

РЕЗОНАНСНАЯ ДИНАМИКА ДВУХСПИНОВОЙ СИСТЕМЫ С НАКАЧКОЙ

Ю. С. Волков*, Д. О. Синицын**

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119992, Москва, Россия

Поступила в редакцию 17 апреля 2007 г.

Изучается динамика системы двух взаимодействующих спинов. Исследованы резонансные переходы в присутствии постоянного магнитного поля, а также ортогонального к нему вращающегося радиочастотного поля. Показано, что в случае наличия амплитудной модуляции радиочастотного поля на определенной частоте, зависящей от амплитуды поля, в системе возникает параметрический резонанс: нарушается регулярность динамики переходов, характерная для случая приложения монохроматического импульса, более чем на порядок возрастает энтропия распределения вероятностей посещения состояний системы.

PACS: 75.10.Jm

Динамика системы, состоящей из двух взаимодействующих спинов, под действием внешнего магнитного поля представляет значительный интерес, например, для исследования ЯМР в жидкостях (см. [1, 2]). Наличие монохроматического вращающегося поля приводит в условиях резонанса к межуровневым переходам. В настоящей работе исследуется динамика системы в условиях действия вращающегося радиочастотного поля с модулированной амплитудой $A(t) = A_0(1 - \varepsilon \cos \nu t)$. Результаты анализа характеристик динамики системы приводят к заключению, что в данном случае при условии попадания частоты параметрического возбуждения ν в окрестность определенного резонансного значения, зависящего от амплитуды радиочастотного импульса A_0 , характер межуровневых переходов в системе существенно образом изменяется, имеет место режим параметрического резонанса. Регулярная, периодическая динамика переходов разрушается, наблюдается сложное движение, включающее близкие к периодическим переходы на малом масштабе времени, а также крупномасштабное изменение параметров этой динамики с характерными временами, более чем на два порядка превышающими период переходов, характерный для случая отсутствия параметрического резонанса. Энтропия распределения вероят-

ностей посещения системой ее состояний в режиме параметрического резонанса возрастает более чем на порядок по сравнению с нерезонансным случаем. При этом резонансный отклик системы наблюдается только в малой окрестности определенного значения параметрической частоты ν . Ранее подобный режим был найден для задачи туннелирования частицы в потенциале из двух прямоугольных ям под действием электромагнитного излучения, см. [3, 4]. Генерация двухквантовых гармоник в ЯМР изучалась теоретически в работе [5] и экспериментально в [6]. Вопросы перехода от регулярной спиновой динамики к нерегулярной рассматривались также в работе [7]. В работе [8] анализировались эффекты влияния классических молекулярных движений, приводящих к дрожанию положений энергетических уровней и матричных элементов, на скорости квантовых переходов на примере трехуровневой системы; был обнаружен спектр параметрических резонансов различной интенсивности. Зависимость динамики переходов от формы возбуждающего импульса анализировалась в работе [9], где было показано, что подходящим выбором формы лазерного импульса можно добиться переходов на масштабах времен, гораздо меньших, чем основное время туннелирования.

Состояния системы из двух спинов представляют собой векторы в пространстве с базисом, состоящим из состояний вида $|\psi\rangle = |\psi^I\rangle \otimes |\psi^{II}\rangle$. Рассмотрим гамильтониан системы двух взаимодействующих

*E-mail: yu.volkov@gmail.com

**E-mail: d_sinitsyn@mail.ru

щих спинов, заданный выражением

$$\mathcal{H}^0 = \gamma_1 \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}^I + \gamma_2 \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}^{II} + J \mathbf{S}^I \cdot \mathbf{S}^{II}.$$

Здесь γ_1, γ_2 — гиромагнитные отношения, $\gamma_1 \neq \gamma_2$, взаимодействие задается членом

$$J \mathbf{S}^I \cdot \mathbf{S}^{II} = J(S_1^I S_1^{II} + S_2^I S_2^{II} + S_3^I S_3^{II}),$$

где J — константа спин-спинового взаимодействия, и рассматривается случай, когда оба спина имеют величину $1/2$. Постоянное поле \mathbf{H} направлено вдоль оси z .

Уровни энергии и компоненты соответствующих собственных векторов в стандартном базисе, собственном для $S_3^I \otimes S_3^{II}$, выражаются формулами

$$E_0 = -\frac{\omega_1 + \omega_2}{2} \hbar + J \frac{\hbar^2}{4}, \quad |\xi_0\rangle = (1, 0, 0, 0)^t,$$

$$E_1 = -J \frac{\hbar^2}{4} - \frac{1}{2} \sqrt{(\omega_1 - \omega_2)^2 \hbar^2 + J^2 \hbar^4},$$

$$|\xi_1\rangle = (0, \cos \theta, -\sin \theta, 0)^t,$$

$$E_2 = -J \frac{\hbar^2}{4} + \frac{1}{2} \sqrt{(\omega_1 - \omega_2)^2 \hbar^2 + J^2 \hbar^4},$$

$$|\xi_2\rangle = (0, \sin \theta, \cos \theta, 0)^t,$$

$$E_3 = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} \hbar + J \frac{\hbar^2}{4}, \quad |\xi_3\rangle = (0, 0, 0, 1)^t,$$

где $\omega_1 = \gamma_1 H$, $\omega_2 = \gamma_2 H$ — ларморовские частоты прецессии ядерных спинов, угол θ определяется из условия

$$\operatorname{tg}(2\theta) = \frac{J \hbar}{\omega_1 - \omega_2}.$$

Соответствующие стационарные решения уравнения Шредингера с гамильтонианом \mathcal{H}^0 равны

$$|\psi_j\rangle = e^{-iE_j t/\hbar} |\xi_j\rangle, \quad j = 0, 1, 2, 3.$$

Динамика системы существенно меняется в случае приложения монохроматического импульса, вращающегося в плоскости, ортогональной к постоянно-му магнитному полю:

$$V(t) = \gamma_1 A (S_1^I \cos \omega t + S_2^I \sin \omega t) + \gamma_2 A (S_1^{II} \cos \omega t + S_2^{II} \sin \omega t),$$

где $A = \text{const}$ — величина магнитного поля. Для изучения эволюции волнового вектора в случае наличия возмущения $V(t)$, зависящего от времени, используется метод вариации постоянных (см. [10]). Решение уравнения Шредингера с гамильтонианом $\mathcal{H} = \mathcal{H}^0 + V(t)$ ищется в виде

$$|\psi\rangle = \sum_{j=0}^3 C_j(t) |\psi_j\rangle.$$

После подстановки и умножения обеих частей на $\langle \psi_k |$, получаем уравнения для $C_k(t)$:

$$i\hbar \frac{\partial C_k}{\partial t} = \sum_{j=0}^3 V_{kj} C_j, \quad k = 0, 1, 2, 3,$$

которые имеют гамильтонову структуру (см. [10]) относительно следующих скобок Пуассона и гамильтониана:

$$\{C_j, C_k^*\} = \frac{\delta_{jk}}{i\hbar}, \quad \{C_j, C_k\} = 0, \quad \{C_j^*, C_k^*\} = 0,$$

$$j, k = 0, 1, 2, 3, \quad \mathcal{F} = \sum_{j,k=0}^3 C_j^* V_{jk} C_k.$$

Здесь $V_{jk}(t) = \langle \psi_j | V(t) | \psi_k \rangle$ — матричные элементы оператора возмущения $V(t)$ в базисе $\{|\psi_j\rangle\}$. Они равны

$$V_{jk} = K_{jk} A \exp \left\{ i \left(\frac{E_j - E_k}{\hbar} - \omega \right) t \right\},$$

$$V_{kj} = V_{jk}^*, \quad (j, k) = (0, 1), (0, 2), (1, 3), (2, 3),$$

$$V_{jk} = 0 \quad \text{при других } (j, k).$$

Таким образом, переходы подчиняются правилам отбора. Введенные величины K_{ij} выражаются формулами

$$K_{01} = \frac{\hbar}{2} (-\gamma_1 \sin \theta + \gamma_2 \cos \theta),$$

$$K_{02} = \frac{\hbar}{2} (\gamma_1 \cos \theta + \gamma_2 \sin \theta),$$

$$K_{13} = \frac{\hbar}{2} (\gamma_1 \cos \theta - \gamma_2 \sin \theta),$$

$$K_{23} = \frac{\hbar}{2} (\gamma_1 \sin \theta + \gamma_2 \cos \theta).$$

В случае совпадения частоты возмущения с ее резонансным значением (для переходов между уровнями 0 и 1) $\omega_{01} = (E_0 - E_1)/\hbar$ матричные элементы V_{01} и V_{10} являются постоянными, в то время как остальные элементы осциллируют с нулевым средним. Если при этом начальные значения $C_2(0)$ и $C_3(0)$ равны 0, то в первом приближении членами с осциллирующими коэффициентами можно пренебречь, а уровни, отличные от нулевого и первого, исключить из рассмотрения (приближение вращающейся волны, [11]). Соответствующие уравнения записываются как

$$i\hbar \frac{\partial C_0}{\partial t} = K_{01} A C_1, \quad i\hbar \frac{\partial C_1}{\partial t} = K_{01} A C_0.$$

Их решение имеет вид

$$C_0 = \alpha \exp(i\Omega_{01}t) + \beta \exp(-i\Omega_{01}t),$$

$$C_1 = -\alpha \exp(i\Omega_{01}t) + \beta \exp(-i\Omega_{01}t),$$

где

$$\Omega_{01} = \frac{K_{01}A}{\hbar}$$

— частота резонансных переходов, α, β — комплексные постоянные, определяемые начальными условиями.

Чтобы прояснить физический смысл полученного результата, исследуем динамику вероятностей заполнения уровней энергии и фаз:

$$N_j = |C_j|^2, \quad \varphi_j = \arg C_j.$$

Траектория в переменных $\varphi_1 - \varphi_0, N_0$ показана на рис. 1а. Она имеет вид замкнутой линии. Поведение системы характеризуется переходами между нулевым и первым уровнями энергии.

Для исследования общего характера наблюдаемой динамики системы целесообразным является рассмотрение усредненных по времени характеристик. Такие величины отражают состояния системы, являющиеся преобладающими в целом, на больших интервалах времени. В рассматриваемой задаче в качестве такой характеристики может быть взята частота посещения ею состояния с данным значением N_0 . Плотность этой частоты определяется выражением

$$P(N_0) = \frac{T(N_0, N_0 + \delta)}{T\delta},$$

где $T(N_0, N_0 + \delta)$ — время, проведенное системой в состояниях со значениями N_0 в интервале $(N_0, N_0 + \delta)$, T — период наблюдения (δ выбирается достаточно малым, чтобы обеспечить точность приведенного численного приближения производной). График $P(N_0)$ приведен на рис. 2а. Кривая имеет форму, характерную для колебательного процесса: плотность частоты (вероятности) пребывания в различных состояниях отлична от нуля только в некотором интервале изменения N_0 , причем имеются пики вблизи краев этого интервала, соответствующие наиболее вероятным состояниям.

Как известно [9], характер переходов в системе под действием внешнего поля существенным образом зависит от формы возбуждающего импульса. В настоящей работе рассматривается действие на систему радиочастотного поля, амплитуда которого возмущается по следующему закону:

$$A(t) = A_0(1 - \varepsilon \cos \nu t), \quad \varepsilon \ll 1.$$

Численное моделирование показывает, что если значение ν находится вблизи величины

$$\nu_{res} = 2\Omega_{01} = 2\frac{K_{01}A_0}{\hbar}, \quad (1)$$

то имеет место параметрический резонанс. В этих условиях динамика системы значительным образом изменяется. Траектория в проекции на плоскость $\varphi_1 - \varphi_0, N_0$ принимает вид, показанный на рис. 1б. В случае отсутствия параметрического возбуждения, а также при модуляции с частотой, далекой от резонансного значения, траектория представляет собой фиксированную замкнутую линию. В случае параметрического резонанса траектория близка к замкнутой только в масштабе небольшого интервала времени, а на более длительных временах происходят ее периодические расширения и сужения, так что ее размеры (например, разность максимального и минимального значений N_0) совершают «колебания» в некоторых пределах. Период этих сужений—расширений более чем на два порядка превышает период движения по замкнутой траектории в нерезонансном случае. В итоге за длительный промежуток времени траектория замечает область, расположенную между наиболее узкой и наиболее широкой локальными замкнутыми кривыми. Эта область имеет форму кольца, см. рис. 1б.

График частот посещения также существенно изменяется (см. рис. 2б): острые пики исчезают, плотность вероятности посещения становится отличной от нуля во всем диапазоне возможных значений N_0 и распределение приближается к равномерному. Это соответствует нарушению регулярного режима межуровневых переходов с двумя наиболее вероятными значениями N_0 .

Рассмотрим зависимость интенсивности резонансного отклика системы от частоты накладываемого на радиочастотное поле параметрического возбуждения. В качестве характеристики нарушения регулярного режима переходов, соответствующего рис. 1а (в котором траектория в рассматриваемом окне $\varphi_1 - \varphi_0, N_0$ имеет форму замкнутой линии), естественно рассмотреть площадь, заметаемую траекторией в плоскости $\varphi_1 - \varphi_0, N_0$. График ее зависимости от ν показан на рис. 3а. Наблюдается резкое возрастание этой площади в малой окрестности указанного резонансного значения параметрической частоты. В точке максимума область, заметаемая траекторией, приближается к множеству всех возможных значений переменных $\varphi_1 - \varphi_0, N_0$.

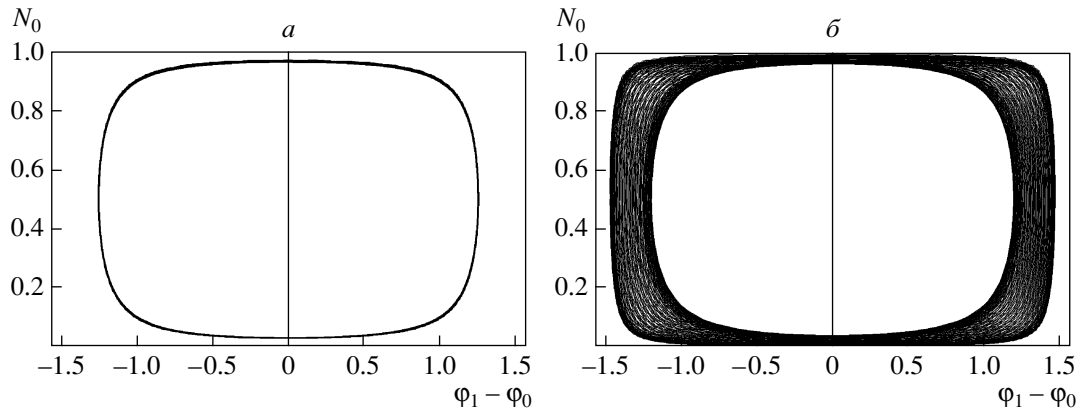


Рис. 1. Траектории в переменных $\varphi_1 - \varphi_0, N_0$ в отсутствие (а) и при наличии (б) параметрического возбуждения

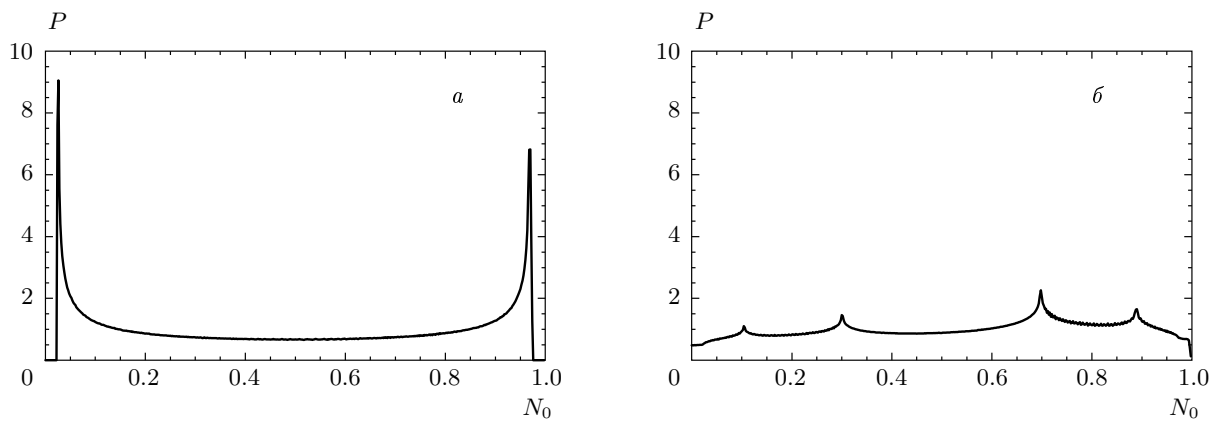


Рис. 2. Частоты посещения состояний с различными значениями N_0 в отсутствие (а) и при наличии (б) параметрического возбуждения

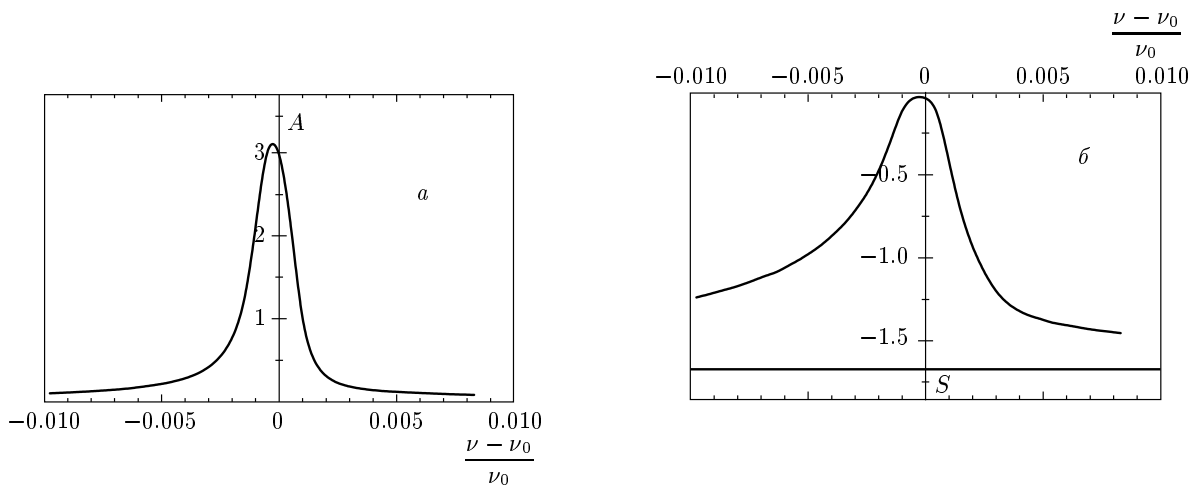


Рис. 3. Площадь области, замечаемой траекторией в плоскости $\varphi_1 - \varphi_0, N_0$ (а) и энтропия распределения вероятностей посещения состояний с различными значениями N_0 (б) как функции частоты параметрического возбуждения; горизонтальная линия на рис. б соответствует значению энтропии без параметрического возбуждения

Важной характеристикой распределения частот посещения состояний является его шенноновская энтропия:

$$S_{Sh} = - \int P(N_0) \ln P(N_0) dN_0,$$

которая служит мерой неопределенности, выражаемой этим распределением (см. [12]). В пике резонанса она значительно увеличивается по сравнению с нерезонансным случаем или случаем отсутствия параметрического возбуждения (рис. 3б). Это свидетельствует о разрушении регулярного поведения системы в наших условиях и о приближении распределения вероятностей посещения состояний к равномерному.

Следует отметить, что найденное резонансное значение (1) частоты параметрического возбуждения, равное удвоенной частоте исходного движения системы, можно получить используя критерий Релея, см. [13]. В то же время важное обстоятельство состоит в том, что приближение вращающейся волны, исключаящее из рассмотрения уровни 2 и 3, в случае параметрического резонанса дает результаты, аналогичные случаю отсутствия модуляции, не указывая на наличие резонанса. Возможно, это свидетельствует о существенности влияния на решение наличия в уравнениях членов с осциллирующими коэффициентами при переменных C_2 и C_3 , несмотря на то что последние остаются малыми по величине (порядка 0.007 по сравнению с 0.7 для C_0 и C_1) на протяжении всего периода вычислений.

Таким образом, проведенное численное моделирование показывает, что при воздействии на двухспиновую систему радиочастотного поля, модулируемого по амплитуде, при определенном значении частоты модуляции возникает параметрический резонанс. Значительно увеличивается энтропия распределения вероятностей посещения состояний системы. Вопрос о том, является ли это признаком появления хаотической динамики, и если да, то какого характера, требует дальнейшего исследования.

Важное обстоятельство состоит в том, что резонансная частота параметрического возбуждения зависит от амплитуды A_0 радиочастотного поля:

$$\nu_{res} = 2 \frac{K_{01} A_0}{\hbar}.$$

Для малых значений этой амплитуды структура возбуждающего импульса может быть интерпретирована как триплет, а именно, один высокий пик на основной частоте $\omega_{01} = (E_0 - E_1)/\hbar$ и два побочных пика меньшей величины на частотах $\omega_{01} \pm \nu_{res}$.

Метод модуляции магнитного поля и, в частности, радиочастотного (РЧ) импульса применяется для измерения расстояний между компонентами спектра ЯМР [14] — это так называемый метод боковых сигналов. В эксперименте накладывается слабая модуляция поля на звуковой частоте, что приводит к возникновению боковых спектров по обе стороны от резонансного спектра, причем расстояние между боковым сигналом и основной резонансной линией равно частоте модуляции. При увеличении амплитуды звуковой модуляции появляются боковые сигналы, соответствующие более высоким гармоникам звуковой частоты (см. [15] и приведенные там ссылки). В настоящей работе мы обращаем внимание на радиочастотные модуляции РЧ-сигнала, близкие по порядку к основной ларморовской частоте, и составляющие около 20 % от ее амплитуды. Существенно также, что изучаемое нами явление носит резонансный характер и оно имеет место при определенном соотношении между частотой и амплитудой. Возможность экспериментального обнаружения параметрического резонанса, предложенного в данной работе, зависит от степени влияния среды. Согласно принятым сейчас представлениям, см. [1, 16], уширение линии ЯМР-сигнала вызвано флуктуирующими магнитными полями, которые порождены вращательными и поступательными движениями отдельных молекул и их столкновениями. В работе [16] флуктуирующие магнитные поля исследовались с целью анализа ЯМР в рамках подхода броуновского движения, аналогично тому как это делается в теории Дебая диэлектрической проницаемости. Для этого необходимо, чтобы столкновения молекул происходили с частотой, много большей частоты вращения молекул. Это имеет место в жидкостях (но отсутствует в газах), благодаря чему происходит сужение линий ЯМР (см. [1], гл. 5). Учитывая, что в рассматриваемом нами случае частота модуляции РЧ-импульса и соответственно тонкая структура сигнала отличаются примерно на один порядок, можно предположить, что мультиплетный характер структуры сохранится. Таким образом, для случая ЯМР в жидкости используемая модель считается приемлемой [1]. Изучение влияния на рассматриваемое явление релаксационных эффектов требует отдельного исследования.

Авторы признательны В. Л. Голо за постоянное внимание к этой работе. Один из авторов (Д. С.) выражает благодарность фонду «Династия» за финансовую поддержку.

Авторы также признательны Е. И. Кацу за критические замечания, содействовавшие улучшению данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Р. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag, Berlin–Heidelber–New York (1980).
2. У. Хеберлен, М. Меринг, *ЯМР высокого разрешения в твердых телах*, Мир, Москва (1980).
3. V. L. Golo and Yu. S. Volkov, *Pis'ma v ZhETF* **82**, 200 (2006).
4. V. L. Golo and Yu. S. Volkov, *Comm. Comput. Phys.* **1**, 81 (2006).
5. V. A. Atsarkin, *Phys. Lett. A* **48**, 485 (1974).
6. R. Boscaino, F. M. Gelardi, and G. Messina, *Phys. Rev. B* **33**, 3076 (1986).
7. E. B. Fel'dman, R. Bruschweiler, and R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* **294**, 297 (1998)
8. М. Д. Ермолаева, К. В. Шайтан, *Изв. АН, сер. физ.* **69**, 1673 (1997).
9. M. Holthaus, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1596 (1992).
10. P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. A* **114**, 243 (1927).
11. М. О. Scully and М. S. Zubairy, *Quantum Optics*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1999), Ch. 5.
12. E. T. Jaynes, *Phys. Rev.* **106**, 620 (1957).
13. J. W. Rayleigh, *The Theory of Sound*, MacMillan, London (1926), Ch. 3.
14. J. T. Arnold and M. E. Packard, *J. Chem. Phys.* **19**, 1608 (1951).
15. Дж. Попол, В. Шнейдер, Г. Бернштейн, *Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения*, Изд-во иностр. лит., Москва (1962).
16. N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound, *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948).