

УДК 537.9; 538.955  
PACS 76.20.+q; 75.10.Jm

## Магнитный резонанс кольцевых спиновых кластеров

Е. И. Ковычева, К. Б. Циберкин\*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

\* kbtsiberkin@psu.ru

С применением квантово-механического подхода выполнено численное моделирование функций спада свободной индукции для кольцевых спиновых кластеров конечного размера (6 и 8 частиц со спином  $1/2$ ) и для модели сферической структуры, на поверхности которой распределены магнитные моменты, также сгруппированные в кольца. Рассмотрены два варианта ориентации плоскости колец – в расчётах они были ортогональны и параллельны внешнему магнитному полю. Получены кривые спада поперечной намагниченности и их Фурье-спектры, с учётом и без учёта обменного взаимодействия между отдельными спинами. Проведено прямое теоретическое вычисление второго и четвёртого моментов функции отклика, определена зависимость времени релаксации от радиуса колец. Ферромагнитное обменное взаимодействие приводит к увеличению времени релаксации в кольцевом кластере, антиферромагнитное – ускоряет релаксацию, тогда как в модели сферического кластера его эффект не проявляется.

**Ключевые слова:** спиновая динамика; магнитный резонанс; кольцевой спиновый кластер

*Поступила в редакцию 22.04.2022; после рецензии 13.05.2022; принята к опубликованию 17.05.2022*

## Magnetic resonance of ring spin clusters

E. I. Kovycheva, K. B. Tsiberkin\*

Perm State University, Perm, Russia

\* kbtsiberkin@psu.ru

Using a quantum-based approach, we modeled the free induction decay signals for ring clusters of finite radius consisting of 6 and 8 particles with spin  $1/2$ . In addition, we modeled a free induction decay signal for a spherical spin cluster by superimposing the ring signals. The current research uses two possible orientations of the spins. The ring plane was assumed to be only parallel or orthogonal to the external magnetic field. The free induction decays curves and their Fourier spectra were calculated both with and without the exchange interaction between the spins. The second and fourth moments of the magnetization response were evaluated by direct theoretical equations. The dependence of relaxation time on the ring radius was found. The exchange interaction was found to cause an increase in the relaxation time of a ring cluster when the exchange is positive, and a decrease in the time when it is negative. At the same time, the results obtained for the spherical cluster model do not show such an effect.

**Keywords:** spin dynamics; magnetic resonance; ring spin cluster

*Received 22 April 2022; revised 13 May 2022; accepted 17 May 2022*

doi: 10.17072/1994-3598-2022-2-26-35

## 1. Введение

Фундаментальные особенности формирования спектра магнитного резонанса в спиновых системах различной конфигурации сегодня продолжают активно исследоваться [1–3]. Значимой проблемой в данной области является реализация прямого расчёта спиновой динамики на основе квантово-механических уравнений. Ввиду чрезвычайно быстрого роста размерности пространства состояний системы с увеличением числа частиц (для  $N$  спинов  $1/2$  она равна  $2^N$ , а матрицы соответствующих операторов имеют размер  $2^N \times 2^N$ ) при выполнении квантово-механического расчёта существенно повышаются требования к объёму оперативной памяти вычислительной системы. Высокая размерность задачи существенно ограничивает также и производительность вычислений. В связи с этим задача прямого моделирования динамики спиновой системы большой размерности требует проработки упрощающих модельных подходов.

В частности, широко распространено моделирование на основе классического приближения [4–6], возможность применения которого обусловлена принципом соответствия квантовых и классических операторов [7, 8]. Такой вариант позволяет эффективно моделировать эволюцию намагниченности и спектры систем, содержащих десятки и сотни магнитных ионов. Однако ему свойственна высокая детерминированность уравнений модели, определяемых законами классической механики, поэтому полное соответствие между классической и квантовой моделью формально может быть достигнуто лишь в термодинамическом пределе.

Анализ динамики системы конечного размера на основе квантово-механического расчёта обладает большей точностью. Достаточно простым в реализации альтернативным подходом к моделированию являются выполнение расчёта для набора независимых спиновых кластеров малой размерности, и последующее прямое суммирование полученных откликов намагниченности и спектральных функций [9, 10].

В данной работе проведены численные и аналитические исследования характеристик магнитного отклика кольцевых спиновых кластеров малой размерности и различного радиуса. Полученные для отдельных колец зависимости объединены для получения модельного описания магнитных свойств системы, в которой магнитные ионы распределены на поверхности сферы заданного радиуса. Представлены кривые спада свободной индукции и Фурье-спектры, вычисление моментов функции отклика, а также проведён анализ зависимости времени релаксации от радиуса спиновой структуры. Проведено также тестирование численного алгоритма для моделирования спиновых си-

стем на основе прямого решения квантово-механической задачи.

## 2. Теоретическая модель

### 2.1. Спиновый гамильтониан

В качестве базовой теоретической модели системы используется стандартный спиновый гамильтониан [11, 12], включающий зеемановскую энергию, а также дипольное и обменное взаимодействие:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_j S_j^z + \frac{\gamma}{4} \sum_{j \neq k} \left[ \frac{\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{S}_k}{r_{jk}^3} - \frac{3(\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{r}_{jk})(\mathbf{S}_k \cdot \mathbf{r}_{jk})}{r_{jk}^5} \right] - \frac{J}{4} \sum_{j \neq k} \exp(-r_{jk}) \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{S}_k, \quad (1)$$

где  $S_j$  – спиновый оператор для частицы с номером  $j$ ,  $\mathbf{r}_{jk}$  – радиус-вектор, соединяющий частицы  $j$  и  $k$ ,  $r_{jk}$  – его модуль,  $\gamma$  – параметр относительной интенсивности дипольного взаимодействия,  $J$  – параметр обменного взаимодействия. Множители  $1/2$  и  $1/4$  перед слагаемыми определяются величиной спина частиц в моделируемой системе, равной  $1/2$ . Параметр  $\gamma$  неявно включает характерное расстояние между частицами и, таким образом, задаёт также масштаб расстояний. Он равен отношению дипольной и зеемановской энергии:

$$\gamma = \frac{\mu^2}{\hbar \omega_0 a^3},$$

где  $\mu$  – размерная величина магнитного момента частиц,  $a$  – межчастичное расстояние. Для обменного взаимодействия принято, что оно экспоненциально затухает с расстоянием [9]. Гамильтониан нормирован на энергию Зеемана  $\hbar \omega_0$ , поэтому ларморовская частота системы в безразмерных единицах равна 1. Кроме того, в качестве единицы измерения времени выбрана величина  $1/\omega_0$ .

Спиновые операторы заданы матрицами размерности  $2^N \times 2^N$ , которые генерируются с помощью тензорного произведения Кронекера:

$$S_j^\alpha = \underbrace{I \otimes I \otimes \dots \otimes \sigma_\alpha \otimes \dots \otimes I}_{N \text{ матриц}}, \quad \alpha = x, y, z, \quad (2)$$

где  $I$  – единичная матрица  $2 \times 2$ :

$$I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$\sigma_\alpha$  – соответствующая координате матрица Паули:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

расположенная среди  $N$  сомножителей на позиции с номером  $j$ . Результирующий гамильтониан (1) также является матрицей размерности  $2^N \times 2^N$ .

## 2.2. Геометрия кольцевых кластеров

Базовым элементом, исследуемым в настоящей работе, является кольцевой спиновый кластер (рис. 1). Предполагается, что магнитные моменты равномерно распределены по кольцу заданного радиуса, что определяет вполне конкретные межчастичные расстояния  $r_{jk}$ . Нами рассмотрены системы, включающие 6 и 8 спинов. Выбор таких размерностей обусловлен прежде всего оптимальностью времени расчёта (см. описание численного метода ниже). Рассматривались кольца, плоскость которых ориентирована ортогонально внешнему магнитному полю (все частицы лежат в плоскости  $XY$ ), и ориентированные вдоль поля (частицы – в плоскости  $XZ$ ).

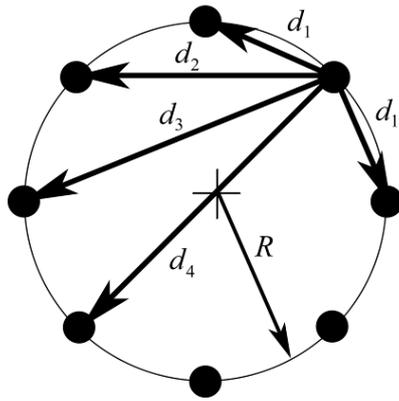


Рис. 1. Схематическая структура кольцевого спинового кластера

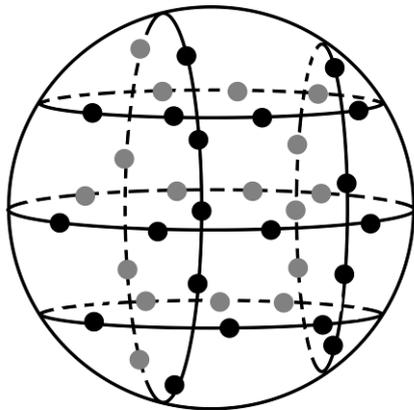


Рис. 2. Схематическая модель сферического спинового кластера, состоящего из независимых кольцевых структур

Безразмерные межчастичные расстояния в 6-спиновом кольце равны:

$$d_1 = R, \quad d_2 = \sqrt{3}R, \quad d_3 = 2R, \quad (3)$$

а в 8-спиновом, соответственно:

$$\begin{aligned} d_1 &= \sqrt{2 - \sqrt{2}}R, & d_2 &= \sqrt{2}R, \\ d_3 &= \sqrt{2 + \sqrt{2}}R, & d_4 &= 2R. \end{aligned} \quad (4)$$

Точная информация о структуре системы позволяет реализовать прямой расчёт второго и четвёртого моментов спектра намагниченности на основе общих теоретических выражений [11].

## 2.3. Модель сферического кластера

Анализ спектра и релаксации намагниченности для сферической оболочки с осаждёнными на неё магнитными ионами выполнен на основании данных, полученных при моделировании одиночных колец различной ориентации относительно внешнего магнитного поля. Для этого предполагается, что суммарный сигнал от сферической структуры равен суперпозиции сигналов от отдельных колец, которые можно выделить среди всего ансамбля ионов на оболочке. Взаимодействием между отдельными кольцевыми элементами при этом пренебрегается (рис. 2).

Используя такое приближение, мы, очевидно, уменьшаем общую размерность пространства состояний системы, и, таким образом, вносим погрешность в определение функций отклика и времени релаксации. Тем не менее можно ожидать, что её относительное значение по порядку величины будет сопоставимо с энергией дипольного взаимодействия, и полный учёт межчастичных взаимодействий не вызовет значительных качественных изменений в динамике намагниченности системы.

## 3. Моделирование релаксации намагниченности

### 3.1. Описание численного алгоритма

Использованный для вычисления эволюции намагниченности численный метод ранее опубликован в работе [10] и полностью основывается на общих базовых принципах квантовой механики. Программный код реализован на языке Python с применением библиотеки NumPy. В работе [9] приводится реализация аналогичного алгоритма на языке Алгол-60. Выполненная одним из авторов данной статьи реконструкция кода на языке FORTRAN-90 показала его полную работоспособность и возможность применения для моделирования реальных физических задач, несмотря на необходимость некоторой доработки процедуры моделирования магниторезонансного спектра.

На первом этапе вычислений осуществляется диагонализация матрицы гамильтониана (1) с вычислением соответствующих собственных векто-

ров. Для этого используется функция `linalg.eigh` библиотеки NumPy, основанная на стандартных функциях библиотеки LAPACK [13]. Полученный массив собственных значений определяет уровни энергии системы  $E_j$ , а собственные векторы – волновые функции стационарных состояний спиновой системы  $\varphi_j$ .

Далее для вычисления волновой функции используется начальное состояние, в котором все спины ориентированы вдоль оси  $x$ . Оно определяется уравнением

$$S_x |\Psi_0\rangle = \frac{N}{2} |\Psi_0\rangle, \quad (5)$$

и задаётся  $2^N$  ортогональных единичных векторов. Оно может быть также представлено в виде линейной комбинации функций  $\varphi_j$ :

$$|\Psi_0\rangle = \sum_j C_j |\varphi_j\rangle. \quad (6)$$

Коэффициенты  $C_j$  равны скалярным произведениям состояния (5) и собственных функций:

$$C_j = \langle \varphi_j | \Psi_0 \rangle. \quad (7)$$

Зависящая от времени волновая функция определяется следующим образом:

$$|\Psi\rangle(t) = \sum_j \exp(-iE_j t) C_j |\varphi_j\rangle, \quad (8)$$

Экспоненциальные множители выражают эволюцию стационарных состояний  $\varphi_j$ .

Наконец, найденная волновая функция позволяет непосредственно вычислить наблюдаемое значение поперечной намагниченности:

$$M_x(t) = \frac{1}{2} \langle \Psi(t) | S_x | \Psi(t) \rangle, \quad (9)$$

где матрица  $x$ -компоненты полного спина определяется как сумма всех спиновых операторов:

$$S_x = \sum_j S_j^x, \quad (10)$$

отдельные слагаемые вычислены согласно (2).

Все представленные ниже расчёты кривых спада свободной индукции для кольцевых кластеров производились на рабочей станции с центральным процессором Intel® Core™ i5-9400 с 6 вычислительными ядрами и максимальной тактовой частотой 3.8 ГГц в параллельном режиме. Объём оперативной памяти рабочей станции составляет 16 Гб. Использовался интерпретатор языка Python версии 3.8.3 (64 бита) в составе оболочки Spyder версии 4.1.4. При вычислениях работает автоматическое распределение нагрузки между всеми логическими потоками процессора.

В ходе каждого расчёта производилось моделирование намагниченности от начального состояния при  $t = 0$  до момента безразмерного времени  $t = 2 \cdot 10^3 \omega_0^{-1}$  с шагом 0.2 (всего рассчитывается  $10^4$  точек). Скорость диагонализации и полного выполнения расчёта с учётом записи данных на жёсткий диск для кластера различных размеров приведена в табл. 1. В отличие от алгоритма,

реализованного в [9], здесь основное время выполнения программы занимает вычисление мгновенного значения намагниченности (9) и его запись в файл. Особенность конкретной программной реализации этого вычисления требует отдельного изучения и, возможно, допускает оптимизацию с последующим ускорением расчёта.

Была проанализирована возможность применения разреженных матриц для экономии памяти системы, поскольку спиновые матрицы, формирующие гамильтониан, содержат большое число нулевых элементов [10]. Однако в используемой программе строится полный гамильтониан без разделения секулярных и несекулярных членов, и расчёт осуществляется в декартовой системе координат, и поэтому в суммарной матрице нулевые элементы не являются преобладающими. В итоге применение алгоритмов работы с разреженными матрицами на данный момент не приводит к значительной оптимизации потребления вычислительных ресурсов.

**Табл. 1.** Средняя продолжительность численного моделирования кольцевого спинового кластера размерности  $N$

$N$	Время диагонализации, с	Полное время расчёта, с
6	<0.1	16
8	1.0	90
10	31	$6.6 \cdot 10^2$
12	$7.8 \cdot 10^2$	$8.1 \cdot 10^3$

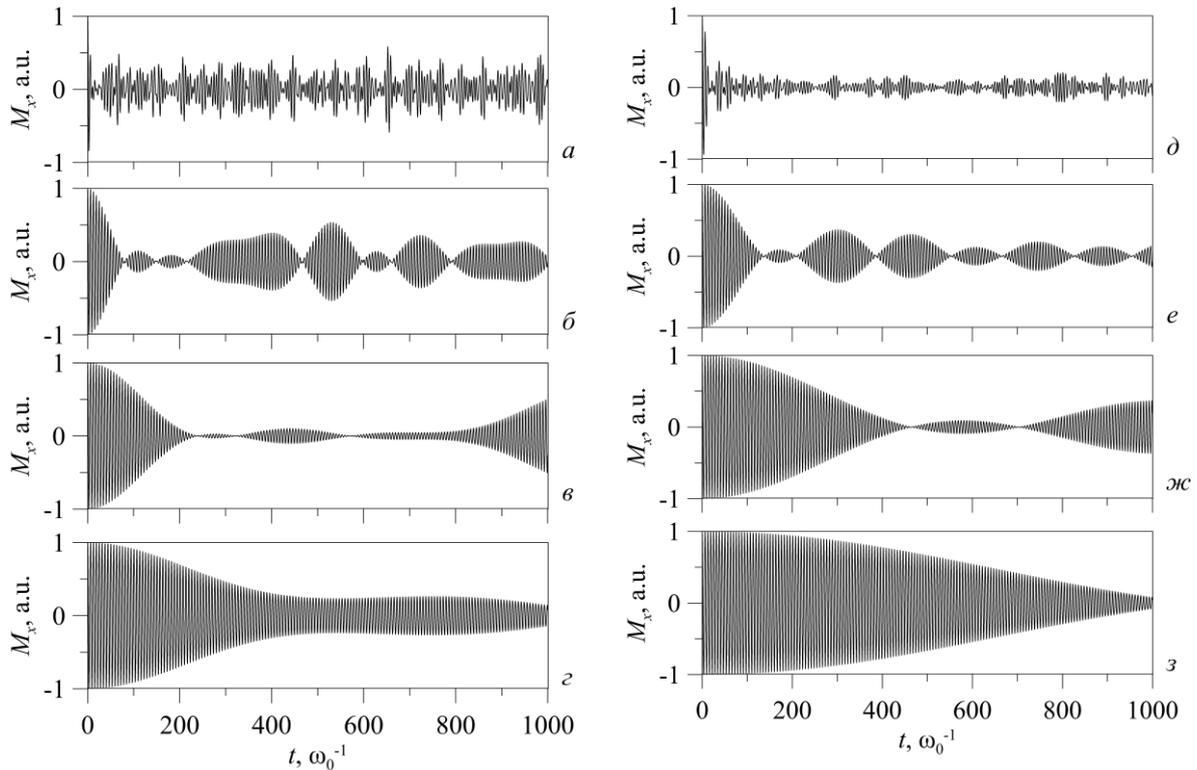
### 3.2. Отклик намагниченности колец различного радиуса

Численное моделирование кривых спада свободной индукции демонстрирует типичные наблюдаемые экспериментально сигналы [11]. На рис. 3 показаны результаты расчётов для колец различного радиуса, состоящих из 8 частиц, при отсутствии обменного взаимодействия. Наблюдается вполне естественная зависимость времени релаксации от радиуса кольца – его увеличение приводит к ослаблению межчастичного взаимодействия (см. (1)) и сопутствующему замедлению релаксации намагниченности. В табл. 2 приведены значения времени релаксации, оцениваемые по точке первого обращения в нуль амплитуды ССИ.

**Табл. 2.** Приближенные значения времени релаксации намагниченности для кластера из 8 частиц при различных радиусах и ориентации плоскости кольца

$R$	$t_{xy}$	$t_{xz}$
0.5	11.0	18.0
1.0	80.0	140
1.5	240	460
2.0	~600*	$1.10 \cdot 10^3$
2.5	~ $1.00 \cdot 10^3$ *	~ $2.00 \cdot 10^3$ *

\* Приведено приближённое значение, полученное экстраполяцией начального спада



**Рис. 3.** Рассчитанные зависимости поперечной намагниченности для кольцевого спинового кластера из 8 частиц безразмерным радиусом  $R$ : а, д – 0.5; б, е – 1.0; в, ж – 1.5; г, з – 2.0; слева – кольца, ориентированные в плоскости  $XY$ , справа –  $XZ$ ; параметр дипольного взаимодействия  $\gamma = 10^{-2}$ , обменного –  $J = 0$

При поворотах колец из плоскости  $XY$  в плоскость  $XZ$  имеет место увеличение времени релаксации (рис. 3, д–з), что обусловлено изменением структуры дипольного гамильтониана (1), в первую очередь, – секулярных членов вида

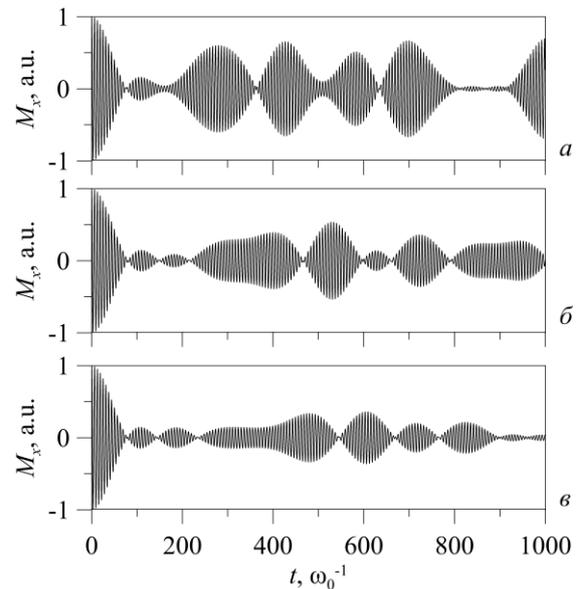
$$\sum_{j \neq k} \frac{1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}}{2r_{jk}^3} (3S_j^z S_k^z - \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{S}_k),$$

где  $\theta_{jk}$  – угол между вектором  $r_{jk}$  и внешним магнитным полем (осью  $z$ ). Для кольца, лежащего в плоскости  $XY$ , множитель  $1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}$  для всех частиц одинаков и равен +1, тогда как во втором случае он принимает значения от +1 до –2. Данный эффект отражает хорошо известную зависимость времени релаксации от ориентации исследуемого образца [11, 12].

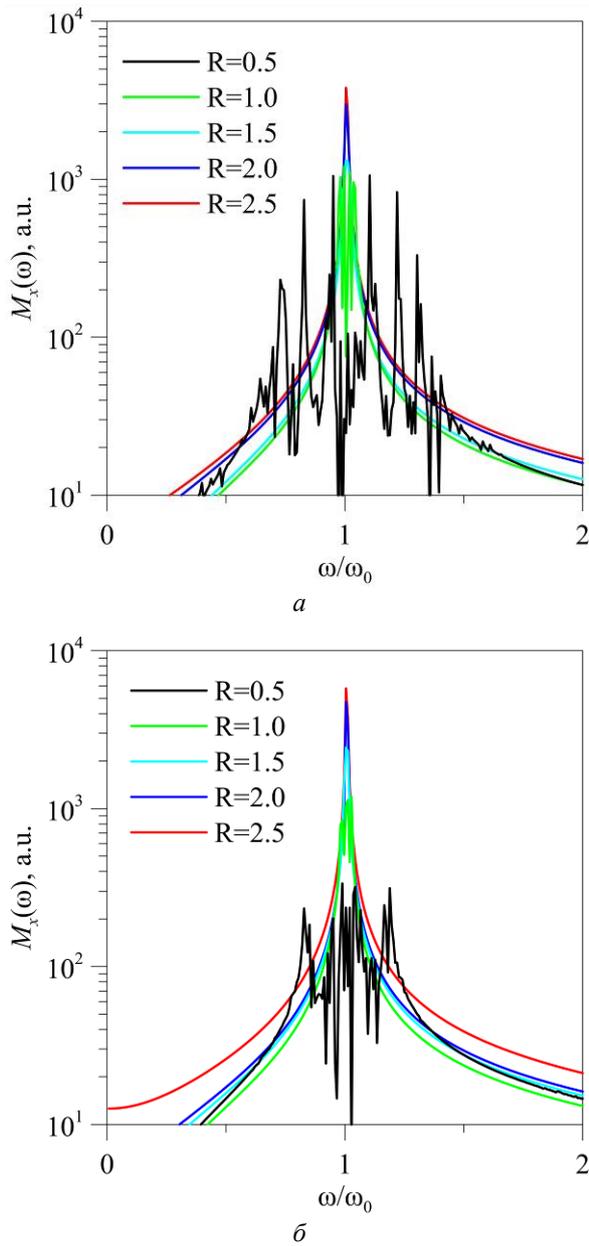
Приведённые в табл. 2 зависимости с высокой точностью (коэффициент достоверности не менее 0.999) аппроксимируются методом наименьших квадратов следующими формулами:

$$t_{XY} \approx 78.7R^{2.83}, \quad t_{XZ} \approx 139R^{2.94}, \quad (11)$$

что позволяет утверждать о кубической зависимости времени релаксации от радиуса кольцевого кластера, определяемой, очевидно, зависимостью интенсивности дипольного взаимодействия от межчастичного расстояния.



**Рис. 4.** Намагниченность кольцевого спинового кластера при различном числе частиц: а – 6 частиц,  $R = 0.76$ ; б – 8,  $R = 1.00$ ; в – 10,  $R = 1.23$ . Радиусы колец подобраны так, чтобы минимальное расстояние между частицами во всех случаях было одинаковым (в данном случае  $d_1 = 0.76$ ); параметр дипольного взаимодействия  $\gamma = 10^{-2}$ , обменного –  $J = 0$



**Рис. 5.** Спектры поперечной намагниченности при различных радиусах колец и их ориентации в плоскости: *а* – XY; *б* – XZ; параметр дипольного взаимодействия  $\gamma = 10^{-2}$ , обменного –  $J = 0$

Существенно, что качественные изменения в начальных этапах эволюции намагниченности, а также изменения времени релаксации при увеличении размерности кластера (рис. 4) не наблюдаются, тогда как длительность расчёта возрастает экспоненциально (см. табл. 1).

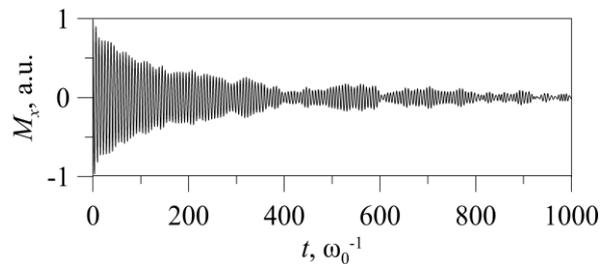
Таким образом, системы из 6, 8 и 10 частиц можно рассматривать как оптимальные для реализации поставленной задачи по моделированию сигнала от сферических спиновых кластеров, исходя из вычислительных затрат, поскольку для реализации модели сферического кластера необходимо просуммировать большое количество

отдельных сигналов. Увеличение числа спинов в составе кластера приводит к выраженному ослаблению сигнала намагниченности на больших временах, что точнее передаёт наблюдаемую в эксперименте картину даже без учёта в модели термодинамических эффектов.

На рис. 5 показаны спектры ССИ, вычисленные по  $2^{12} = 4096$  точкам с использованием стандартного алгоритма быстрого преобразования Фурье. Картина полностью соответствует динамике дипольной системы с различной интенсивностью взаимодействия. Ширина главной спектральной линии пропорциональна  $R^3$ .

В спектрах не наблюдаются пики вблизи частот 0 и  $2\omega_0$ , формируемые несекулярными слагаемыми. Это позволяет утверждать о возможности пренебречь ими при моделировании кольцевой структуры, по крайней мере, при выбранных ориентациях кольцевых спиновых структур относительно магнитного поля.

### 3.3. Отклик сферического кластера



**Рис. 6.** Суммарная намагниченность модели сферической оболочки – суперпозиция сигналов кольцевых спиновых кластеров радиусами от 0.50 до 2.0; параметр дипольного взаимодействия  $\gamma = 10^{-2}$ , обменного –  $J = 0$

Моделирование эволюции поперечной намагниченности для сферической структуры (см. рис. 2), отклик которой рассматривается как суперпозиция сигналов отдельных кольцевых кластеров, показывает, что в таком приближении в сигнале доминирует реакция кольца наибольшего радиуса (рис. 6). В показанном примере осреднены сигналы колец радиусами 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 и 2.5 с 8 спинами. Для моделирования сферы принято, что имеются по два кольца каждого радиуса, расположенные параллельно экваториальной плоскости (ориентация XY), и по четыре кольца, расположенные в вертикальных плоскостях XZ, YZ (поворот на  $90^\circ$  относительно поля, совпадающего с осью Z, не приводит к изменению картины отклика такого кольца). Таким образом, сигнал, показанный на рис. 6, моделирует отклик системы из 240 спинов.

При этом релаксация намагниченности замедляется относительно отдельных колец; спад происходит по экспоненциальному закону с характерным временем порядка  $10^2 \omega_0^{-1}$  при  $R_{max} = 2$ ; относительная ширина спектральной линии соот-

ветствует интенсивности дипольного взаимодействия  $10^{-2}$ . Таким образом, параметры спада сигнала и спектра намагниченности определяются характерной средней величиной взаимодействия в системе. Приблизённо время релаксации может быть оценено через средний радиус колец:

$$t \sim \frac{\langle R \rangle^3}{\gamma}. \quad (12)$$

Средняя намагниченность на больших временах стремится к нулю, поскольку сигналы отдельных колец компенсируют друг друга, несмотря на то, что могут иметь значительную амплитуду.

### 3.4. Расчёт моментов для кольцевой структуры

Относительная простота геометрии кольцевой структуры позволяет произвести прямое вычисление второго и четвёртого моментов спектра сигнала намагниченности по приведённым в литературе формулам [11]. Второй момент даётся формулой Ван Флека:

$$M_2 = \frac{S(S+1)}{3NR^6} \sum_{j \neq k} \left( \frac{3}{2d_{jk}^3} \right)^2, \quad (13)$$

а для четвёртого момента применимо следующее выражение:

$$M_4 = \left( \frac{S(S+1)}{3R^6} \right)^2 \left[ 3 \left( \frac{1}{N} \sum_{j \neq k} \left( \frac{3}{2d_{jk}^3} \right)^2 \right)^2 - \frac{1}{3N} \sum_{j \neq k \neq l} \left( \frac{3}{2d_{jk}^3} \right)^2 \left( \frac{3}{2d_{jl}^3} - \frac{3}{2d_{kl}^3} \right)^2 - \frac{1}{5N} \left( 8 + \frac{3}{2S(S+1)} \right) \sum_{j \neq k} \left( \frac{3}{2d_{jk}^3} \right)^4 \right]. \quad (14)$$

Приведённые формулы для моментов соответствуют кольцу, лежащему в плоскости XY. Для кольца, состоящего из 8 спинов, прямое вычисление даёт следующие значения:

$$M_2 \approx \frac{5.77}{R^6}, \quad M_4 \approx \frac{65.5}{R^{12}}. \quad (15)$$

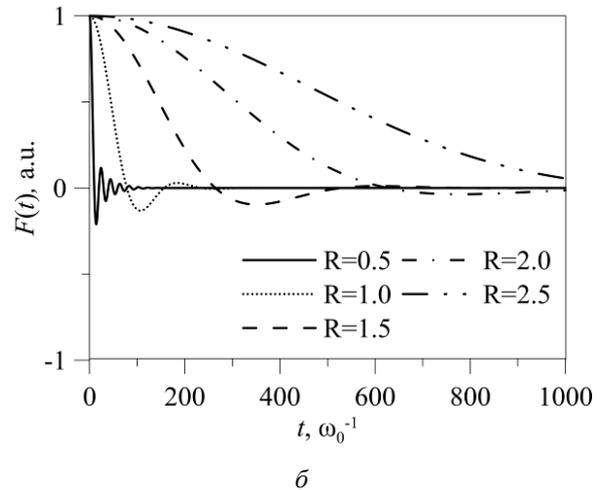
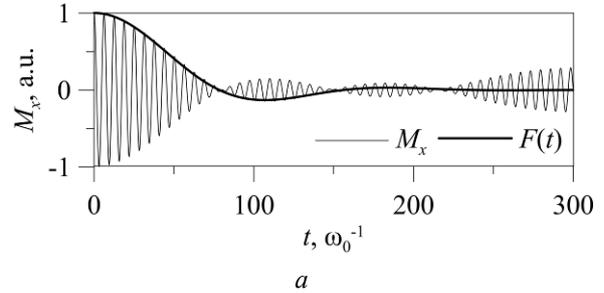
Отношение моментов составляет 1.97, что свидетельствует о существенном отклонении формы спектра от гауссовой кривой.

Полученные значения моментов позволяют также вычислить параметры функции Абрагама:

$$F(t) = \exp\left(-\frac{a^2 t^2}{2}\right) \frac{\sin bt}{bt}, \quad (16)$$

для кольца с  $R = 1$ :

$$a \approx 0.646\gamma, \quad b \approx 4.01\gamma.$$



**Рис. 7.** Расчёт функции Абрагама для кольца из 8 спинов в плоскости XY: а – сопоставление с сигналом поперечной намагниченности при  $R = 1$ ; б – пробные функции, рассчитанные для различных радиусов кольцевой структуры

**Табл. 3.** Рассчитанные по функции огибающей значения времени релаксации намагниченности для кластера из 8 частиц в плоскости XY при различных радиусах (см. также табл. 2)

$R$	$t_{xy}$
0.5	9.70
1.0	78.4
1.5	264
2.0	627
2.5	$1.22 \cdot 10^3$

Подстановка полученных параметров в (16) даёт отличное согласие функции  $F(t)$  с сигналом намагниченности при  $R = 1$  (рис. 7). Для описания зависимости от радиуса функция (16) модифицирована следующим образом:

$$F(t, R) = \exp\left(-\frac{a^2 t^2}{2R^3}\right) \frac{\sin(bt/R^3)}{(bt/R^3)}. \quad (17)$$

Данная зависимость найдена эмпирически подбором показателя степени радиуса для параметра  $a$  и обеспечивает точность оценки времени релаксации в пределах 10–15% для радиусов кольца от 0.5 до 2.5 (см. табл. 2, 3). Ожидаемая из структуры ди-

полного взаимодействия зависимость  $R^6$  в знаменателе показателя экспоненты не даёт удовлетворительного согласования.

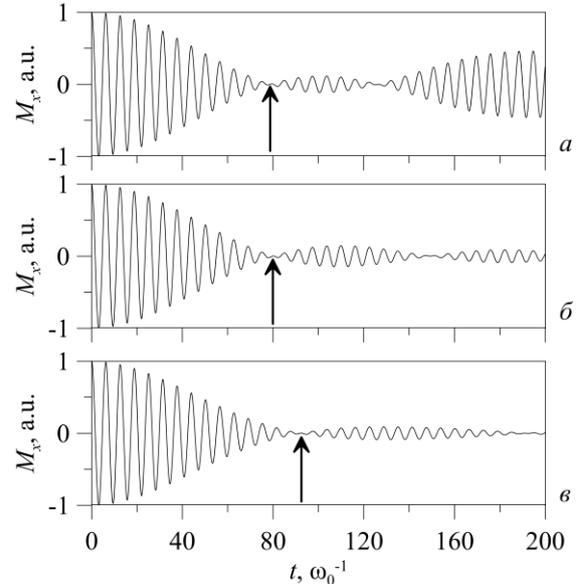
### 3.5. Вклад обменного взаимодействия

В дополнение к анализу свойств системы, связанной только дипольным взаимодействием, для изучения возможностей алгоритма выполнена серия расчётов для кольцевых кластеров, в которых работает также и обменное взаимодействие (см. (1)). Необходимость его учёта, в рамках рассматриваемой прикладной задачи о свойствах сферических трёхмерных структур, обусловлена тем, что между магнитными ионами, осаждёнными на углеродной подложке, реализуется аналог РККИ-взаимодействия [14, 15]. Несмотря на его знакопеременный характер, убывание энергии взаимодействия с расстоянием происходит весьма быстро и поэтому достаточно учитывать его только между ближайшими ионами. Экспоненциальная зависимость, заданная в (1), вполне отвечает этому приближению. Задавались безразмерные значения обменной энергии  $J = \pm 10^{-2}$ .

В программной реализации для экономии вычислительных ресурсов учёт обменной энергии реализован посредством объединения её вклада со скалярным произведением спиновых операторов в дипольной части (1):

$$\begin{aligned} & \frac{1}{4} \sum_{j \neq k} \left[ \frac{\gamma}{r_{jk}^3} \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{S}_k - \dots \right] \rightarrow \\ & \rightarrow \frac{1}{4} \sum_{j \neq k} \left[ \left( \frac{\gamma}{r_{jk}^3} - J \exp(-r_{jk}) \right) \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{S}_k - \dots \right]. \end{aligned} \quad (18)$$

На рис. 8 показаны сигналы поперечной намагниченности для кольца радиусом  $R = 1$ , содержащего 8 частиц, при нулевой, положительной и отрицательной обменной энергии. Видно, что её присутствие приводит к изменению времени релаксации в зависимости от знака взаимодействия. Из структуры (18) непосредственно видно, что положительное обменное взаимодействие компенсирует вклад изотропной части дипольной энергии, тогда как отрицательное, напротив, будет усиливать это слагаемое в гамильтониане. Соответственно, при положительном взаимодействии следует ожидать замедления релаксации, поскольку в системе присутствует дополнительный упорядочивающий фактор, тогда как отрицательное обменное взаимодействие приводит к усилению разупорядочения и ускорению релаксации. Описанный эффект виден в рассчитанных сигналах (рис. 8), однако изменение времени релаксации при равенстве обменной и дипольной энергии оказывается незначительным, не превосходя 10% от значений в табл. 2, 3.



**Рис. 8.** Влияние обменного взаимодействия на сигналы намагниченности:  $a - J = -10^{-2}$ ;  $b - J = 0$ ;  $v - J = +10^{-2}$ ;  $\gamma = 10^{-2}$  для всех случаев;  $R = 1$ , кольцо из 8 частиц; стрелками отмечены приблизительные положения нулей амплитуды намагниченности

## 4. Заключение

В работе представлены результаты исследования динамики намагниченности низкоразмерных систем спинов, связанных дипольным и обменным взаимодействием и объединённых в кольцевые кластеры различного радиуса. Выполнена серия расчётов сигнала спада свободной индукции и его спектров. Проведён также теоретический расчёт второго и четвёртого моментов спектра и пробных функций огибающей сигнала намагниченности для колец, плоскость которых ортогональна постоянному внешнему полю. Показано, что характерное время магнитной релаксации системы пропорционально кубу радиуса кольца в полном соответствии со структурой дипольного взаимодействия. На основе полученных сигналов для отдельных колец различного радиуса и ориентации построена также модельная картина отклика сферического спинового кластера, составленного из набора невзаимодействующих колец.

Численное моделирование эволюции намагниченности выполнено с применением квантовомеханического подхода, основанного на построении полной матрицы оператора Гамильтона и его последующей диагонализации с воспроизведением полной волновой функции. Продемонстрирована возможность использования компромиссных расчётов на основе описания систем малой размерности, доступных для анализа на обычных рабочих станциях с ограниченным объёмом вычислительных ресурсов.

Авторы благодарят д-ра А. Клоца (Andrey Klots, University of Wisconsin – Madison) за предоставление тестовой версии программного кода для моделирования спиновой динамики, и проф. В. К. Хеннера за постоянное внимание к работе.

### Список литературы

1. Fine B. V. Long-time behavior of spin echo // *Physical Review Letters*. 2005. Vol. 94, 247601.
2. Kharebov P. V., Henner V. K., Yukalov V. I. Optimal conditions for magnetization reversal of nanocluster assemblies with random properties // *Journal of Applied Physics*. 2013. Vol. 113, 043902.
3. Henner V., Desvaux H., Belozerova T., Marion D., Kharebov P., Klots A. Collective effects due to dipolar fields as the origin of the extremely random behavior in hyperpolarized NMR maser: A theoretical and numerical study // *Journal of Chemical Physics*. 2013. Vol. 139, 144111.
4. Elsayed T. A., Fine B. V. Effectiveness of classical spin simulation for describing NMR relaxation of quantum spins // *Physical Review Letters*. 2015. Vol. 91, 094424.
5. Tsiberkin K. B., Belozerova T. S., Henner V. K. Simulation of free induction decay at low-temperature with spin waves and classical spins // *European Physical Journal B*. 2019. Vol. 92, 140.
6. Lundin A. A., Zobov V. E. Simulation of the nuclear magnetic system of a crystal by the system of classical magnetic moments // *Journal of Magnetic Resonance*. 1977. Vol. 26. N. 2. P. 229–235.
7. Dzheparov F. S. Interplay of classical and quantum spin dynamics // *Magnetic Resonance in Solids*. 2012. Vol. 14 (2), 12201.
8. Henner V. K., Klots A., Belozerova T. Simulation of Pake doublet with classical spins and correspondence between the quantum and classical approaches // *European Physical Journal B*. 2016. Vol. 89, 264.
9. Хеннер Е. К., Шапошников И. Г. Об одном численном методе статистической теории магнитного резонанса в твёрдых телах // *Радиоспектроскопия*. 1976. № 10. С. 74–81
10. Henner V. K., Klots A., Nepomnyashchy A. A., Belozerova T. S. The correspondence principle for spin systems: simulations of free induction decay with classical and quantum spins // *Applied Magnetic Resonance*. 2021. Vol. 52. P. 859–866.
11. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: Изд-во иностранной литературы. 1963. 551 с.
12. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М.: Мир, 1981. 448 с.
13. NumPy API Reference: `numpy.linalg.eigh`. (Электронный ресурс) URL: <https://numpy.org/doc/stable/reference/generated/numpy.linalg.eigh.html> (Дата обращения: 22.04.2022)

ble/reference/generated/numpy.linalg.eigh.html (Дата обращения: 22.04.2022)

14. Saremi S. RKKY in half-filled bipartite lattice: graphene as an example // *Physical Review B*. 2007. Vol. 76, 184430.
15. Rudenko A. N., Keil F. J., Katsnelson M. I., Lichtenstein A. I. Exchange interactions and frustrated magnetism in single-side hydrogenated and fluorinated graphene // *Physical Review B*. 2013. Vol. 88, 081405(R).

### References

1. Fine B. V. Long-time behavior of spin echo. *Physical Review Letters*, 2005, vol. 94, 247601.
2. Kharebov P. V., Henner V. K., Yukalov V. I. Optimal conditions for magnetization reversal of nanocluster assemblies with random properties. *Journal of Applied Physics*, 2013, vol. 113, 043902.
3. Henner V., Desvaux H., Belozerova T., Marion D., Kharebov P., Klots A. Collective effects due to dipolar fields as the origin of the extremely random behavior in hyperpolarized NMR maser: A theoretical and numerical study. *Journal of Chemical Physics*, 2013, vol. 139, 144111.
4. Elsayed T. A., Fine B. V. Effectiveness of classical spin simulation for describing NMR relaxation of quantum spins. *Physical Review Letters*, 2015, vol. 91, 094424.
5. Tsiberkin K. B., Belozerova T. S., Henner V. K. Simulation of free induction decay at low-temperature with spin waves and classical spins. *European Physical Journal B*, 2019, vol. 92, 140.
6. Lundin A. A., Zobov V. E. Simulation of the nuclear magnetic system of a crystal by the system of classical magnetic moments. *Journal of Magnetic Resonance*, 1977, vol. 26, no. 2, pp. 229–235.
7. Dzheparov F. S. Interplay of classical and quantum spin dynamics. *Magnetic Resonance in Solids*, 2012, vol. 14 (2), 12201.
8. Henner V. K., Klots A., Belozerova T. Simulation of Pake doublet with classical spins and correspondence between the quantum and classical approaches. *European Physical Journal B*, 2016, vol. 89, 264.
9. Henner E. K., Shaposhnikov I. G. On one numerical method of statistical theory of magnetic resonance in solids. *Radiospektroskopiia* [Radiospectroscopy], 1976, no. 10, pp. 74–81 (In Russian).
10. Henner V. K., Klots A., Nepomnyashchy A. A., Belozerova T. S. The correspondence principle for spin systems: simulations of free induction decay with classical and quantum spins. *Applied Magnetic Resonance*, 2021, vol. 52, pp. 859–866.

11. Abragam A. *The Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford, UK: Clarendon Press, 1961. 599 p.
12. Slichter P. D. *Principles of Magnetic Resonance*. New York: Springer, 1990. 658 p.
13. NumPy API Reference: `numpy.linalg.eigh`. (Electronic Resource) URL: <https://numpy.org/doc/stable/reference/generated/numpy.linalg.eigh.html> (Access date: 22 April 2022)
14. Saremi S. RKKY in half-filled bipartite lattice: graphene as an example. *Physical Review B*, 2007, vol. 76, 184430.
15. Rudenko A. N., Keil F. J., Katsnelson M. I., Lichtenstein A. I. Exchange interactions and frustrated magnetism in single-side hydrogenated and fluorinated graphene. *Physical Review B*, 2013, vol. 88, 081405(R).

**Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:**

Ковычева Е. И., Циберкин К. Б. Магнитный резонанс кольцевых спиновых кластеров // Вестник Пермского университета. Физика. 2022. № 2. С. 26–35. doi: 10.17072/1994-3598-2022-2-26-35

**Please cite this article in English as:**

Kovycheva E. I., Tsiberkin K. B. Magnetic resonance of ring spin clusters. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2022, no. 2, pp. 26–35. doi: 10.17072/1994-3598-2022-2-26-35

**Сведения об авторах**

1. *Екатерина Игоревна Ковычева*, студентка бакалавриата физического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, д. 15, Пермь, 614990.
2. *Кирилл Борисович Циберкин*, канд. физ.-мат. наук, доцент, доцент кафедры теоретической физики, Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, д. 15, Пермь, 614990.

**Author information**

1. *Ekaterina I. Kovycheva*, Bachelor's Student, Faculty of Physics, Perm State University; 15, Bukireva st., Perm, 614990, Russia
2. *Kirill B. Tsiberkin*, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Department of Theoretical Physics, Perm State University; 15, Bukireva st., Perm, 614990, Russia