

КВАНТОВАЯ ПАМЯТЬ НА ДИМЕРАХ ^{13}C - ^{13}C В АЛМАЗЕ С NV-ЦЕНТРАМИ: МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

А. П. Низовцев^{1,2*}, А. Л. Пушкарчук^{2,3}, С. А. Кутень⁴, D. Lyakhov⁵,
D. L. Michels⁵, А. С. Гусев², Н. И. Каргин², С. Я. Килин¹

УДК 530.145:546.26-162

¹ Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь; e-mail: apniz@dragon.bas-net.by

² Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, Россия

³ Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

⁴ Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

⁵ King Abdullah University of Science and Technology (KAUST), Thuwal, Saudi Arabia

(Поступила 15 июня 2023)

Индивидуальные электронно-ядерные спиновые системы в твердых телах являются перспективными платформами для реализации квантовых технологий второго поколения. Среди них признанным лидером является отрицательно заряженный центр окраски азот—вакансия (NV-центр) в алмазе, сверхтонко взаимодействующий с ядерными спинами изотопического углерода-13 (^{13}C), которые вследствие слабого взаимодействия с окружением широко используются в качестве квантовой памяти в разрабатываемых квантовых технологиях. В последнее время для этой цели были предложены и стали активно изучаться димеры ^{13}C - ^{13}C в алмазе с NV-центрами, которые в синглетном состоянии имеют чрезвычайно большие времена когерентности (минуты при комнатной температуре). Найдены собственные состояния спин-гамильтониана системы NV- ^{13}C - ^{13}C , на основе которых рассчитаны вероятности ЭПР-переходов между ядерно-спиновыми подуровнями состояний NV-центра с проекциями электронного спина $m_S = 0$ и -1 . Полученные выражения создают базу для выбора оптимальных параметров импульсов, переводящих конкретный димер в синглетное состояние. Для выбранных пространственных положений спинов ^{13}C в системе NV- ^{13}C - ^{13}C с использованием априорных данных о внутренних спин-спиновых взаимодействиях, полученных нами ранее методами квантовой химии, предсказаны оптимальные параметры микроволновых и радиочастотных импульсов для перевода димера ^{13}C - ^{13}C в синглетное состояние.

Ключевые слова: алмаз, NV-центр, димер ^{13}C - ^{13}C , квантовая память, моделирование методом функционала плотности.

Individual electron-nuclear spin systems in solids are promising platforms for the implementation of second-generation quantum technologies. The recognized leader among such systems is the negatively charged nitrogen-vacancy (NV-center) color center in diamond hyperfine coupled to nuclear spins of isotopic carbon-13 (^{13}C) which due to their weak interaction with environment are widely used as a quantum memory in emerging quantum technologies. Recently, for this purpose, pairs ^{13}C - ^{13}C of nuclei (dimers) in diamond with NV centers have been proposed and actively studied, since, being transferred to the singlet state, they have extremely long coherence times (minutes at room temperature). Here, the eigenvalues (energies) and eigenstates of the spin Hamiltonian of the NV- ^{13}C - ^{13}C system are found and used to calculate the

QUANTUM MEMORY ON ^{13}C - ^{13}C DIMERS IN DIAMOND WITH NV CENTERS: SIMULATION BY QUANTUM CHEMISTRY METHODS

A. P. Nizovtsev^{1,2*}, A. L. Pushkarchuk^{2,3}, S. A. Kuten⁴, D. Lyakhov⁵, D. L. Michels⁵, A. S. Gusev², N. I. Kargin², S. Ya. Kilin¹ (¹ B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: apniz@dragon.bas-net.by; ² National Research Nuclear University MEPhI, Moscow, Russia; ³ Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; ⁴ Institute of Nuclear Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus; ⁵ King Abdullah University of Science and Technology (KAUST), Thuwal, Saudi Arabia)

probabilities of EPR transitions between nuclear-spin sublevels of states of the NV center with electron spin projections $m_S = 0$ and $m_S = -1$. The expressions obtained form the basis for choosing the optimal parameters of microwave and radiofrequency pulses that transform a particular dimer into the singlet state. We are also presenting the example of such prediction for some specific NV- ^{13}C - ^{13}C spin system using the data on spatial positions of the ^{13}C spins and on internal spin-spin interactions obtained earlier by quantum chemistry methods.

Keywords: diamond, NV center, ^{13}C - ^{13}C dimer, quantum memory, density functional theory simulation.

Введение. В последние годы наблюдается быстрый прогресс в развитии технологии квантовой магнитометрии, в которой в качестве датчиков магнитного поля используются центры окраски азот-вакансия (NV-центры) в алмазе (см., например, [1, 2]). Использование одиночных NV-центров позволяет реализовать магнитометры, которые обеспечивают пространственное разрешение нанометрового масштаба и исключительную чувствительность, что позволяет обнаруживать, визуализировать и когерентно манипулировать одиночными ядерными спинами изотопического углерода ^{13}C [3—12], имеющимися в природном алмазе в количестве $\sim 1.1\%$. Благодаря большому времени когерентности, обусловленному слабым взаимодействием ядерных спинов ^{13}C с окружением, они широко применяются в современных квантовых технологиях в качестве квантовых регистров и квантовой памяти, а также для квантовой коррекции ошибок, квантовой метрологии и т. д. [13]. В [10] экспериментально продемонстрирована реализация квантового регистра NV- $n^{13}\text{C}$, содержащего 27 ядерных спинов ^{13}C с индивидуальной инициализацией, возможностью когерентного манипулирования и измерения состояний каждого из входящих в регистр спинов. Кроме того, магнитометр на основе NV позволяет различать одиночные ядерные спины молекул, расположенных на поверхности алмаза [14], что открывает новую чрезвычайно перспективную область применения односпинового ядерного магнитного резонанса (ЯМР) для изучения важных вопросов, начиная с определения молекулярной структуры неорганических и биологических соединений и заканчивая медицинской визуализацией в терапевтических целях.

Помимо одиночных ядерных спинов ^{13}C в качестве квантовой памяти предложено [15] использовать димеры ^{13}C - ^{13}C в алмазе, поскольку в синглетном состоянии такие спиновые системы имеют очень большое время когерентности [16, 17]. Одиночные димеры наблюдались ранее в алмазе с NV-центрами [18—20]. Недавно они были изучены в работах [21—24], где одиночный NV-центр использован не только для обнаружения и характеристики нескольких различных димеров ^{13}C - ^{13}C в специфическом спиновом окружении изучаемого NV-центра, но и для инициализации, контроля и считывания состояния этих димеров [21, 23]. В частности, в [23] показано, что время неоднородной дефазировки для исследуемых димеров ^{13}C - ^{13}C составляло ~ 1 мин при комнатной температуре, что является абсолютным рекордом для индивидуально контролируемых кубитов.

В работах [18—24] экспериментальные результаты интерпретированы на основе теоретического анализа квантовых систем NV- ^{13}C - ^{13}C с учетом зеемановского взаимодействия входящих в них спинов с внешним магнитным полем, сверхтонкого взаимодействия (СТВ) электронного спина NV-центра с ядерными спинами ^{13}C , образующими димер, и прямого диполь-дипольного взаимодействия ядерных спинов ^{13}C , зависящего от расстояния между ними и ориентации димера относительно внешнего магнитного поля. Вместе с тем в молекулах или твердых телах имеется дополнительное не прямое взаимодействие ядерных спинов (J -coupling [25—27]) в результате их СТВ с электронами химических связей, соединяющих изучаемые ядра. Эти взаимодействия несут в себе важную структурную информацию, обычно извлекаемую с помощью спектроскопии ЯМР. Как правило, для полного описания непрямого спин-спинового взаимодействия требуется знание тензора второго ранга $^n J_{KL}$ ($K, L = X, Y, Z$) [28], где n — порядок связи. Однако в большинстве обычных ЯМР-экспериментов измеряются только изотропные скалярные константы $^n J_{\text{iso}} = \text{Sp}^n J_{KL}/3$, поскольку анизотропные части J -тензора усредняются до нуля за счет быстрого молекулярного движения в жидкостном ЯМР или быстрого вращения под магическим углом в твердотельных экспериментах [29—31]. В случае кристаллических твердых тел, каковым является алмаз, составляющие их атомы расположены в определенном порядке, так что многие важные проявляющиеся в ЯМР взаимодействия зависят от ориентации, вследствие чего информация об анизотропных составляющих тензоров непрямого взаимодействия ядерных спинов становится существенной [28, 31]. Благодаря развитию новых высокочувствительных методов спектроскопии ЯМР на основе NV-центров [32—34], использованных в [21—24], возможно наблюдение и изучение эффектов, связанных с непрямым взаимодействием ядерных спи-

нов в изучаемых димерах. Однако априорная информация о полных тензорах $^n J_{KL}$, описывающих не прямое взаимодействие ядерных спинов ^{13}C в димерах ^{13}C - ^{13}C в алмазе, отсутствовала. Недавно они были рассчитаны [35] посредством моделирования методами квантовой химии кластеров алмаза, содержащих NV-центры. Благодаря этому стал возможен их учет для описания экспериментальных данных [21—24].

В настоящей работе построен и проанализирован спин-гамильтониан многоспиновой системы NV- ^{13}C - ^{13}C , впервые учитывающий, наряду с СТВ NV-центра с ядерными спинами ^{13}C димера и прямым диполь-дипольным взаимодействием этих ядерных спинов, их не прямое взаимодействие, а также влияние на эти спины внешнего магнитного поля. Наличие информации о взаимном расположении ядерных спинов димера и NV-центра, а также рассчитанных квантово-химическими методами матрицах СТВ электронного спина NV-центра с каждым из ядерных спинов ^{13}C димера и матрицах непрямого взаимодействия этих ядерных спинов, позволяет численно диагонализировать спин-гамильтониан и найти энергетические уровни и спиновые собственные функции рассматриваемой системы, которые можно использовать для описания экспериментов на таких системах или для предсказания результатов экспериментов. Приведен пример такого прогнозного моделирования конкретной системы NV- ^{13}C - ^{13}C .

Спин-гамильтониан системы NV- ^{13}C - ^{13}C . Спиновая система NV- ^{13}C - ^{13}C , состоящая из электронного спина $S = 1$ NV-центра и взаимодействующих с ним двух ядерных спинов $I^{(n)} = I^{(m)} = 1/2$ атомов ^{13}C , расположенных вблизи NV-центра в узлах n и m решетки алмаза, описывается спин-гамильтонианом

$$H = D \left[S_z^2 - S^2/3 \right] + \mathbf{S} (A^{(n)} \mathbf{I}^{(n)} + A^{(m)} \mathbf{I}^{(m)}) + \gamma_e \mathbf{S} \mathbf{B} - \gamma_c \mathbf{I}^{(n)} \mathbf{B} - \gamma_c \mathbf{I}^{(m)} \mathbf{B} + H_{\text{dip}}^{(nm)} + H_{\text{indirect}}^{(nm)}. \quad (1)$$

Первый член в (1) учитывает расщепление в нулевом магнитном поле основного триплетного состояния на подуровни с проекциями $m_S = 0$ и $m_S = \pm 1$ электронного спина $S = 1$ NV-центра вследствие диполь-дипольного взаимодействия двух неспаренных электронов ($D = 2870$ МГц [36]), \mathbf{S} — оператор электронного спина NV-центра, $S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = S(S + 1)$ со стандартными декартовыми компонентами S_x, S_y, S_z в представлении циклического базиса [37]). Второй член описывает СТВ электронного спина NV-центра с ядерными спинами $I^{(n)}$ и $I^{(m)}$ атомов ^{13}C димера ($\mathbf{I}^{(n,m)}$ — операторы ядерного спина $^{13}\text{C} = 1/2$ с декартовыми компонентами I_K ($K = X, Y, Z$) [37], $A^{(n)}$ и $A^{(m)}$ — тензора СТВ, зависящие от расположения ядерных спинов $^{13}\text{C}_n$ и $^{13}\text{C}_m$ относительно NV-центра). Следующие три члена описывают зеемановское взаимодействие электронного спина NV-центра и двух ядерных спинов атомов ^{13}C с внешним магнитным полем ($\gamma_e = 2.803$ МГц/Гс и $\gamma_c = 1.071$ кГц/Гс — гиромагнитные отношения для электронного спина NV-центра и ядерных спинов атомов ^{13}C). Последние два члена в гамильтониане (1) учитывают взаимодействие входящих в димер ядерных спинов $^{13}\text{C}_n$ и $^{13}\text{C}_m$ между собой. Первый из них описывает прямое диполь-дипольное взаимодействие магнитных моментов ядерных спинов $I^{(n)}$ и $I^{(m)}$:

$$\begin{aligned} H_{\text{dip}}^{(nm)} &= \mathbf{I}^{(n)} D_{nm} \mathbf{I}^{(m)} = \frac{\mu_0 \gamma_c^2 \hbar}{4\pi r_{nm}^3} \left[\mathbf{I}^{(n)} \mathbf{I}^{(m)} - 3 \left(\mathbf{I}^{(n)} \cdot \mathbf{r}_{nm} \right) \left(\mathbf{I}^{(m)} \cdot \mathbf{r}_{nm} \right) / r_{nm}^2 \right] = \\ &= \mathbf{I}^{(n)} b_{\text{dip}}^{(nm)} \begin{pmatrix} r_{nm}^2 - 3x_{nm}^2 & -3x_{nm}y_{nm} & -3x_{nm}z_{nm} \\ -3x_{nm}y_{nm} & r_{nm}^2 - 3y_{nm}^2 & -3y_{nm}z_{nm} \\ -3x_{nm}z_{nm} & -3y_{nm}z_{nm} & r_{nm}^2 - 3z_{nm}^2 \end{pmatrix} / r_{nm}^2 \mathbf{I}^{(m)}, \quad (2) \\ b_{\text{dip}}^{(nm)} &= (\mu_0 / 4\pi) \gamma_c^2 \hbar r_{nm}^{-3}, \end{aligned}$$

где $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ кг · м · с⁻² · А⁻² — магнитная восприимчивость вакуума; $\mathbf{r}_{nm} = \mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m$ — вектор, направленный от атома C_n к атому C_m , с координатами x_{nm}, y_{nm}, z_{nm} (r_{nm} — длина вектора \mathbf{r}_{nm}); $\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_m$ — радиус-векторы, определяющие положение ядерных спинов димера. Второй член описывает не прямое взаимодействие ядерных спинов атомов $^{13}\text{C}_n$ и $^{13}\text{C}_m$:

$$H_{\text{indirect}}^{(nm)} = \mathbf{I}^{(n)} \cdot \mathbf{J}^{(nm)} \cdot \mathbf{I}^{(m)}. \quad (3)$$

где $\mathbf{J}^{(nm)}$ — тензор непрямого взаимодействия. Обычно не прямое взаимодействие ядерных спинов в алмазе с NV-центрами не учитывается вследствие его слабости по сравнению с описанным выше прямым диполь-дипольным взаимодействием, что не всегда оправданно. Отметим, что для простоты

в гамильтониане (1) не учитывается наличие ядерного спина и квадрупольного момента у ядра атома азота ^{14}N , входящего в состав NV -центра.

Размерность гамильтониана (1) трехспиновой системы $NV\text{-}^{13}\text{C}_n\text{-}^{13}\text{C}_m$ равна 12. Соответственно, его диагонализация дает 12 энергий E_α и 12 коэффициентов $c_\alpha^{m_S, m_I^{[n]}, m_I^{[m]}}$ в соответствующих спин-волновых функциях $|\Psi_\alpha\rangle$ при их представлении в виде разложения

$$|\Psi_\alpha\rangle = \sum_{m_S=-S}^S \sum_{m_I^{[n]}=-I^{(n)}}^{I^{(n)}} \sum_{m_I^{[m]}=-I^{(m)}}^{I^{(m)}} c_\alpha^{m_S, m_I^{[n]}, m_I^{[m]}} |m_S, m_I^{[n]}, m_I^{[m]}\rangle \quad (4)$$

по базису, образованному спиновыми состояниями $|m_S, m_I^{[n]}, m_I^{[m]}\rangle$, соответствующими определенным магнитным квантовым числам m_S и $m_I^{[n]}, m_I^{[m]}$ проекций электронных и ядерных спинов на ось Z . Зная собственные энергии и собственные состояния гамильтониана (1), можно рассчитать частоты $\omega_{\alpha\beta}$ и матричные элементы $\mu_{\alpha\beta}^{(\text{el})}$ и $\mu_{\alpha\beta}^{(\text{nucl})}$ возможных ЭПР- и ЯМР-переходов в системе $NV\text{-}^{13}\text{C}_n\text{-}^{13}\text{C}_m$

и смоделировать спектры ЭПР и ЯМР в системе, заменяя дельта-образные линии $|\mu_{\alpha\beta}|^2 \delta(\omega - \omega_{\alpha\beta})$ лоренцианами $|\mu_{\alpha\beta}|^2 \Gamma / \pi / [(\omega - \omega_{\alpha\beta})^2 + \Gamma^2]$ равной площади и используя полуширины лоренцианов Γ в качестве подгоночного параметра. В соответствии с правилами отбора ЯМР-переходы происходят с изменением проекции одного из магнитных квантовых чисел $m_I^{[n]}, m_I^{[m]}$ на ± 1 при неизменном квантовом числе m_S , тогда как при ЭПР-переходах m_S изменяется на ± 1 , а проекции $m_I^{[n]}, m_I^{[m]}$ не изменяются. Поскольку вероятность ЯМР-переходов пропорциональна квадрату матричного элемента $|\mu_{\alpha\beta}^{(\text{nucl})}|^2$ ядерного магнитного момента, а ЭПР-переходов — квадрату матричного элемента электронного магнитного момента $|\mu_{\alpha\beta}^{(\text{el})}|^2$, который на ~ 3 порядка больше ядерного момента, вероятности ЯМР-переходов оказываются на 5—6 порядков слабее, чем ЭПР-переходов, что обуславливает необходимость использования для их реализации радиочастотных (РЧ) полей большой интенсивности.

Секулярное приближение. Во многих практически важных задачах (за исключением ситуации, когда на систему $NV\text{-}^{13}\text{C}_n\text{-}^{13}\text{C}_m$ воздействует магнитное поле $B \sim 1024$ Гс, при котором имеет место квазипересечение подуровней состояния с проекцией $m_S = 0$ электронного спина NV -центра с подуровнями состояния $m_S = -1$) вследствие большой величины D по сравнению с остальными параметрами хорошую аппроксимацию собственных значений (энергий), собственных функций, а также тензора (2) диполь-дипольного взаимодействия обеспечивает секулярное приближение, при котором во втором члене гамильтониана пренебрегают членами с S_X и S_Y , а в $H_{\text{dip}}^{(nm)}$ оставляют два слагаемых [27]:

$$H_{\text{dip}}^{[nm]} \approx b_{\text{dip}}^{[nm]} \left[I_Z^{(n)} I_Z^{(m)} - (I_+^{(n)} I_-^{(m)} + I_-^{(n)} I_+^{(m)}) / 4 \right] (1 - 3 \cos^2 \theta_{nm}), \quad (5)$$

где θ_{nm} — угол в сферической системе координат между вектором \mathbf{r}_{nm} и магнитным полем \mathbf{B} , действующим на димер. Для создания синглетного состояния димера $^{13}\text{C}\text{-}^{13}\text{C}$ алмаза с NV -центрами желательно, чтобы внешнее магнитное поле было направлено по оси Z , параллельной оси симметрии NV -центра, поэтому в зеемановских членах гамильтониана (1) можно оставить только слагаемые с $B_Z = B$. Как следует из результатов компьютерного моделирования тензоров непрямого взаимодействия [35], матрицы $^1J_{KL}$ являются приблизительно диагональными для всех возможных пар ядерных соседних спинов. В секулярном приближении и с учетом указанных упрощений гамильтониан (1) имеет вид:

$$\begin{aligned} H = & D \left(S_Z^2 - S^2 / 3 \right) \otimes E_2 \otimes E_2 + A_{ZX}^{(n)} S_Z \otimes I_X^{(n)} \otimes E_2 + A_{ZY}^{(n)} S_Z \otimes I_Y^{(n)} \otimes E_2 + A_{ZZ}^{(n)} S_Z \otimes I_Z^{(n)} \otimes E_2 + \\ & + A_{ZX}^{(m)} S_Z \otimes E_2 \otimes I_X^{(m)} + A_{ZY}^{(m)} S_Z \otimes E_2 \otimes I_Y^{(m)} + A_{ZZ}^{(m)} S_Z \otimes E_2 \otimes I_Z^{(m)} + \\ & + b_{\text{dip}}^{(nm)} E_3 \otimes \left[I_Z^{(n)} \otimes I_Z^{(m)} - (I_+^{(n)} \otimes I_-^{(m)} + I_-^{(n)} \otimes I_+^{(m)}) / 4 \right] (1 - 3 \cos^2 \theta_{nm}) + \\ & + \gamma_e B S_Z \otimes E_2 \otimes E_2 - \gamma_e B E_3 \otimes I_Z^{(n)} \otimes E_2 - \gamma_e B E_3 \otimes E_2 \otimes I_Z^{(m)} + \\ & + J_{XX}^{(nm)} E_3 \otimes I_X^{(n)} \otimes I_X^{(m)} + J_{YY}^{(nm)} E_3 \otimes I_Y^{(n)} \otimes I_Y^{(m)} + J_{ZZ}^{(nm)} E_3 \otimes I_Z^{(n)} \otimes I_Z^{(m)}, \end{aligned} \quad (6)$$

где в явном виде показаны прямые произведения входящих в него спиновых матриц $S_Z, I_K^{(n,m)}$, а также введенных для согласования размерностей единичных матриц E_2 (2×2) и E_3 (3×3). Используя явные выражения для матриц спиновых операторов S и I , нетрудно показать, что матрица (6) гамильтониана является в данном приближении диагонально блочной:

$$H = \begin{pmatrix} H^+ & Z_4 & Z_4 \\ Z_4 & H^0 & Z_4 \\ Z_4 & Z_4 & H^- \end{pmatrix}, \quad (7)$$

где Z_4 — матрицы 4×4 , состоящие из нулевых элементов; H^+ , H^0 и H^- — матрицы 4×4 , учитывающие в рамках сделанных предположений указанные выше взаимодействия в системе NV- ^{13}C - ^{13}C . При этом СТВ, описываемые матрицами $A_{KL}^{(n)}$ и $A_{KL}^{(m)}$, фигурируют только в матрицах H^+ и H^- . Поскольку эти взаимодействия существенно превышают по величине прямое диполь-дипольное взаимодействие ядерных спинов и тем более их не прямое взаимодействие, то в этих матрицах можно сделать дальнейшее упрощение, состоящее в пренебрежении последними двумя взаимодействиями, оставляя их в матрице H^0 . Для нахождения в аналитическом виде собственных значений и собственных состояний матриц H^+ , H^0 и H^- использован пакет MATLAB.

Ядерно-спиновые состояния системы NV- ^{13}C - ^{13}C при проекции $m_S = 0$ электронного спина NV-центра. Рассмотрим матрицу H^0 , описывающую систему NV- $^{13}\text{C}_n$ - $^{13}\text{C}_m$ при условии, что электронный спин NV-центра в ней находится в состоянии с проекцией $m_S = 0$, в котором он не взаимодействует сверхтонко с ядерными спинами ^{13}C , входящими в состав димера NV- ^{13}C - ^{13}C , следовательно, в данной ситуации оба спина ^{13}C димера неразличимы (в ЯМР это случай одинаковых ядер). Отметим, что в рамках секулярного приближения в состоянии $m_S = 0$ СТВ отсутствует полностью, однако при использовании полного гамильтониана (1) такое взаимодействие имеет место во втором порядке теории возмущений, что приводит к некоторому изменению как энергий, так и спиновых состояний системы NV- ^{13}C - ^{13}C , которое следует учитывать в случаях, когда ядерные спины ^{13}C расположены достаточно близко к NV-центру. Собственные значения матрицы H^0 имеют вид ($\lambda_2^0 < \lambda_1^0 < \lambda_3^0 < \lambda_4^0$):

$$\begin{aligned} \lambda_1^0 &= -2D/3 - (J_{XX} + J_{YY} + J_{ZZ})/4, \\ \lambda_2^0 &= -2D/3 + (\xi + J_{ZZ})/4 - \sqrt{(\gamma^{(C)}B)^2 + (J_{XX} - J_{YY})^2}/16, \\ \lambda_3^0 &= -2D/3 + (\xi + J_{ZZ})/4 + \sqrt{(\gamma^{(C)}B)^2 + (J_{XX} - J_{YY})^2}/16, \\ \lambda_4^0 &= -2D/3 - \xi/2 + (J_{XX} + J_{YY} - J_{ZZ})/4, \end{aligned} \quad (8)$$

где $\xi = b_{\text{dip}}^{(nm)}(1 - 3\cos^2\theta_{nm})$. Соответствующие нормированные собственные функции $|\bar{\Psi}_i^0\rangle$ при выполнении типичного условия $\gamma_c B \gg |J_{XX} - J_{YY}|$:

$$|\bar{\Psi}_2^0\rangle \approx |0\uparrow\uparrow\rangle, \quad |\bar{\Psi}_4^0\rangle = (|0\uparrow\downarrow\rangle + |0\downarrow\uparrow\rangle)/\sqrt{2}, \quad |\bar{\Psi}_3^0\rangle \approx |0\downarrow\downarrow\rangle, \quad |\bar{\Psi}_1^0\rangle = (|0\uparrow\downarrow\rangle - |0\downarrow\uparrow\rangle)/\sqrt{2}, \quad (9)$$

где 0 — состояние NV-центра с проекцией $m_S = 0$, состояния $m_I = +1/2$ и $-1/2$ ядерных спинов ^{13}C обозначены \uparrow, \downarrow . Из (9) следует, что функции $|\bar{\Psi}_2^0\rangle$, $|\bar{\Psi}_3^0\rangle$, $|\bar{\Psi}_4^0\rangle$ описывают триплетное состояние двух ядерных спинов ^{13}C с суммарными проекциями $m_I = 1, 0, -1$, а функция $|\bar{\Psi}_1^0\rangle$ — их синглетное состояние, асимметричное относительно перестановки спинов. Наличие поперечного магнитного поля, перпендикулярного оси NV-центра, приводит к тому, что состояние $|\bar{\Psi}_1^0\rangle = (a_1|0\uparrow\downarrow\rangle - b_1|0\downarrow\uparrow\rangle)$ димера ^{13}C - ^{13}C под влиянием такого магнитного поля перестает быть асимметричным относительно перестановки ядерных спинов ^{13}C вследствие изменения коэффициентов a_1 и b_1 в линейной комбинации $|\bar{\Psi}_1^0\rangle$ так, что в ней эти коэффициенты перестают быть равными. Именно поэтому при формулировке гамильтониана (6) предположили, что магнитное поле направлено вдоль оси Z, параллельной оси NV-центра.

Поскольку ЯМР-переходы между триплетными и синглетными состояниями запрещены, то в системе NV- ^{13}C - ^{13}C между спиновыми подуровнями состояния $m_S = 0$ могут иметь место только два перехода $|\bar{\Psi}_3^0\rangle \leftrightarrow |\bar{\Psi}_4^0\rangle$ и $|\bar{\Psi}_4^0\rangle \leftrightarrow |\bar{\Psi}_2^0\rangle$ с частотами $\nu_1 \approx \gamma_c B + 3\xi/4 - (J_{XX} + J_{YY} - 2J_{ZZ})/4$ и $\nu_2 \approx \gamma_c B + 3\xi/4 + (J_{XX} + J_{YY} - 2J_{ZZ})/4$, разность которых, т. е. расстояние между двумя соответствующими линиями в спектре ЯМР, равна $\Delta_{12} = \nu_1 - \nu_2 = 3\xi/2 - (J_{XX} + J_{YY} - 2J_{ZZ})/2$. Эти две линии представляют собой известный дублет Пайка [38], который в данном случае является результатом переходов в индивиду-

альной трехспиновой квантовой системе $NV\text{-}^{13}\text{C}\text{-}^{13}\text{C}$. Поскольку для двух соседних ядерных спинов ^{13}C в алмазе, расстояние между которыми $\sim 1.545 \text{ \AA}$, параметры $b_{\text{dip}}^{(nm)} \sim 2 \text{ кГц}$, $J_{KK} \sim 20\text{—}40 \text{ Гц}$, то расстояние между этими двумя ЯМР-линиями определяется в основном диполь-дипольным взаимодействием спинов, которое зависит от ориентации димера $^{13}\text{C}\text{-}^{13}\text{C}$ относительно внешнего магнитного поля. В алмазе с одиночным NV -центром имеются две группы возможных ориентаций пар соседних ядерных спинов $^{13}\text{C}\text{-}^{13}\text{C}$ относительно оси NV -центра, которой в нашем случае параллелен вектор внешнего магнитного поля. Для одной из групп, для которой вектор $\mathbf{r}^{(nm)}$ почти параллелен оси NV -центра (в частности, она может совпадать с кристаллографическим направлением (111) в решетке алмаза), расщепление ЯМР-линий близко к максимальному $|\Delta_{12}| \approx 3b_{\text{dip}}^{(nm)} \approx 6 \text{ кГц}$. Для других пар соседних ядерных спинов $^{13}\text{C}\text{-}^{13}\text{C}$ в алмазе соединяющий их вектор $\mathbf{r}^{(nm)}$ составляет тетраэдрический угол $\sim 109.47^\circ$ с осью NV -центра и, соответственно, ЯМР-линии разнесены на примерно втрое меньшее расстояние $|\Delta_{12}| \approx b_{\text{dip}}^{(nm)} \approx 2 \text{ кГц}$. Отметим, что при экспериментальном исследовании конкретной спиновой системы $NV\text{-}^{13}\text{C}\text{-}^{13}\text{C}$ в алмазе такая разница ЯМР-спектров в состоянии $m_S = 0$ NV -центра используется для экспериментальной диагностики пространственного расположения димеров $^{13}\text{C}\text{-}^{13}\text{C}$ относительно NV -центра. В [19] впервые с помощью одиночного NV -центра экспериментально зарегистрирован и исследован расположенный достаточно далеко от NV -центра димер $^{13}\text{C}\text{-}^{13}\text{C}$, который идентифицирован как расположенный под тетраэдрическим углом 109.47° к оси NV -центра. Вклад непрямого взаимодействия ядерных спинов в частоту Δ_{12} гораздо меньше вклада их прямого спин-спинового взаимодействия.

Ядерно-спиновые состояния системы $NV\text{-}^{13}\text{C}\text{-}^{13}\text{C}$ при проекции $m_S = -1$ электронного спина NV -центра. Из-за различного СТВ ядерных спинов димера с NV -центром, описываемых матрицами $A_{KL}^{(n)}$ и $A_{KL}^{(m)}$, входящие в состав димера $^{13}\text{C}\text{-}^{13}\text{C}$ ядерные спины перестают быть эквивалентными. Собственные значения матрицы H^- в этом случае:

$$\begin{aligned} \lambda_1^- &= D/3 - \gamma_e B - (\Delta_B^{n-} - \Delta_B^{m-})/2, \quad \lambda_2^- = D/3 - \gamma_e B + (\Delta_B^{n-} - \Delta_B^{m-})/2, \\ \lambda_3^- &= D/3 - \gamma_e B - (\Delta_B^{n-} + \Delta_B^{m-})/2, \quad \lambda_4^- = D/3 - \gamma_e B + (\Delta_B^{n-} + \Delta_B^{m-})/2, \end{aligned} \quad (10)$$

где $\Delta_B^{n-} = \sqrt{A_{ZX}^{(n)2} + A_{ZY}^{(n)2} + (A_{ZZ}^{(n)} + \gamma_c B)^2}$, $\Delta_B^{m-} = \sqrt{A_{ZX}^{(m)2} + A_{ZY}^{(m)2} + (A_{ZZ}^{(m)} + \gamma_c B)^2}$, причем берутся арифметические, т. е. положительные, значения корней. Отметим, что последовательность собственных значений λ_α^- зависит от соотношения параметров $\Delta_B^{(n-)}$ и $\Delta_B^{(m-)}$. Для определенности полагаем выполнение условия $\Delta_B^{(n-)} < \Delta_B^{(m-)}$ (его несоблюдение устраняется простой перестановкой ядерных спинов $n \leftrightarrow m$), при котором имеет место последовательность $\lambda_3^- < \lambda_2^- < \lambda_1^- < \lambda_4^-$. Соответствующие нормированные собственные состояния имеют вид:

$$\begin{aligned} |\bar{\Psi}_3^- \rangle &= |\Downarrow \rangle \left\{ e^{-i(\varphi_n + \varphi_m)} \alpha_n^- \alpha_m^- |\uparrow\uparrow\rangle + e^{-i\varphi_n} \alpha_n^- \beta_m^- |\uparrow\downarrow\rangle + e^{-i\varphi_m} \beta_n^- \alpha_m^- |\downarrow\uparrow\rangle + \beta_n^- \beta_m^- |\downarrow\downarrow\rangle \right\}, \\ |\bar{\Psi}_2^- \rangle &= \langle \Downarrow | \left\{ e^{i(\pi - \varphi_n - \varphi_m)} \beta_n^- \alpha_m^- |\uparrow\uparrow\rangle + e^{i(\pi - \varphi_n)} \beta_n^- \beta_m^- |\uparrow\downarrow\rangle + e^{i\varphi_m} \alpha_n^- \alpha_m^- |\downarrow\uparrow\rangle + \alpha_n^- \beta_m^- |\downarrow\downarrow\rangle \right\}, \\ |\bar{\Psi}_1^- \rangle &= |\Downarrow \rangle \left\{ e^{i(\pi - \varphi_n - \varphi_m)} \alpha_n^- \beta_m^- |\uparrow\uparrow\rangle + e^{i\varphi_n} \alpha_n^- \alpha_m^- |\uparrow\downarrow\rangle + e^{i(\pi - i\varphi_m)} \beta_n^- \beta_m^- |\downarrow\uparrow\rangle + \beta_n^- \alpha_m^- |\downarrow\downarrow\rangle \right\}, \\ |\bar{\Psi}_4^- \rangle &= |\Downarrow \rangle \left\{ e^{-i(\varphi_n + \varphi_m)} \beta_n^- \beta_m^- |\uparrow\uparrow\rangle + e^{i(\pi - \varphi_n)} \beta_n^- \alpha_m^- |\uparrow\downarrow\rangle + e^{i(\pi - i\varphi_m)} \alpha_n^- \beta_m^- |\downarrow\uparrow\rangle + \alpha_n^- \alpha_m^- |\downarrow\downarrow\rangle \right\}, \end{aligned} \quad (11)$$

где общим множителем вынесено состояние электронного спина $m_S = -1$ NV -центра, обозначенное \Downarrow ; коэффициенты $\alpha_k^- = \cos(\theta_k^-/2)$, $\beta_k^- = \sin(\theta_k^-/2)$ определяются соотношениями

$$\tan(\theta_k^-) = A_{\text{ani}}^{(k)} / (A_{ZZ}^{(k)} + \gamma_c B), \quad A_{\text{ani}}^{(k)} = \sqrt{A_{ZX}^{(k)2} + A_{ZY}^{(k)2}}, \quad \tan\varphi_k = A_{ZY}^{(k)} / A_{ZX}^{(k)},$$

в которых углы θ_k^- и φ_k выбираются в соответствии со знаками параметров $A_{ZY}^{(k)2}$, $A_{ZX}^{(k)2}$ и $A_{ZZ}^{(k)} + \gamma_c B$. Например, принимая $A_{\text{ani}}^{(k)} > 0$, при $A_{ZZ}^{(k)} + \gamma_c B > 0$ следует выбирать угол θ_k^- в первом квадранте $[0, \pi/2]$, а при $A_{ZZ}^{(k)} + \gamma_c B < 0$ этот угол берется из второго квадранта $[\pi/2, \pi]$. Фазы функций $|\bar{\Psi}_k^- \rangle$ в (11) приве-

дены в соответствие с тем, как их определяет MATLAB, который делает фазу последнего коэффициента (при состоянии $|\downarrow\downarrow\rangle$) равной нулю (или π). Данные формулы, полученные в секулярном приближении и при пренебрежении взаимодействием ядерных спинов, хорошо аппроксимируют результаты расчета аналогичных собственных функций конкретных систем NV- ^{13}C - ^{13}C , получаемые прямой численной диагонализацией полного спин-гамильтониана, учитывающего все взаимодействия в таких системах. Качество аппроксимации улучшается, когда ядерные спины ^{13}C не являются ближайшими соседями вакансии NV-центра.

Вероятности ЭПР-переходов. По аналитическим формулам (9) и (11) для спиновых состояний трехспиновой системы NV- $^{13}\text{C}_1$ - $^{13}\text{C}_2$ можно рассчитать вероятности ЭПР-переходов между различными ядерно-спиновыми подуровнями состояний NV-центра с проекциями электронного спина $m_S = 0$ и -1 , происходящими под влиянием микроволнового (МВ) излучения. На рис. 1 состояния пронумерованы в соответствии с повышением их собственных значений (энергией). В случае $\Delta_B^{(n-)} < \Delta_B^{(m-)}$ соответствие состояний $|1\rangle \div |8\rangle$ рассмотренным выше состояниям $|\bar{\Psi}_\alpha^0\rangle$ и $|\bar{\Psi}_\alpha^-\rangle$, получаемым в результате аналитического вычисления собственных значений гамильтонианов, следующее:

$$|1\rangle = |\bar{\Psi}_2^0\rangle, |2\rangle = |\bar{\Psi}_1^0\rangle, |3\rangle = |\bar{\Psi}_4^0\rangle, |4\rangle = |\bar{\Psi}_3^0\rangle, |5\rangle = |\bar{\Psi}_3^-\rangle, |6\rangle = |\bar{\Psi}_1^-\rangle, |7\rangle = |\bar{\Psi}_2^-\rangle, |8\rangle = |\bar{\Psi}_4^-\rangle. \quad (12)$$

Аналогичным будет соответствие энергий E_i состояний $|1\rangle \div |8\rangle$ собственным значениям $\lambda_2^0 < \lambda_1^0 < \lambda_4^0 < \lambda_3^0$ и $\lambda_3^- < \lambda_2^- < \lambda_1^- < \lambda_4^-$.

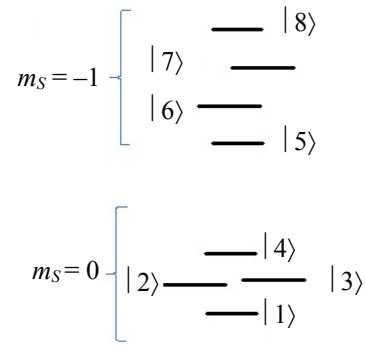


Рис. 1. Схематическое изображение части ядерно-спиновых состояний трехспиновой системы NV- ^{13}C - ^{13}C в магнитном поле, соответствующих проекциям $m_S = -1$ и 0 электронного спина NV-центра

Вероятность W_{if} ЭПР-перехода между, например, состоянием $|\bar{\Psi}_i^0\rangle$ с проекцией $m_S = 0$ электронного спина NV-центра и состоянием $|\bar{\Psi}_f^-\rangle$ с проекцией $m_S = -1$, пропорциональна квадрату матричного элемента: $W_{if} \sim |\mu_{NV}^{0,-1} \langle \bar{\Psi}_i^0 | \bar{\Psi}_f^- \rangle|^2$, где $\mu_{NV}^{0,-1} = g_e \beta_e / \sqrt{2}$ — матричный элемент ЭПР-перехода NV-центра между состояниями $m_S = 0$ и -1 ($g_e = 2.003$ — g -фактор NV-центра, $\beta_e = 1.39964$ МГц/Гс — магнетон Бора, множитель $1/\sqrt{2}$ появляется из матрицы S_X оператора спина NV-центра), $\bar{\Psi}_i^0, \bar{\Psi}_f^-$ — ядерно-спиновые части функций (9), (11), т. е. части в фигурных скобках выражений (11). Естественно, вероятности W_{if} пропорциональны интенсивности микроволнового (МВ) излучения, инициирующего в резонансных условиях (при $\omega_{if}^{\text{MW}} \approx \lambda_f^- - \lambda_i^0$) данный переход. Для перехода из самого низкоэнергетического ядерно-спинового состояния $|1\rangle = |\bar{\Psi}_2^0\rangle \approx |0\uparrow\uparrow\rangle$ с $m_S = 0$ в состояние $|6\rangle = |\bar{\Psi}_2^-\rangle$ с проекцией $m_S = -1$ получаем:

$$W_{1,6} \sim |\bar{\Psi}_i^0 | \bar{\Psi}_f^-|^2 = |\beta_n^- \alpha_m^-|^2. \quad (13)$$

где опущен множитель $|\mu_{NV}^{0,-1}|^2$. Эта величина с учетом калибровки интенсивности МВ-излучения, используемого для возбуждения экспериментально исследуемой системы NV- $^{13}\text{C}_n$ - $^{13}\text{C}_m$, определяет

длительность, например, π -импульса МВ-излучения, инициирующего в резонансных условиях, т. е. при выполнении условия

$$\omega_{6,1}^{MW} = E_6 - E_1 = \lambda_2^- - \lambda_2^0 \approx D - \gamma_e B + (\Delta_B^{n-} - \Delta_B^{m-}) / 2 + \gamma_c B - (\xi + J_{ZZ}) / 4, \quad (14)$$

переход $|1\rangle \rightarrow |6\rangle$.

Аналогично получаем аналитические выражения, предсказывающие вероятности ЭПР-переходов $W_{if} = W_{fi}$ между другими ядерно-спиновыми подсостояниями системы $NV-^{13}C_n-^{13}C_m$ с $m_S = 0$ и -1 :

$$\begin{aligned} W_{1,5} = W_{4,8} &\sim |\alpha_n^- \alpha_m^-|^2, \quad W_{1,6} = W_{4,7} \sim |\beta_n^- \alpha_m^-|^2, \\ W_{1,7} = W_{4,6} &\sim |\alpha_n^- \beta_m^-|^2, \quad W_{1,8} = W_{4,5} \sim |\beta_n^- \beta_m^-|^2, \\ W_{2,5} &\sim |e^{-i\varphi_1} \alpha_n^- \beta_m^- - e^{-i\varphi_2} \beta_n^- \alpha_m^-|^2, \quad W_{2,6} \sim |e^{-i\varphi_1} \beta_n^- \beta_m^- + e^{-i\varphi_2} \alpha_n^- \alpha_m^-|^2, \\ W_{2,7} &\sim |e^{-i\varphi_1} \alpha_n^- \alpha_m^- + e^{-i\varphi_2} \beta_n^- \beta_m^-|^2, \quad W_{2,8} \sim |e^{-i\varphi_1} \beta_n^- \alpha_m^- - e^{-i\varphi_2} \alpha_n^- \beta_m^-|^2, \\ W_{3,5} &\sim |e^{-i\varphi_1} \alpha_n^- \beta_m^- + e^{-i\varphi_2} \beta_n^- \alpha_m^-|^2, \quad W_{3,6} \sim |e^{-i\varphi_1} \beta_n^- \beta_m^- - e^{-i\varphi_2} \alpha_n^- \alpha_m^-|^2, \\ W_{3,7} &\sim |e^{-i\varphi_1} \alpha_n^- \alpha_m^- - e^{-i\varphi_2} \beta_n^- \beta_m^-|^2, \quad W_{3,8} \sim |e^{-i\varphi_1} \beta_n^- \alpha_m^- + e^{-i\varphi_2} \alpha_n^- \beta_m^-|^2. \end{aligned} \quad (15)$$

С помощью формул (15) можно определить вероятности различных ЭПР-переходов для некоторой экспериментально исследуемой трехспиновой системы $NV-^{13}C-^{13}C$, если для нее известны матрицы СТВ для обоих входящих в нее ядерных спинов ^{13}C . По результатам расчета можно найти характеристики МВ-импульсов (частоту, интенсивность, длительность), реализующих с наибольшей эффективностью перевод димера $^{13}C-^{13}C$ в синглетное состояние $|2\rangle$. В частности, такой анализ можно выполнить с использованием расчетных данных о характеристиках СТВ, полученных в [39] для всех возможных 510 положений ядерного спина ^{13}C в кластере $C_{510}[NV]-H_{252}$. Ниже приведен пример такого анализа, выполненного для конкретной системы $NV-^{13}C-^{13}C$.

Система $NV-^{13}C_{146}-^{13}C_{237}$ [39]. В качестве примера рассмотрим трехспиновую систему, в которую входит NV -центр, связанный СТВ с ядерными спинами атомов ^{13}C , имеющими в кластере $C_{510}[NV]-H_{252}$ [39] номера C_{146} и C_{237} . Взаимное расположение таких ядерных спинов относительно NV -центра показано на рис. 2. Атомы C_{237} и C_{146} являются третьим и четвертым соседями вакансии.

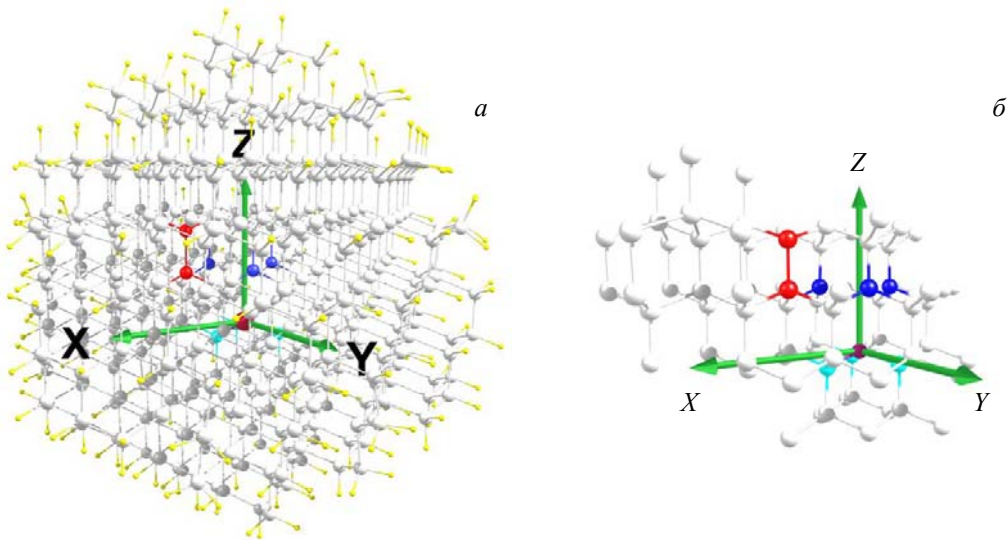


Рис. 2. Положения димера $^{13}C_{146}-^{13}C_{237}$ относительно NV -центра в решетке алмаза в кластере $C_{510}[NV]-H_{252}$ [39] (а) и во фрагменте этого кластера (б); (●) атом азота, входящий в состав NV -центра; (●) рассматриваемые два соседних атома ^{13}C в положениях C_{237} и C_{146} ; (●) три ближайших к вакансии положения атомов углерода; (●) три ближайших к атому азота положения атомов углерода; вакансия NV -центра находится примерно посередине между “синими” атомами углерода

Согласно [39], СТВ NV-центра в кластере $\text{C}_{510}[\text{NV}]\text{-H}_{252}$ с атомами ^{13}C , расположенными в положениях C_{146} и C_{237} , описывается матрицами

$$A_{146} = \begin{bmatrix} -0.4782 & 0.0858 & 0.5080 \\ 0.0858 & -1.0022 & 0.0812 \\ 0.5080 & 0.0812 & -0.8890 \end{bmatrix}, \quad A_{237} = \begin{bmatrix} 2.7339 & 0.0858 & 0.1247 \\ 0.0858 & 2.2305 & 0.0220 \\ 0.1247 & 0.0220 & 1.0196 \end{bmatrix}, \quad (16)$$

где все значения в МГц. Эти две позиции атомов углерода в кластере $\text{C}_{510}[\text{NV}]\text{-H}_{252}$, в котором начало координат расположено на атоме азота, имеют координаты (в Å):

$$\text{RC}_{146} = [2.9346 \quad 0.4643 \quad 3.8364]', \quad \text{RC}_{237} = [2.9256 \quad 0.4631 \quad 2.2573]'. \quad (17)$$

Из (17) следует, что расстояние между парой соседних атомов $\text{C}_{146}\text{-C}_{237}$, равное 1.579 Å , несколько больше обычного расстояния $\text{C-C} \sqrt{3}/4a = 1.5446 \text{ Å}$ для реальной решетки алмаза ($a = 3.567 \text{ Å}$ — постоянная решетки алмаза) вследствие ее моделирования кластером $\text{C}_{510}[\text{NV}]\text{-H}_{252}$. Из (17) также следует, связь $\text{C}_{146}\text{-C}_{237}$ составляет угол 179.67° с осью Z , т. е. она почти параллельна оси симметрии NV-центра, совпадающей в данном случае с осью Z . Соответствующая матрица, описывающая не прямое взаимодействие ядерных спинов атомов ^{13}C , расположенных в позициях C_{146} и C_{247} , полученная из рассчитанной методами квантовой химии с учетом согласования систем координат [35, 39], имеет вид (в Гц):

$$\bar{J} = \begin{bmatrix} 35.4482 & -0.1513 & -0.0835 \\ -0.1528 & 35.1418 & 0.0883 \\ 0.0885 & 0.1137 & 23.7884 \end{bmatrix}. \quad (18)$$

Параметр d_{dip} в выражениях (2) и (5), описывающих диполь-дипольное взаимодействие ядерных спинов пары $\text{C}_{146}\text{-C}_{237}$, равен 2.0487 кГц . В случае стандартной решетки алмаза, в которой расстояние между атомами углерода $\sim 1.5446 \text{ Å}$, этот параметр должен быть несколько большим $d_{\text{dip}} = 2.0619 \text{ кГц}$.

Предполагая, что на данную систему действует магнитное поле $B = 250 \text{ Гс}$, направленное по оси NV-центра, подставляя в гамильтониан (1) матрицы СТВ (16) и матрицу непрямого взаимодействия (18), учитывая пространственные характеристики (17) пары ядерных спинов $\text{C}_{146}\text{-C}_{237}$ и диагонализирова полученный гамильтониан численно, находим собственные значения и собственные состояния системы $\text{NV-}^{13}\text{C}_{146}\text{-}^{13}\text{C}_{237}$, которые можно сравнить с аналогичными характеристиками, вычисляемыми в секулярном приближении и с использованием полученных выше аналитических формул. В поле $B = 250 \text{ Гс}$ подуровни данной спиновой системы с $m_S = -1$ и $+1$ достаточно разнесены, поэтому для упрощения изложения ограничимся рассмотрением двух групп подуровней, соответствующих проекциям $m_S = 0$ и -1 электронного спина NV-центра.

Рассчитанные энергетические уровни этих двух групп состояний системы $\text{NV-}^{13}\text{C}_{146}\text{-}^{13}\text{C}_{237}$ приведены в табл. 1, а также для сравнения — аналогичные величины, рассчитанные в секулярном приближении и при условии использования диагональной части матриц, описывающих не прямое взаимодействие ядерных спинов ^{13}C в положениях C_{146} и C_{237} . Очевидно, что для данной системы секулярное приближение работает хорошо. С учетом того, что в поле $B = 250 \text{ Гс}$ для атомов $^{13}\text{C}_{146}$ и $^{13}\text{C}_{237}$ $\Delta_B^{(n-)} \approx 0.806634 \text{ МГц}$ и $\Delta_B^{(m-)} \approx 1.293523 \text{ МГц}$, и с использованием аналитических формул (8) и (10) получаем значения (3-й столбец табл. 1), которые также хорошо аппроксимируют значения, полученные численно. Аналогично, численной диагонализацией полного гамильтониана (1) системы $\text{NV-}^{13}\text{C}_{146}\text{-}^{13}\text{C}_{237}$ рассчитаны коэффициенты $c_{\alpha}^{m_S, m_I^{[n]}, m_I^{[m]}}$ собственных функций $|\bar{\Psi}_{\alpha}^0\rangle$ и $|\bar{\Psi}_{\alpha}^{-}\rangle$ для состояний с $m_S = 0$ и -1 и показано, что состояния $|1\rangle \div |8\rangle$ можно приближенно записать в виде линейных комбинаций:

$$\begin{aligned} |1\rangle &\approx |0\uparrow\uparrow\rangle, \quad |2\rangle \approx 0.76|0\downarrow\downarrow\rangle - 0.65|0\downarrow\uparrow\rangle, \quad |3\rangle \approx 0.76|0\uparrow\downarrow\rangle + 0.65|0\downarrow\uparrow\rangle, \quad |4\rangle \approx |0\downarrow\downarrow\rangle, \\ |5\rangle &\approx 0.94|\downarrow\downarrow\uparrow\rangle + 0.34|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle, \quad |6\rangle \approx 0.94|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle - 0.34|\downarrow\downarrow\uparrow\rangle, \\ |7\rangle &\approx 0.94|\downarrow\downarrow\downarrow\rangle + 0.34|\downarrow\uparrow\downarrow\rangle, \quad |8\rangle \approx 0.94|\downarrow\uparrow\downarrow\rangle - 0.34|\downarrow\downarrow\downarrow\rangle, \end{aligned} \quad (19)$$

где значения проекций $m_S = 0$ и -1 электронного спина NV-центра обозначены 0 и \downarrow , а состояния $m_I = +1/2$ и $-1/2$ ядерных спинов ^{13}C — стрелками \uparrow, \downarrow . Из (19) видно, что в случае использования для анализа полного спин-гамильтониана (1) состояние $|2\rangle$ данной системы является синглетным лишь приблизительно вследствие того, что в ней ядерные спины расположены достаточно близко к NV-центру так, что и в состоянии $m_S = 0$ СТВ с центром влияет на состояние ядерных спинов димера.

Как отмечено выше, найденные собственные функции позволяют предсказать относительные вероятности $W_{i-f} = W_{f-i}$ как ЭПР-переходов между состояниями $|i\rangle = |1\rangle \div |4\rangle$ и $|f\rangle = |5\rangle \div |8\rangle$ в данной системе, так и ЯМР-переходов $W_{i-i'}$ и $W_{f-f'}$ внутри групп $|i\rangle = |1\rangle \div |4\rangle$ и $|f\rangle = |5\rangle \div |8\rangle$, инициируемые соответствующим РЧ-излучением. В случае ЭПР-переходов в системе $NV^{-13}C_{146-^{13}C_{237}}$ самыми сильными являются переходы 1–6 и 4–7, а переходы 1–7, 1–8 и 4–5, 4–6 имеют очень малую вероятность. На рис. 3 показаны энергетические подуровни системы $NV^{-13}C_{146-^{13}C_{237}}$ с $m_S = 0$ и -1 и переходы между ними (обозначены стрелками, толщина которых коррелирует с вероятностями рассчитанных переходов).

Т а б л и ц а 1. Энергии (МГц) подуровней системы $NV^{-13}C_{146-^{13}C_{237}}$ с проекциями $m_S = 0$ и $m_S = -1$ электронного спина NV-центра в поле $B = 250$ Гс, полученные численной диагонализацией полного гамильтониана (1), в рамках секулярного приближения и по аналитическим формулам (8), (10)

$m_S = 0$			$m_S = -1$		
Диагонализация гамильтониана (1)	Секулярное приближение	Формулы (8)	Диагонализация гамильтониана (1)	Секулярное приближение	Формулы (10)
–1913.603014	–1913.602002	–1913.604896	254.714095	254.712632	254.711867
–1913.335314	–1913.333357	–1913.333357	255.519278	255.517736	255.518501
–1913.332003	–1913.331392	–1913.331416	256.004768	256.004624	256.005390
–1913.068188	–1913.066582	–1913.069476	256.812869	256.812791	256.812024

Спектр ЭПР для данной спиновой системы, полученный заменой дельта-образных функций $W_{i-f}(\omega_{i-f})$ на лоренцианы равной площади (в данном случае с полуширинами $\Gamma = 5$ кГц), состоит из 12 линий различной амплитуды (рис. 4) с указанием переходов между состояниями 1–8 (рис. 3), соответствующих этим линиям. Аналогично рассчитаны ЯМР-спектры для системы $NV^{-13}C_{146-^{13}C_{237}}$, состоящие из трех групп линий (рис. 5). В соответствии с этим в состоянии NV-центра с проекцией спина $m_S = 0$ возможны только два перехода между его “триплетными” состояниями 1–3 и 3–4. Поскольку данный димер ориентирован почти параллельно оси NV-центра, с которой совпадает направление действующего на димер магнитного поля, то расстояние между этими линиями максимальное и составляет ~ 6 кГц. В свою очередь из-за различного СТВ спинов димера $^{13}C_{146-^{13}C_{237}}$ с NV-центром в состояниях с проекциями $m_S = \pm 1$ эти спины перестают быть эквивалентными и между всеми четырьмя ядерно-спиновыми подсостояниями состояний с проекциями $m_S = \pm 1$ могут происходить переходы под действием РЧ-излучения. Расчеты показывают, что для системы $NV^{-13}C_{146-^{13}C_{237}}$ такие переходы дают в спектре ЯМР-линии в двух частотных диапазонах. На рис. 5, б, в показаны линии, обусловленные переходами в состояниях $m_S = -1$ и $m_S = +1$ (которое выше не обсуждалось, но в численных расчетах учитывалось).

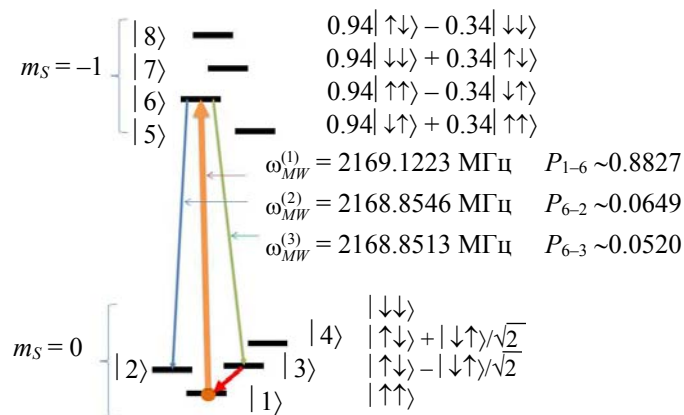


Рис. 3. Энергетические уровни состояний системы $NV^{-13}C_{146-^{13}C_{237}}$ в поле $B = 250$ Гс при $m_S = -1, 0$, приблизительные спиновые функции этих состояний и переходы между ними под действием МВ- и РЧ-излучения

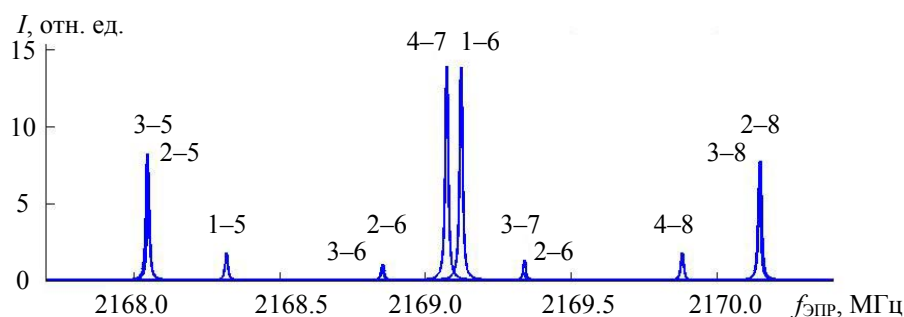


Рис. 4. Спектр ЭПР системы $\text{NV-}^{13}\text{C}_{146}\text{-}^{13}\text{C}_{237}$ в поле $B = 250$ Гс в канале $m_S = 0, -1$, полученный численной диагонализацией полного спин-гамильтониана (1)

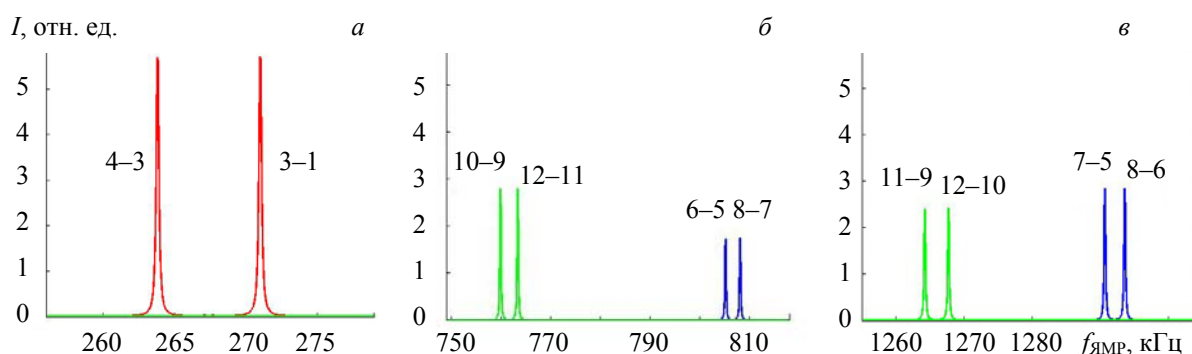


Рис. 5. Спектры ЯМР системы $\text{NV-}^{13}\text{C}_{146}\text{-}^{13}\text{C}_{237}$ в поле $B = 250$ Гс: *a* — результат переходов между ядерно-спиновыми подсостояниями системы при $m_S = 0$; *б* и *в* — результат переходов между подсостояниями с $m_S = -1$ (синий цвет), а также между не показанными на рис. 1 и 3 подсостояниями 9—12 системы с $m_S = +1$ (зеленый цвет)

Исходя из полученных данных, можно предсказать возможный путь создания синглетного состояния пары ядерных спинов $^{13}\text{C}_{146}\text{-}^{13}\text{C}_{237}$. Он состоит в эффективном возбуждении перехода 1–6 π -импульсом МВ-излучения, затем переводом системы с помощью второго спектрально селективного МВ π -импульса либо сразу в синглетное состояние 2, либо практически с такой же вероятностью в триплетное состояние 3, из которого систему можно вернуть в исходное состояние 1 с помощью РЧ π -импульса в канале 3–1, после чего процесс можно продолжать многократно до тех пор, пока система не окажется в синглетном состоянии. Очевидно, аналогичные предсказания можно сделать и для других электронно-ядерных систем, содержащих одиночный NV-центр и димер, состоящий из двух ядерных спинов ^{13}C , расположенных вблизи NV-центра.

Заключение. Предложен метод перевода димера ^{13}C - ^{13}C в долгоживущее синглетное состояние в алмазе с NV-центрами, основанный на использовании в спин-гамильтониане конкретной системы $\text{NV-}^{13}\text{C}$ - ^{13}C априорной, полученной методами квантовой химии информации о характеристиках сверхтонкого взаимодействия ядерных спинов ^{13}C димера с NV-центром, пространственном расположении этих ядерных спинов относительно NV-центра и непрямом взаимодействии ядерных спинов ^{13}C в димере, для определения характеристик микроволновых и радиочастотных импульсов, являющихся оптимальными.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-42-04416) и в части получения некоторых аналитических результатов Белорусской государственной программы научных исследований “Конвергенция-2025” (задание 3.01). Расчеты тензоров непрямого взаимодействия выполнены на суперкомпьютере Ibex HPC в университете KAUST.

- [1] I. Schwartz, J. Rosskopf, S. Schmitt, B. Tratzmiller, Q. Chen, L. P. McGuinness, F. Jelezko, M. B. Plenio. *Sci. Rep.*, **9** (2019) 6938
- [2] J. F. Barry, J. M. Schloss, E. Bauch, M. J. Turner, C. A. Hart, L. M. Pham, R. L. Walsworth. *Rev. Mod. Phys.*, **92** (2020) 015004

- [3] N. Zhao, J. Honert, B. Schmid, M. Klas, J. Isoya, M. Markham, D. Twitchen, F. Jelezko, R.-B. Liu, H. Fedder, J. Wrachtrup. *Nat. Nanotech.*, **7** (2012) 657—662
- [4] S. Kolkowitz, Q. P. Unterreithmeier, S. D. Bennett, M. D. Lukin. *Phys. Rev. Lett.*, **109** (2012) 137601
- [5] T. H. Taminiau, J. J. T. Wagenaar, T. Van der Sar, F. Jelezko, V. V. Dobrovitski, R. Hanson. *Phys. Rev. Lett.*, **109** (2012) 137602
- [6] A. Dréau, J. R. Maze, M. Lesik, J. F. Roch, V. Jacques. *Phys. Rev. B*, **85** (2012) 134107
- [7] C. Müller, X. Kong, J.-M. Cai, K. Melentijević, A. Stacey, M. Markham, D. Twitchen, J. Isoya, S. Pezzagna, J. Meijer, J. F. Du, M. B. Plenio, B. Naydenov, L. P. McGuinness, F. Jelezko. *Nat. Comm.*, **5** (2014) 4703
- [8] J. Zopes, K. S. Cujia, K. Sasaki, J. M. Boss, K. M. Itoh, C. L. Degen. *Nat. Comm.*, **9** (2018) 4678
- [9] K. Sasaki, K. M. Itoh, E. Abe. *Phys. Rev. B*, **98** (2018) 121405
- [10] M. H. Aboeih, J. Randall, C. E. Bradley, H. P. Bartling, M. A. Bakker, M. J. Degen, M. Markham, D. J. Twitchen, T. H. Taminiau. *Nature*, **576** (2019) 411—415
- [11] K. S. Cujia, K. Herb, J. Zopes, J. M. Abendroth, C. L. Degen. *Nat. Comm.*, **13** (2022) 1260
- [12] V. Vorobyov, J. Javadzade, M. Joliffe, F. Kaiser, J. Wrachtrup. *Appl. Mag. Res.*, **53** (2022) 1317—1330
- [13] D. D. Awschalom, R. Hanson, J. Wrachtrup, B. B. Zhou. *Nature Photon.*, **12** (2018) 516—527
- [14] D. R. Glenn, D. B. Bucher, J. Lee, M. D. Lukin, H. Park, R. L. Walsworth. *Nature*, **555** (2018) 351—354
- [15] Q. Chen, I. Schwarz, M. B. Plenio. *Phys. Rev. B*, **95** (2017) 224105
- [16] G. Stevanato, J. T. Hill-Cousins, P. Håkansson, S. S. Roy, I. J. Brown, R. C. D. Brown, G. Pileio, M. H. Levitt. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54** (2015) 3740—3743
- [17] M. H. Levitt. *J. Magn. Res.*, **306** (2019) 69—74
- [18] N. Zhao, J.-H. Hu, S.-W. Ho, J. T. K. Wan, R.-B. Liu. *Nat. Nanotech.*, **6** (2011) 242—246
- [19] F. Shi, X. Kong, P. Wang, F. Kong, N. Zhao, R.-B. Liu, J. Du. *Nat. Phys.*, **10** (2014) 21—25
- [20] W.-L. Ma, R.-B. Liu. *Phys. Rev. Appl.*, **6** (2016) 024019
- [21] M. H. Aboeih, J. Cramer, M. A. Bakker, N. Kalb, M. Markham, D. J. Twitchen, T. H. Taminiau. *Nat. Comm.*, **9** (2018) 2552
- [22] C. E. Bradley, J. Randall, M. H. Aboeih, R. C. Berrevoets, M. J. Degen, M. A. Bakker, M. Markham, D. J. Twitchen, T. H. Taminiau. *Phys. Rev.*, **9** (2019) 031045
- [23] Z. Yang, X. Kong, Z. Li, K. Yang, P. Yu, P. Wang, Y. Wang, X. Qin, X. Rong, Ch.-K. Duan, F. Shi, J. Du. *Adv. Quant. Technol.*, **3** (2020) 1900136
- [24] H. P. Bartling, M. H. Aboeih, B. Pingault, M. J. Degen, S. J. H. Loenen, C. E. Bradley, J. Randall, M. Markham, D. J. Twitchen, T. H. Taminiau. *Phys. Rev.*, **12** (2022) 011048
- [25] F. Ramsey. *Phys. Rev.*, **91** (1953) 303—307
- [26] L. M. K. Vandersypen, I. L. Chuang. *Rev. Mod. Phys.*, **76** (2004) 1037—1069
- [27] R. E. Wasylishen. *eMagRes.* (2009), doi: 10.1002/9780470034590.emrstm1023
- [28] K. J. Harris, D. L. Bryce, R. E. Wasylishen. *Can. J. Chem.* (2009) 1338—1351
- [29] L. Frydman. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **52** (2001) 463—498
- [30] B. Reif, S. E. Ashbrook, L. Emsley, M. Hong. *Nat. Rev. Methods Primers*, **1** (2021) 1—23
- [31] J. Vaara, J. Jokisaari, R. E. Wasylishen, D. L. Bryce. *Prog. Nucl. Magn. Res. Spectrosc.*, **41** (2002) 233—304
- [32] S. Schmitt, T. Gefen, F. M. Stürner, T. Unden, G. Wolff, Ch. Müller, J. Scheuer, B. Naydenov, M. Markham, S. Pezzagna, J. Meijer, I. Schwarz, M. Plenio, A. Retzker, L. P. McGuinness, F. Jelezko. *Science*, **356** (2017) 832—837
- [33] J. M. Boss, K. S. Cujia, J. Zopes, C. L. Degen. *Science*, **356** (2017) 837—840
- [34] D. B. Bucher, D. R. Glenn, H. Park, M. D. Lukin, R. L. Walsworth. *Phys. Rev.*, **10** (2020) 021053
- [35] A. Nizovtsev, A. Pushkarchuk, S. Kuten, D. Michels, D. Lyakhov, N. Kargin, S. Kilin. *Mater. Proc.* **9** (2022) 4
- [36] S. Felton, A. M. Edmonds, M. E. Newton, P. M. Martineau, D. Fisher, D. J. Twitchen, J. M. Baker. *Phys. Rev. B*, **79** (2009) 075203
- [37] Д. А. Варшалович, А. Н. Москалев, В. К. Херсонский. *Квантовая теория углового момента*, Ленинград, Наука (1975)
- [38] G. E. Pake. *J. Chem. Phys.*, **16** (1948) 327—336
- [39] A. P. Nizovtsev, S. Y. Kilin, A. L. Pushkarchuk, V. A. Pushkarchuk, S. A. Kuten, O. A. Zhikol, S. Schmitt, T. Unden, F. Jelezko. *New J. Phys.*, **20** (2018) 023022