатой за этот переход служит появление многоспиновых взаимодействий. В исходном двухспиновом/двухквантовом гамильтониане (3) zz-взаимодействия нет, однако оно появится после перехода к новым переменным. Такой переход может быть осуществлен, например, приближенными каноническими преобразованиями [14, 16]. В результате можно получить эффективное трехспиновое взаимодействие

$$H_{\text{eff}} = \sum_{i,j,k} J_{ijk}\tau_{zi}\tau_{zj}\tau_{zk}$$

с константами, имеющими малую величину $J_{ijk} \sim B^4/W^3$. Это взаимодействие приведет к степенному росту $\langle n^2(t)\rangle$ вида (11) с малым коэффициентом, имеющим порядок величины B^{10}/W^8. Отметим, что при другом выборе осей $\alpha = x$, $\beta = x$ этот коэффициент возрастет в W^2/B^2 раз. Причина заключается в том, что при $\alpha = z$ временну́ю зависимость в (6) обеспечивает поправочный член после канонического преобразования S_z.

Таким образом, как следует из проведенных расчетов, исследование второго момента спектра МК ЯМР позволяет изучать воздействие неоднородного магнитного поля на скорость роста и размер среднего кластера динамически коррелированных спинов. Тем самым появляется возможность изучать закономерности перехода к состоянию многочастичной локализации. Ранее в работе [9] была предложена мера локализации – средняя длина корреляции, однако для ее теоретического расчета необходимо вычислять весь спектр МК ЯМР, что в высшей степени затруднительно. Принципиальное преимущество второго момента МК ЯМР состоит в том, что для его определения достаточно выполнить расчет временно́й корреляционной функции (5) или (6).

1. А. Абрагам, М. Гольдман, *Ядерный магнетизм: порядок и беспорядок*, Мир, М. (1984).
2. J. Baum, M. Munovitz, A. N. Garroway, and A. Pines, J. Chem. Phys. **83**, 2015 (1985).
3. Р. Эрнст, Дж. Боденхаузен, А. Вокаун, *ЯМР в одном и двух измерениях*, Мир, М. (1990).
4. J. Baum and A. Pines, J. Am. Chem. Soc. **108**, 7447 (1986).
5. С. И. Доронин, С. Г. Васильев, А. А. Самойленко, Э. Б. Фельдман, Б. А. Шумм, Письма в ЖЭТФ **101**, 687 (2015).
6. G. A. Alvarez and D. Suter, Phys. Rev. A **84**, 012320 (2011).
7. G. A. Álvarez, D. Suter, and R. Kaiser, Science **349**, 846 (2015).
8. A. A. Lundin and V. E. Zobov, Applied Magnetic Resonance **47**, 701 (2016).
9. K. X. Wei, C. Ramanathan, and P. Cappellaro, arXiv:1612.05249.

10. D. A. Huse, R. Nandkishore, and V. Oganesyan, Phys. Rev. B **90**, 174202 (2014).
11. M. Serbyn, M. Knap, S. Gopalakrishnan, Z. Papic, N. Y. Yao, C. R. Laumann, D. A. Abanin, M. D. Lukin, and E. A. Demler, Phys. Rev. Lett. **113**, 147204 (2014).
12. M. Pino, Phys. Rev. B **90**, 174204 (2014).
13. R. Nandkishore and D. A. Huse, Ann. Rev. Condens. Matter. Phys. **6**, 15 (2015).
14. A. L. Burin, Phys. Rev. B **92**, 104428 (2015).
15. D. B. Gutman, I. V. Protopopov, A. L. Burin, I. V. Gornyi, R. A. Santos, and A. D. Mirlin, Phys. Rev. B **93**, 245427 (2016).
16. J. Z. Imbrie, V. Ros, and A. Scardicchio, arXiv:1609.08076.
17. M. Serbyn and D. A. Abanin, arXiv:1701.07772.
18. P. W. Anderson, Phys. Rev. **109**, 1492 (1958).
19. A. K. Khitrin, Chem. Phys. Lett. **274**, 217 (1997).
20. В. Е. Зобов, А. А. Лундин, ЖЭТФ **130**, 1047 (2006).
21. A. K. Khitrin, Phys. Rev. B **92**, 052903 (2015).
22. C. Ramanathan, H. Cho, P. Cappellaro, G. S. Boutis, and D. G. Cory, Chem. Phys. Lett. **369**, 311 (2003).
23. H. Cho, T. D. Ladd, J. Baugh, D. G. Cory, and C. Ramanathan, Phys. Rev. B **72**, 054427 (2005).
24. В. Е. Зобов, А. А. Лундин, ЖЭТФ **140**, 1150 (2011).
25. P. W. Anderson, Phys. Rev. **82**, 342 (1951).
26. Ф. С. Джепаров, А. А. Лундин, Т. Н. Хазанович, ЖЭТФ **92**, 554 (1987).
27. E. B. Fel'dman and S. Lacelle, J. Chem. Phys. **104**, 2000 (1996).