

# ВТОРОЙ МОМЕНТ МНОГОКВАНТОВОГО ЯМР И РОСТ ЧИСЛА МНОГОСПИНОВЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВРЕМЕНИ

*В. Е. Зобов*<sup>\*а</sup>, *А. А. Лундин*<sup>\*\*б</sup>

<sup>а</sup> *Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук  
660036, Красноярск, Россия*

<sup>б</sup> *Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук  
117977, ГСП-1, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 6 марта 2006 г.

Многоквантовая спектроскопия ядерного магнитного резонанса твердых тел дает возможность непосредственно наблюдать развитие во времени многоспиновых корреляций (рост числа коррелированных спинов в зависимости от времени). Предложенная в настоящей работе теория позволяет вычислить связанную с этим числом величину — второй момент  $\langle n^2(t) \rangle$  распределения интенсивностей когерентностей различного порядка в многоквантовом спектре. Развита методика вычисления четырехспиновой временной корреляционной функции, через которую этот момент выражается: в ряду по степеням времени для этой функции просуммированы главные последовательности вкладов в приближении большого числа соседей как для систем с секулярным диполь-дипольным взаимодействием, так и для систем с несекулярным эффективным взаимодействием. Получена экспоненциальная зависимость  $\langle n^2(t) \rangle$ . Дополнительно величина  $\langle n^2(t) \rangle$  рассчитана с помощью разложения по ортогональным операторам для трех модельных примеров, соответствующих различным предельным реализациям спиновых систем. Показано, что результаты микроскопической теории по крайней мере качественно согласуются как с результатами, полученными для модельных примеров, так и с полученными недавно экспериментальными результатами для алмаданта.

PACS: 76.60.-k, 76.60.Es, 75.20.Ck

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В статистической физике неравновесных процессов теоретические исследования увеличения числа коррелированно движущихся частиц в процессе временной эволюции начались много десятилетий назад в работах по исследованию динамики корреляций Брюссельской школы И. Пригожина [1]. Благодаря развитию экспериментальных методов в последнее время открылась возможность экспериментально изучать развитие многоспиновых корреляций с течением времени посредством наблюдения многоквантовых когерентностей с помощью многоквантовой спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) (см., например [2–10]). К сожалению, основную практическую пользу эти методы приносили до

сих пор лишь при исследовании кластеров и локальных структур, когда интерпретация многоквантового спектра сравнительно несложна. В то же время на небольших системах сейчас реализуются основные вычислительные алгоритмы, исследуется управление многоквантовыми когерентностями с целью использования последних для квантовых вычислений [11, 12]. В небольших системах теоретические результаты удается получить с помощью численных расчетов. Для изучения больших систем (опубликованы экспериментальные результаты вплоть до 650 коррелированных спинов [9]), представляющих (в отличие от небольших, модельных) интерес для статистической физики и квантовых вычислений, нужны принципиально иные теоретические подходы. Наконец, отсутствие корректной теории, позволяющей интерпретировать результаты, является сдерживающим фактором для приложения этих методов к ис-

\*E-mail: rsa@iph.krasn.ru

\*\*E-mail: andylun@orc.ru

следованию обычных твердых тел.

Как известно, все многообразие конкретных методов многоквантовой фурье-спектроскопии [2–9] сводится к следующему. Посредством облучения спиновой системы последовательностью радиочастотных импульсов ее гамильтониан спин-спиновых взаимодействий трансформируется в несекулярный (по отношению к равновесной намагниченности) гамильтониан, под действием которого первоначальная намагниченность перекачивается в различные корреляционные функции довольно сложной структуры от произведения различного числа ( $K$ ) спиновых операторов (многоспиновые корреляции). Иными словами, равновесная матрица плотности в сильном магнитном поле  $\rho_{eq}$  превращается в неравновесную матрицу плотности, которую удобно представить в виде суммы недиагональных элементов  $\rho_n$  с определенной разностью  $n$  магнитных квантовых чисел, получивших название многоквантовых когерентностей ( $n$  — порядок когерентности):

$$\rho(t) = \exp(iHt)\rho_{eq}\exp(-iHt) = \sum_n \rho_n(t),$$

$$\rho_n(t) = \sum_{K=n}^{K=N} \sum_p g_{Knp}(t) |Knp\rangle.$$

Здесь  $|Knp\rangle$  — базисный оператор, в котором  $K$  односпиновых операторов формируют произведение, связывающее различающиеся на  $n$  единиц зеемановские состояния; индекс  $p$  нумерует разные базисные состояния с одинаковыми значениями  $K$  и  $n$ ;  $N$  — полное число спинов в системе. Появившиеся когерентности метаются с помощью фазового сдвига  $\varphi$ , пропорционального времени. Возникающий фазовый сдвиг пропорционален  $n\varphi$ , где  $n$  — целое число. Таким образом,  $K$ -спиновые когерентности в зависимости от  $n$  различают еще и по числу квантов ( $n \leq K$ ) [2–4]. Затем к системе прикладывается новая импульсная последовательность, изменяющая знак упомянутого несекулярного гамильтониана и, тем самым, проводится «обращение времени» [2, 13, 14], вследствие которого система развивается «вспять». Наблюдение зависимости от времени эволюции и фазы  $\varphi$  позволяет построить одномерный или двумерный спектр Фурье.

В обычных многоквантовых экспериментах  $K$ -спиновые корреляции метают фазовым сдвигом вокруг оси  $z$ , т. е. сортируют их по числу квантов в базисе, в котором диагональны  $z$ -компоненты спиновых операторов (далее  $z$ -базис). Однако, как показано в работе [8], их можно метить и фазовым сдвигом, возникающим при вращении вокруг

других осей, например  $x$ . Такие эксперименты позволили получить дополнительную информацию уже в случае несекулярного эффективного гамильтониана. Но, что особенно важно, измерение когерентностей в базисе, отличном от обычного  $z$ -базиса, позволяет изучать спиновую динамику под действием гамильтониана, сохраняющего  $z$ -проекцию. Таким образом в работе [10] в  $x$ -базисе удалось наблюдать многоспиновую динамику в процессе спада свободной прецессии (ССП) в ЯМР твердого тела, обусловленную секулярной частью диполь-дипольного взаимодействия. Во всех базисах наблюдалась качественно сходная картина развития во времени многоспиновых корреляций. Это не удивительно, поскольку этим развитием управляют общие законы неравновесной статистической физики.

Важнейшими для многоквантовой спектроскопии ЯМР характеристиками, необходимыми как для прикладных (например, структурных) исследований, так и для понимания физики необратимых процессов, являются зависимости от времени амплитуд многоквантовых когерентностей, определяющих, в свою очередь, распределения интенсивностей когерентностей различного порядка в многоквантовом спектре. Руководствуясь простейшей статистической моделью [2, 3], в эксперименте полагают гауссову форму для распределения когерентностей различного порядка в многоквантовом спектре:

$$g_n(\tau) \propto \text{Sp} \{ \rho_n(\tau) \rho_{-n}(\tau) \} \propto \exp\left(-\frac{n^2}{N(\tau)}\right). \quad (1)$$

Дисперсия распределения в этой модели ( $N(\tau)/2$ ) определяется числом спинов  $N(\tau)$ , между которыми за время приготовления  $\tau$  установилась динамическая корреляция вследствие диполь-дипольного взаимодействия. Это число, получившее название числа коррелированных спинов или эффективного размера кластера, растет с увеличением времени приготовления  $\tau$ . При этом в статистической модели [2, 3] предполагается, в частности, что при бесконечно больших  $\tau$  все когерентности имеют равные амплитуды. В то же время наблюдаемые экспериментально зависимости, как правило, не описываются формулой (1) (см., например [6]). В связи с этим возникает необходимость как минимум использовать вместо  $N(\tau)$  величину, аналогичную по смыслу, но вытекающую из первых принципов и не зависящую от модели.

Такой величиной может служить второй момент  $\langle n^2(\tau) \rangle$  распределения интенсивностей когерентностей различного порядка в многоквантовом спек-

тре [15]. В случае гауссова распределения этот момент совпадает с дисперсией  $N(\tau)/2$  в (1). При другой форме распределения он также будет служить характеристикой числа коррелированных спинов (эффективного размера кластера). Хотя формула, связывающая указанный момент с корреляционной функцией произведения четырех спиновых операторов, взятых в разные моменты времени, была получена Хитриным еще в 1997 году [15], до сих пор такие корреляционные функции рассчитаны не были.

В предлагаемой статье развита теория для непосредственного вычисления второго момента  $\langle n^2(\tau) \rangle$  распределения интенсивностей когерентностей различного порядка в многоквантовом спектре ЯМР. Для вычисления существенно более сложных четырехспиновых корреляционных функций мы усовершенствуем методы и подходы, разработанные и успешно примененные нами ранее к вычислению двухспиновых временных корреляционных функций (ВКФ), определяющих форму обычного одноквантового спектра поглощения ЯМР. Рассмотрены спиновые системы, описываемые гамильтонианом секулярной части диполь-дипольного взаимодействия и несекулярным эффективным гамильтонианом, используемым в многоквантовой спектроскопии ЯМР. Оба сорта систем исследуются экспериментально и важны для практики.

Статья имеет следующую структуру. В разд. 2 рассмотрены общие формулы для второго момента. В разд. 3 в четырехспиновой корреляционной функции для  $\langle n^2(\tau) \rangle$  приведены зависящие от времени операторы спиновых проекций в виде разложения по полной системе ортонормированных операторов и проведены расчеты для трех модельных примеров, соответствующих различным предельным реализациям спиновых систем. В разд. 4 в разложении четырехспиновой корреляционной функции по степеням времени выделены и просуммированы главные последовательности вкладов (диаграмм). В последних разделах проведено сравнение результатов, полученных двумя способами, между собой и с результатами экспериментов.

## 2. ВТОРОЙ МОМЕНТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ КОГЕРЕНТНОСТЕЙ РАЗЛИЧНОГО ПОРЯДКА В МНОГОКВАНТОВОМ СПЕКТРЕ

Как известно [16], в неметаллических диаманитных твердых телах основной причиной уширения спектра поглощения ЯМР является секулярная

часть межъядерного диполь-дипольного взаимодействия, полностью определяющего таким образом динамику ядерной спиновой системы:

$$\begin{aligned} H_d &= \sum_{i \neq j} b_{ij} S_{zi} S_{zj} + \sum_{i \neq j} a_{ij} S_{+i} S_{-j} = H_{zz} + H_{ff} = \\ &= \sum_{i \neq j} b_{ij} S_{zi} S_{zj} + \sum_{i \neq j} a_{ij} (S_{xi} S_{xj} + S_{yi} S_{yj}) = \\ &= \sum_{i \neq j} (H_{dij}^{zz} + H_{dij}^{xx} + H_{dij}^{yy}), \quad (2) \end{aligned}$$

где

$$b_{ij} = \frac{\gamma^2 \hbar (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})}{2r_{ij}^3}, \quad a_{ij} = -\frac{b_{ij}}{2},$$

$\mathbf{r}_{ij}$  — вектор, соединяющий спины  $i$  и  $j$ ,  $\theta_{ij}$  — угол, образуемый вектором  $\mathbf{r}_{ij}$  с постоянным внешним магнитным полем,  $S_{\alpha i}$  —  $\alpha$ -компонента ( $\alpha = x, y, z$ ) векторного оператора спина в узле  $i$ . Здесь и ниже энергия выражается в частотных единицах.

Гамильтониан (2) является базовым для «спиновой алхимии», преобразуясь под влиянием радиочастотных импульсов в другие гамильтонианы, представляющие интерес для исследователя [17]. Например, в традиционной многоквантовой спектроскопии ЯМР [2–4] готовят эффективный гамильтониан

$$\begin{aligned} H_{eff} &= \sum_{i \neq j} c_{ij} (S_{zi} S_{zj} - S_{yi} S_{yj}) = \\ &= \sum_{i \neq j} (H_{dij}^{zz}/2 + H_{dij}^{yy}). \quad (3) \end{aligned}$$

Здесь по сравнению с оригинальными работами для удобств дальнейшего изучения введено обозначение  $c_{ij} = b_{ij}/2$  и выполнена циклическая перестановка спиновых проекций. Недавно в работе [10] измерения интенсивностей когерентностей различного порядка в многоквантовом спектре в зависимости от времени были выполнены для системы с обычным секулярным диполь-дипольным гамильтонианом (2). При этом показано, что поведение систем, описываемых гамильтонианами (2) и (3), качественно совпадает. Циклическая перестановка в выражении (3) позволит нам максимально сблизить теоретическое описание обоих случаев.

Наблюдаемая экспериментально интенсивность многоквантовых когерентностей определяется ВКФ:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\varphi}(t, \tau) &= \\ &= \frac{1}{\text{Sp } S_x^2} \text{Sp} \{ U^+(\tau) U_{\varphi} U(t) S_x U^+(t) U_{\varphi}^+ U(\tau) S_x \}. \quad (4) \end{aligned}$$

Здесь  $U(t)$  — оператор эволюции с гамильтонианом внутреннего взаимодействия  $H_d$  из (2) (или этого взаимодействия, трансформированного радиочастотными импульсами в некоторый новый несекулярный эффективный гамильтониан  $H_{eff}$  (3)),  $U_\varphi = \exp(i\varphi S_x)$  — оператор поворота на угол  $\varphi$  вокруг оси  $x$ ,  $S_x = \sum_i S_{xi}$  —  $x$ -компонента полного спина ядерной системы. Для нужд микроскопической теории, рассматриваемой в разд. 4, мы ввели обозначение  $\tau$  для эволюции с «обращенным временем». Экспериментальные условия  $t = \tau$  выполним в конечных формулах.

Интенсивность когерентности порядка  $n$  получается из формулы (4) после преобразования Фу-

$$\langle n^2(t, \tau) \rangle = 2 \sum_{i,j,f,q} \left[ \frac{\text{Sp}\{S_{xi}S_{xf}S_{xj}(t)S_{xq}(\tau)\}}{\text{Sp}\{S_x^2\}} - \frac{\text{Sp}\{S_{xj}S_{xi}(t)S_{xf}S_{xq}(\tau)\}}{\text{Sp}\{S_x^2\}} \right]. \quad (7)$$

При  $t = \tau$  получаем

$$\langle \langle n^2(t, t) \rangle \rangle = \langle n^2(t, t) \rangle = \langle n^2(t) \rangle.$$

При  $t \neq \tau$  величина  $\langle n^2(t, \tau) \rangle$  содержит мнимую часть, исчезающую в выражении (6) после симметризации.

Второе слагаемое из правой части (7) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \frac{\text{Sp}\{S_{xj}(4S_{xf}S_{xf})S_{xi}(t)S_{xf}S_{xq}(\tau)\}}{\text{Sp}\{S_x^2\}} &= \\ = \frac{\text{Sp}\{S_{xj}S_{xf}\sigma_{xf}S_{xi}(t)\sigma_{xf}S_{xq}(\tau)\}}{\text{Sp}\{S_x^2\}} &= \\ = \frac{\text{Sp}\{S_{xj}S_{xf}\overline{S_{xi}(t)}^{(f)}S_{xq}(\tau)\}}{\text{Sp}\{S_x^2\}}, \end{aligned}$$

поскольку  $4S_{xf}S_{xf} = 1$ . Матрицы Паули  $\sigma_{xf}$  соответствуют оператору поворота спина с номером  $f$  вокруг оси  $x$  на  $180^\circ$ . Символ  $\overline{S_{xi}(t)}^{(f)}$  означает, что в операторе временной эволюции в гамильтониане перевернут спин  $f$ , т. е. теперь в обкладках стоит гамильтониан  $\sigma_{xf}H\sigma_{xf}$ , у которого  $H_{dfj}^{zz}$  и  $H_{dfj}^{yy}$  заменяются, соответственно, на  $-H_{dfj}^{zz}$  и  $-H_{dfj}^{yy}$ . Таким образом, из формулы (7) получим

$$\langle n^2(t, \tau) \rangle = 2 \sum_{i,j,f,q} \frac{1}{\text{Sp}\{S_x^2\}} \times \times \text{Sp}\{S_{xj}S_{xf}(S_{xi}(t) - \overline{S_{xi}(t)}^{(f)})S_{xq}(\tau)\}. \quad (8)$$

рье (интегрирования по переменной  $n\varphi$ ). Однако, как показано в работе [15], для нахождения второго момента распределения интенсивностей когерентностей различного порядка в многоквантовом спектре можно этого и не делать, а воспользоваться формулой

$$\langle n^2(t) \rangle = - \left. \frac{d^2 \Gamma_\varphi(t, t)}{d\varphi^2} \right|_{\varphi=0} = - \frac{\text{Sp}\{[S_x, S_x(t)]^2\}}{\text{Sp}\{S_x^2\}}, \quad (5)$$

$$S_x(t) = U(t)S_xU^+(t).$$

Эту формулу легко обобщить на случай  $t \neq \tau$ :

$$\langle \langle n^2(t, \tau) \rangle \rangle = \frac{\langle n^2(t, \tau) \rangle}{2} + \frac{\langle n^2(\tau, t) \rangle}{2}, \quad (6)$$

### 3. РОСТ ВТОРОГО МОМЕНТА МНОГОКВАНТОВОГО СПЕКТРА И АМПЛИТУДЫ ОРТОГОНАЛЬНЫХ ОПЕРАТОРОВ

Непосредственный расчет четырехспиновых ВКФ в формулах (5) или (8) представляет собой весьма сложную задачу, к которой мы вернемся в разд. 4. Ниже в этом разделе исследована зависимость  $\langle n^2(t) \rangle$  от свойств амплитуд разложения  $S_x(t)$  по полной системе ортонормированных операторов [18–23]:

$$S_x(t) = \sum_{j=0}^{\infty} A_j(t)|j\rangle. \quad (9)$$

Исследованию подобных разложений в неравновесной статистической механике посвящено много работ (см., например [18–23]).

Разложение по ортогональным операторам, приведенное во Введении, ранее уже использовалось при расчете амплитуд многоквантовых когерентностей [2–9]. Однако в формуле из Введения и в формуле (9) взяты разные базисы. Во Введении универсальный базис образуется всевозможными произведениями операторов проекций разных спинов системы. Это удобно для расчетов небольших кластеров. При увеличении числа  $K$  односпиновых операторов количество базисных операторов возрастает по экспоненциальному закону. Для преодоления математических трудностей авторы обычно вынуждены вносить неконтролируемые приближения, например, заменяя точные динамические уравнения на уравнения случайных блужданий в пространстве Лиувил-

ля. В то же время в формуле (9) вместо универсального базиса используется базис, построенный для конкретного гамильтониана и исходного оператора  $|0\rangle = S_x$ . Каждый последующий оператор базиса получается из предыдущего после вычисления коммутатора с гамильтонианом в соответствии с рекуррентным уравнением:

$$|1\rangle = i[H, |0\rangle],$$

$$|k + 1\rangle = i[H, |k\rangle] + \nu_{k-1}^2 |k - 1\rangle, \quad k \geq 1,$$

$$\nu_k^2 = \frac{\text{Sp}\{\langle k + 1|k + 1\rangle\}}{\text{Sp}\{\langle k|k\rangle\}}.$$

Отметим, что наряду с произведениями операторов спиновых проекций в определение ортогональных операторов  $|j\rangle$  входят также и произведения констант спин-спиновых взаимодействий. Это также существенно отличает введенный базис от приведенного во Введении универсального базиса  $|Knp\rangle$ .

Отказ от универсальности базиса позволил авторам работ [18–23] продвинуться в исследовании динамики многочастичных систем, по крайней мере, для некоторых модельных гамильтонианов или при расчетах более простых в сравнении с рассматриваемыми в предлагаемой работе ВКФ.

Для определенности рассмотрим спиновую систему с гамильтонианом (2). В этом случае амплитуды  $A_j(t)$  — многоспиновые одноквантовые ВКФ, максимально возможное число суммирований по решеточным индексам в которых (число различных спинов) растет с ростом номера  $j$  и равно  $j + 1$ . Для  $A_j(t)$  получена система дифференциальных уравнений [18–23]:

$$\begin{aligned} \dot{A}_0(t) &= \nu_0^2 A_1(t), \\ \dot{A}_k(t) &= A_{k-1}(t) - \nu_k^2 A_{k+1}(t), \quad k \geq 1. \end{aligned} \quad (10)$$

Во избежание путаницы обратим внимание на некоторое различие в определении амплитуд  $A_j(t)$  в работах [18] и [19–22]. Разница состоит в множителе  $i^j$ . Мы выбрали вариант работ [19–22], в котором  $A_j(t)$  не содержат мнимой части, поскольку множитель  $i^j$  включен в определение операторов  $|j\rangle$ . Параметры  $\nu_k$ , значения которых определяют решение системы (10), выражаются однозначно через моменты линии поглощения ЯМР [18]. В частности,

$$\begin{aligned} \nu_0^2 &= M_2 = \frac{9}{4} \sum_j b_{ij}^2, \\ \nu_1^2 &= \frac{M_4 - M_2^2}{M_2}, \quad \nu_2^2 = \frac{M_2 M_6 - M_4^2}{(M_4 - M_2^2) M_2}, \end{aligned} \quad (11)$$

где  $M_2, M_4, M_6$  — второй, четвертый и шестой моменты линии поглощения ЯМР.

Подстановка соотношения (9) в выражение (5) дает:

$$\begin{aligned} \langle n^2(t) \rangle &= \\ &= \sum_{j'=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} A_{j'}(t) A_j(t) \frac{\text{Sp}\{\langle j'|[S_x, [S_x, |j\rangle]]\}}{\text{Sp}\{S_x^2\}}. \end{aligned} \quad (12)$$

Для кристаллов с большим числом ближайших соседей  $Z$  при учете главного вклада, содержащего максимально возможное число суммирований по различным решеточным индексам, в равенстве (12) можно ограничиться членами с  $j = j'$ . В самом деле, при переходе от оператора  $|j\rangle$  к оператору  $|j + 1\rangle$  на единицу увеличивается максимально возможное число спиновых операторов с различными решеточными индексами, входящих в ортогональный оператор. Двукратная коммутация с  $S_x$  не изменяет числа операторов, а изменяет только их проекции. Например,  $S_{y_i} \rightarrow S_{z_i} \rightarrow S_{y_i}$ . Поэтому операторы  $|j\rangle$  и  $|j'\rangle$  должны содержать одинаковое число спиновых операторов, чтобы их скалярное произведение давало результат, отличный от нуля. Отметим, что при использовании лишь  $H_{zz}$ -части гамильтониана (2) вклад, содержащий члены с  $j = j'$ , в выражении (12) является единственным, отличным от нуля [24].

В то же время для полного гамильтониана (2) при больших номерах  $|j\rangle$  в ортогональном операторе могут оставаться вклады и с меньшим числом решеточных индексов, поскольку согласно работе [18] в процессе конструирования оператора  $|j\rangle$  проводится вычитание (сложение) операторов  $|j'\rangle$  с  $j' < j$  с вполне определенными коэффициентами. Однако эти поправки имеют величину порядка  $(1/Z)^p$ , где  $p > 0$ , и малы при большом числе  $Z$  соседей [25].

Далее положим

$$\frac{\text{Sp}\{\langle j|[S_x, [S_x, |j\rangle]]\}}{\text{Sp}\{S_x^2\}} = \frac{F(j) \text{Sp}\{\langle j|j\rangle\}}{\text{Sp}\{S_x^2\}}. \quad (13)$$

Здесь  $F(j)$  — некоторая функция  $j$  и выражение (13) фактически является ее определением. В соответствии с работой [18],

$$\frac{\text{Sp}\{\langle j|j\rangle\}}{\text{Sp}\{S_x^2\}} = \prod_{k=0}^{j-1} \nu_k^2.$$

Таким образом, окончательно получим:

$$\langle n^2(t) \rangle = \sum_{j=1}^{\infty} A_j^2(t) F(j) \prod_{k=0}^{j-1} \nu_k^2. \quad (14)$$

Из изложенного выше и соотношения (14) видно, что расчет второго момента многоквантового спектра представляет собой весьма сложную многочастичную задачу, требующую глубокого осмысления с привлечением всех доступных, в том числе и феноменологических результатов.

Как известно (см., например [21, 22]), зависимость  $\nu_k^2$  от номера  $k$  определяет временные зависимости ВКФ  $A_j(t)$ . В связи с этим далее в этом разделе асимптотическое (при больших значениях времени  $t$ ) поведение  $\langle n^2(t) \rangle$  из (14) будет исследовано для нескольких моделей в зависимости от поведения функций  $\nu_k^2$ . Проведенное исследование, в свою очередь, даст нам возможность выбрать микроскопическую модель, позволяющую адекватно описать экспериментальные результаты.

Для аппроксимации функций целочисленного аргумента  $F(j)$  будем пользоваться суммой многочлена первой степени и осциллирующей функции:

$$F(j) = aj + c + (-1)^j(bj - c). \quad (15)$$

Выражение (15) имеет достаточно общий характер, а коэффициенты  $a, b, c$  в нем могут быть найдены, если для избранной модели известны операторы  $|j\rangle$ .

Ниже рассматриваются три модели с зависимостями соответственно  $\nu_k^2 \approx \text{const}$ ,  $\nu_k^2 \approx k$ ,  $\nu_k^2 \approx k^2$ . Случай, когда  $\nu_k^2 \approx \text{const}$ , начиная с некоторого номера  $k$ , будем называть «замораживанием» параметров. Подобная ситуация рассматривалась, в частности, в работах [20, 23], в которых амплитуды  $A_j(t)$  были выражены через разные функции Бесселя. Поскольку временные асимптотики функций Бесселя одного типа зависят от времени практически одинаково, мы для указанных выше целей можем воспользоваться существенно более простыми результатами работы [20]. Следствия, вытекающие из результатов работы [23] будут рассмотрены дополнительно.

Схема замораживания параметров, предложенная в работе [20], базировалась на предположении, в соответствии с которым

$$\nu_0^2 = \frac{1}{2}\mu^2, \quad \nu_j^2 = \frac{1}{4}\mu^2, \quad j \geq 1, \quad \mu = (2M_2)^{1/2}.$$

Тогда

$$A_j(t) = 2^j \mu^{-j} J_j(\mu t)$$

и для  $\langle n^2(t) \rangle$  получается выражение

$$\langle n^2(t) \rangle = 2 \sum_{j=1}^{\infty} J_j^2(\mu t) F(j). \quad (16)$$

После суммирования рядов [26] имеем

$$\langle n^2(t) \rangle = c + a(\mu t)^2 [J_0^2(\mu t) + J_1^2(\mu t)] - (a + b)\mu t J_0(\mu t) J_1(\mu t) - c J_0(2\mu t). \quad (17)$$

При  $\mu t \gg 1$  подстановка асимптотических выражений функций Бесселя (17) дает

$$\langle n^2(t) \rangle \approx c + \frac{2a\mu t}{\pi} + \frac{a+b}{\pi} \cos(2\mu t) - \frac{c}{\sqrt{\pi\mu t}} \cos(2\mu t - \pi/4). \quad (18)$$

Интересно отметить, что линейный рост  $\langle n^2(t) \rangle$  со временем, следующий из (18), наблюдался экспериментально [7] в квазиодномерных кристаллах фтор-апатита.

Пример линейной зависимости параметров  $\nu_k$  от номера дает случай с гауссовой формой ВКФ  $A_0(t)$  (а значит, и с гауссовой формой спектра поглощения ЯМР):

$$A_0(t) = \exp(-M_2 t^2 / 2). \quad (19)$$

В этом случае

$$\nu_k^2 = (k + 1)M_2. \quad (20)$$

Спектр поглощения ЯМР гауссовой формы возникает при моделировании межъядерного диполь-дипольного взаимодействия с помощью взаимодействия с бесконечным радиусом (модель Ван дер Ваальса). В работе [24] для этой модели были найдены явные выражения операторов  $|j\rangle$  и функций  $A_j(t)$ :

$$A_j(t) = \frac{t^j}{j!} \exp\left(-\frac{M_2 t^2}{2}\right). \quad (21)$$

Функции (21) ранее получены в работе [19] при другом определении модели. Подставляя в выражение (14) требуемые величины  $F(j)$  в общей форме (15) и выполняя суммирование, найдем:

$$\langle n^2(t) \rangle = c + aM_2 t^2 + (-c - M_2 t^2 b) \exp(-2M_2 t^2). \quad (22)$$

Сопоставление с точным решением, полученным в работе [24], дает:  $a = 2$ ,  $c = 1/2$ ,  $b = -1$ . Таким образом, для этой модели, в которой

$$\langle n^2(t) \rangle = \frac{1}{2} + 2M_2 t^2 + \left(M_2 t^2 - \frac{1}{2}\right) \exp(-2M_2 t^2), \quad (23)$$

получаем квадратичную от времени зависимость роста второго момента многоквантового спектра.

Следует отметить, что линейная зависимость параметров  $\nu_k$  от номера может быть получена для реальных решеток при сохранении в диполь-дипольном взаимодействии (2) только одного  $zz$ -взаимодействия [27].

Квадратичная зависимость параметров  $\nu_k^2$  от номера  $k$ ,

$$\nu_k^2 = (k+1)(k+2)\nu_0^2, \quad (24)$$

возникает при выборе ВКФ  $A_0(t)$  в форме

$$A_0(t) = 1/\text{ch}^2 t. \quad (25)$$

В формуле (25) время безразмерно:  $t \rightarrow t(M_2/2)^{1/2}$ . В этом случае, согласно работе [22],

$$A_j(t) = \frac{1}{\text{ch}^2 t} \frac{\text{th} t^j}{j!}. \quad (26)$$

Выбирая  $F(j)$  в виде (15) и выполняя после подстановки в (14) суммирование, найдем:

$$\langle n^2(t) \rangle = c + 2a \text{sh}^2 t - c (\text{ch}(2t))^{-2} - 2b \text{sh}^2 t (\text{ch}(2t))^{-3}. \quad (27)$$

Соотношение (27) демонстрирует экспоненциальный рост второго момента многоквантового спектра с течением времени. Усиление зависимости от времени с ростом размерности пространства наблюдалось экспериментально [5, 7]. Для ее описания предлагался степенной закон. Далее мы покажем, что экспериментальные результаты, приведенные в недавней работе [9], хорошо описываются экспоненциальной зависимостью и что такой ее вид следует из микроскопической теории. Наконец, к квадратичной зависимости параметров  $\nu_k^2$  от номера  $k$  в трехмерных решетках приводят расчеты [27, 28] по точным формулам для восьми моментов спектров корреляционных функций.

ВКФ вида (25) применялись для описания общих свойств некоторых динамических систем в работе [22]. Для описания ВКФ парамагнитных спиновых систем функция такого вида впервые появляется, насколько нам известно, в работе Блюма и Хаббарда [29] как результат решения полученного ими приближенного уравнения для автокорреляционной функции типа  $\text{Sp}\{S_{xi}S_{xi}(t)\}/\text{Sp}\{S_{xi}^2\}$  в изотропном гейзенберговском парамагнетике. Для ядерных спиновых систем, связанных секулярным диполь-дипольным взаимодействием, подобная функция  $(1/\text{sh} t)$  была предложена в работе [30] в качестве пробной функции для описания неосциллирующей компоненты ССП ЯМР  $A_0(t)$ . Эта компонента

ССП определяется вкладом спинов «далекого окружения» [31].

Таким образом, как видно из проведенного анализа, для построения корректного микроскопического описания прежде всего необходимо учесть многоспиновые процессы, аналогичные протекающим среди большого числа спинов «далекого окружения» и формирующим крылья спектра ЯМР [32–34]. Экспоненциальной форме крыла, установленной в этих работах, соответствует, согласно работе [28], зависимость  $\nu_k^2 \propto k^2$ .

#### 4. МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ВТОРОГО МОМЕНТА МНОГОКВАНТОВОГО СПЕКТРА

Начнем исследование с рассмотрения систем, описываемых гамильтонианом (2). Как было показано ранее [32, 35], при расчетах спиновой динамики и, в частности, ССП, наилучшее приближение опирается на преимущественный учет продольного  $zz$ -взаимодействия и минимальный учет поперечного взаимодействия (флип-флоп). Приближения подобного сорта опираются на аксиальную симметрию гамильтониана. Именно поэтому можно надеяться на успех и при приложении к более сложной четырехспиновой ВКФ (8). При удержании в гамильтониане (2) только  $zz$ -вклада (т. е. при  $a_{ij} = 0$ ) интересующая нас величина легко вычисляется точно:

$$\begin{aligned} \langle \langle n^2(t, \tau) \rangle \rangle_{zz} &= \sum_f \sin(b_{if}t) \sin(b_{if}\tau) \times \\ &\times \prod_{p \neq f} \cos(b_{ip}(t - \tau)) + 0.5 \prod_p \cos(b_{fp}(t - \tau)) - \\ &- 0.5 \prod_p \cos(b_{fp}(t + \tau)) + \\ &+ \sum_f \sin(b_{if}t) \sin(b_{if}\tau) (P_+(t, \tau) + P_-(t, \tau)), \quad (28) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} P_{\pm}(t, \tau) &= \prod_{p \neq f} (\cos(b_{fp}t) \cos(b_{fp}\tau) \pm \\ &\pm \sin(b_{fp}t) \sin(b_{fp}\tau)). \quad (29) \end{aligned}$$

Проанализируем основные свойства соотношения (28). Сильный рост второго момента в случае реализации обращения времени ( $t = \tau$ ) при наличии большого числа соседей обеспечивается первым слагаемым автокорреляционного вклада (28), которое соответствует выбору  $j = f$ ,  $i = q$  в формуле (8). В указанном случае (большие  $Z$ ) указанный рост

описывается выражением  $B^2 t^2$ , где  $B^2 = \sum_j b_{ij}^2$ . Приведенная оценка справедлива вплоть до времен  $t^2 < (\pi/2)^2 Z/B^2$ . При больших временах квадратичная временная зависимость изменяется на иную в соответствии с функциональной формой зависимости от расстояния, достаточного для взаимодействия между частицами. Так, для интересующего нас диполь-дипольного взаимодействия ( $b_{ij} \sim 1/r_{ij}^3$ ) квадратичная зависимость изменится на линейную (см., например [36]). Однако для представляемой далее теории это несущественно, поскольку при учете поперечного взаимодействия при  $B^2 t^2 > 6$  (этому условию соответствует временной интервал эксперимента [9]) рассмотренный сейчас первый член ряда (38) по флип-флоп-парам будет превзойден вторым членом, если выполнено условие  $(\pi/2)^2 Z > 6$ . Это условие выполняется уже при  $Z > 3$ , тогда как для кристалла адамантана, на котором был выполнен эксперимент [9],  $Z = 192$ .

Последнее слагаемое в правой части соотношения (28) описывает перекрестный вклад во второй момент. В нем прямая и обратная (во времени) эволюции происходят на разных узлах кристаллической решетки (29), что приводит к образованию решеточной петли, препятствующей полной компенсации расфазировки, что, в свою очередь, влечет сохранение затухания. Отметим, что в работе [37] был выполнен расчет временной зависимости амплитуд многоквантовых когерентностей после сохранения только слагаемого с одной проекцией в гамильтониане (3). Перекрестный вклад не учитывался.

Главный для процесса (первый) вклад в (28) имеет на решетке структуру звезды, образованной связями центрального спина  $i$  с соседями. Один из соседей (спин  $f$ ) переворачивается в некоторый момент времени  $t$  на  $180^\circ$ , поэтому при обращении времени (изменении знака гамильтониана) его вклад в фазу продолжает расти, тогда как вклады всех остальных соседей уменьшаются, полностью компенсируясь при  $t = \tau$ .

При подключении поперечного слагаемого, описывающего в гамильтониане (2) флип-флоп-процессы, вклад, аналогичный рассматриваемому, дадут и другие спины  $f$ , связанные с центральным (фиксированным) спином  $i$  цепочкой флип-флоп-процессов (пар) [34]. Указанные процессы удобно отображать с помощью диаграмм. Пример двух флип-флоп-пар показан на рис. 1. Проведенная вертикально линия обозначает границу между прямой и обратной эволюцией во времени в формулах (4), (8). Вершинам соответствует диполь-дипольное взаимодействие между спинами в обозначенные моменты вре-

мени:  $t_m$  по левую сторону от разделительной черты и  $\tau_m$  — по правую. По каждой переменной  $t_m$  ( $\tau_m$ ) выполняется интегрирование в пределах от 0 до  $t_{m-1}$  ( $\tau_{m-1}$ ). Линии на диаграмме соответствуют компонентам спинов  $S_{xp}$ ,  $S_{yp}$  или  $S_{zp}$  в указанных узлах  $i, j, f, p$  и т. д. ( $x$ -компоненты спинов обозначены сплошными линиями,  $y$ -компоненты — штриховыми, а  $z$ -компоненты — пунктирными). Перемножив константы диполь-дипольного взаимодействия, соответствующие вершинам диаграммы (рис. 1а), получаем

$$b_{ij}^2 a_{jk}^2 b_{kp}^2 a_{pq}^2 b_{qf}^2. \quad (30)$$

При той же схеме связей на диаграмме (и при том же произведении констант диполь-дипольного взаимодействия) разделительная черта может находиться между любыми соседними вершинами (см. рис. 1б, в), что означает выбор вершин из разных операторов эволюции в соотношении (8). От расположения вершин зависят временной коэффициент и знак перед ним.

Рассмотрим сначала ситуацию без поворота  $f$ -го спина (первое слагаемое  $S_{xi}(t)$  в (8)) на примере некоторой диаграммы с  $2n$  вершинами. Если две вершины по концам дуги какого-либо из спинов находятся по одну сторону от вертикальной линии, то необходимо ставить знак «-», если по разные, то «+». Пусть все вершины находятся по одну сторону границы (т. е. взяты из одного оператора эволюции). Тогда эти вклады имеют вид

$$(-1)^n \frac{t^{2n}}{(2n)!} \quad \text{или} \quad (-1)^n \frac{\tau^{2n}}{(2n)!}.$$

При пересечении границы одной вершиной (см., например, рис. 1в) знак изменится:

$$-(-1)^n \frac{\tau t^{2n-1}}{(2n-1)!} \quad \text{или} \quad -(-1)^n \frac{t \tau^{2n-1}}{(2n-1)!}.$$

Продолжая передвигать вершины, получим знакопеременный ряд:

$$(-1)^n \sum_{m=1}^{2n} \frac{(-1)^m t^{2n-m} \tau^m}{m!(2n-m)!} = (-1)^n \frac{(t-\tau)^{2n}}{(2n)!}. \quad (31)$$

Перейдем ко второму слагаемому  $\overline{S_{xi}(t)}^{(f)}$  в (8). Теперь, в отличие от других вершин, вершина, соответствующая появлению спина  $f$ , при пересечении границы не меняет знак (точнее, меняет его дважды). Вся разница с рассмотренным выше случаем возникает от вклада в ситуации, показанной на диаграмме рис. 1а, когда половина вершин находится по одну сторону границы, а половина — по другую. Таким образом, вместо выражения (31) получим



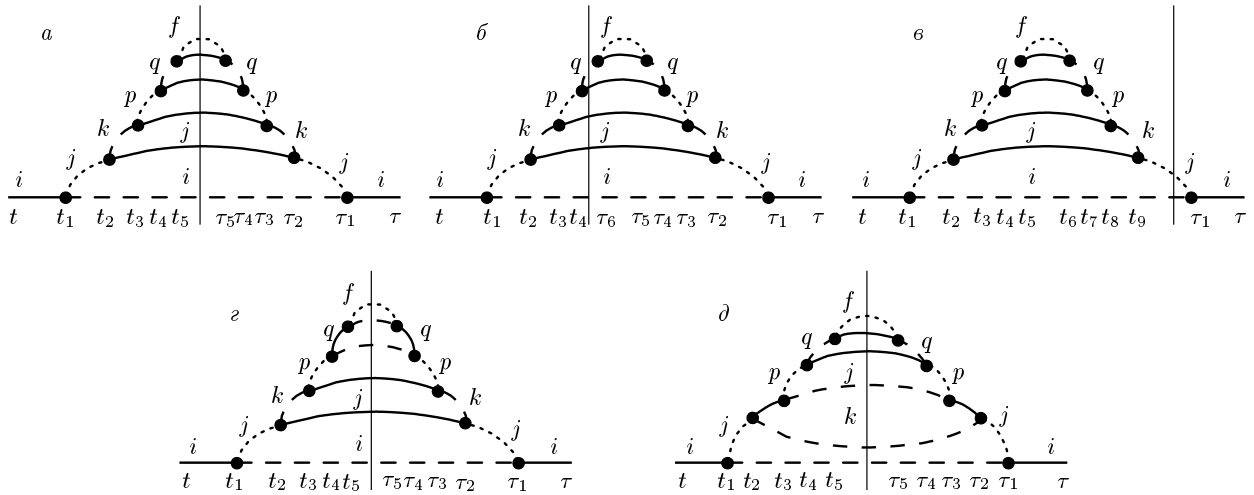


Рис. 1. Примеры диаграмм для цепочек из двух флип-флоп-пар с перевернутой  $z$ -компонентой спина  $f$ , входящей в продольное поле

$$(-1)^n \frac{(t - \tau)^{2n}}{(2n)!} - \frac{2t^n \tau^n}{(n!)^2}. \tag{32}$$

После вычитания (32) из (31) остается только второе слагаемое в (32), взятое со знаком «+».

Согласно формуле (8), следует просуммировать вклады диаграмм по узлам решетки. После чего в пределе  $Z \rightarrow \infty$  получаем вместо произведения констант (30) произведение  $B^6 A^4$  соответствующих решеточных сумм:

$$B^2 = \sum_j b_{ij}^2, \quad A^2 = \sum_j a_{ij}^2. \tag{33}$$

Вернемся к рассматриваемым диаграммам. На рис. 1а в качестве примера для пар, участвующих во флип-флоп-процессах использовано  $yy$ -взаимодействие. В другом примере, приведенном на рис. 1г, во второй паре использовано  $xx$ -взаимодействие. Для получения окончательного ответа, учитывающего все возможные реализации флип-флоп-процессов, их следует просуммировать, что, очевидным образом, дает коэффициент 2 для каждой флип-флоп-пары. Наконец, в каждой флип-флоп-паре мы можем последующую цепочку прицеплять не ко второму спину, а к первому, как это показано на рис. 1д (на примере первой флип-флоп-пары). Перебор возможных вариантов дает еще коэффициент 2 для каждой флип-флоп-пары.

Суммируя все такие цепочки, содержащие различное число флип-флоп-пар, находим для вклада с указанной на диаграммах рис. 1 топологией:

$$\begin{aligned} \langle n^2(t) \rangle_{zd}^{(0)} &= \sum_{m=1}^{\infty} B^2 (4B^2 A^2)^{m-1} t^{4m-2} / ((2m-1)!)^2 = \\ &= \frac{B}{4A} [I_0(y) - J_0(y)], \end{aligned} \tag{34}$$

где  $I_0(y)$ ,  $J_0(y)$  — функции Бесселя,  $y^2 = 8ABt^2$ .

В низшем приближении по флип-флоп-процессам помимо диаграмм, показанных на рис. 1 и соответствующих вхождению выделенного спина  $f$  в виде  $z$ -проекции поля, подобный вклад будут давать диаграммы с аналогичной же топологией цепочки, соответствующие вхождению  $y$ -компоненты выделенного спина  $f$  в последнюю флип-флоп-пару цепочки. Примеры таких диаграмм с двумя флип-флоп-парами показаны на рис. 2. Такие диаграммы с  $y$ -компонентой выделенного спина  $f$  в последней флип-флоп-паре могут быть образованы и при зацеплении этой пары  $xx$ -связью с  $z$ -компонентой спина  $f$  на конце цепочки. Это приведет к удвоению амплитуды перед вкладами в выражении (34). (Подобный вклад не был учтен выше в диаграммах с конечным  $z$ -полем спина  $f$ , поскольку там не учитывались флуктуации поля). Повторяя те же рассуждения, что и в предыдущем случае (34), запишем:

$$\begin{aligned} \langle n^2(t) \rangle_{yd}^{(0)} &= 0.5 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(4B^2 A^2)^m t^{4m}}{((2m)!)^2} = \\ &= \frac{1}{4} [I_0(y) + J_0(y) - 2]. \end{aligned} \tag{35}$$

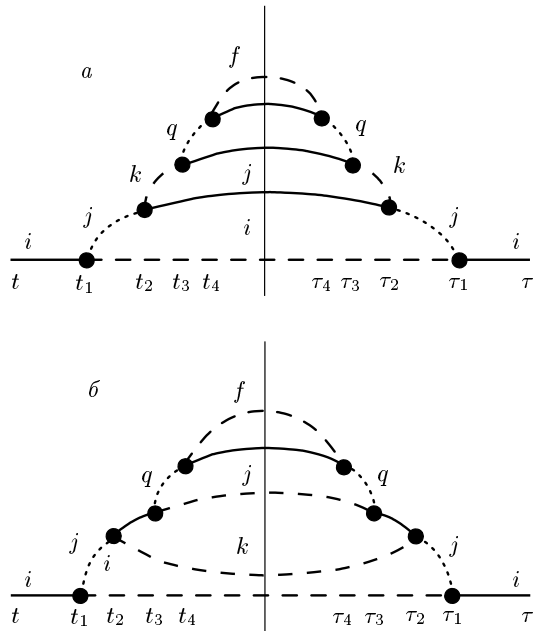


Рис. 2. Примеры диаграмм для цепочек из двух флип-флоп-пар с перевернутой  $y$ -компонентой спина  $f$ , входящей во вторую флип-флоп-пару

Величина  $y$  определена выше.

Полное выражение для искомой функции получают суммированием выражений (34) и (35). Поскольку при больших значениях аргумента  $y$  функции Бесселя  $I_0(y)$  имеют экспоненциальную асимптотику, получаем экспоненциальный рост со временем:

$$\langle n^2(t) \rangle_d^{(0)} \sim \exp(yt).$$

Проведенное рассмотрение демонстрирует, что суммирование указанных цепочек  $0-f$  обеспечивает быстрый рост  $\langle n^2(t) \rangle$ . Взаимодействие спинов цепочки с окружением приведет к замедлению этого роста. Для оценки эффекта воспользуемся простым, но эффективным приближением [32, 35] и «оденем» на рассмотренных диаграммах линии, соответствующие поперечным проекциям спинов, продольным  $zz$ -взаимодействием. Теперь каждой линии, как и в формуле (28), будет соответствовать произведение косинусов, заменяемое при больших  $Z$  гауссовой функцией:

$$g(t_{2k} - \tau_{2k}) = \prod_j \cos(b_{ij}(t_{2k} - \tau_{2k})) \approx \exp\left\{-\frac{(t_{2k} - \tau_{2k})^2 B^2}{2}\right\}. \quad (36)$$

При полной симметрии аргументов  $t_{2k} = \tau_{2k}$  затухание исчезает. Однако при интегрировании симмет-

рия нарушается и затухание уменьшает значение интеграла

$$\int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_4 \dots \int_0^{t_{2m-2}} dt_{2m} \int_0^\tau d\tau_2 \times \\ \times \int_0^{\tau_2} d\tau_4 \dots \int_0^{\tau_{2m-2}} d\tau_{2m} (t - t_2) \dots (t_{2m-2} - t_{2m}) \times \\ \times t_{2m}(\tau - \tau_2) \dots (\tau_{2m-2} - \tau_{2m}) \tau_{2m} \times \\ \times g^2(t_2 - \tau_2) \dots g^2(t_{2m} - \tau_{2m}) g(t - \tau) \quad (37)$$

по сравнению с его значением

$$t^{2m+1} \tau^{2m+1} / ((2m + 1)!)^2$$

из (34). Здесь учтена специфика «одевания» поперечных линий  $zz$ -взаимодействием. Результат одевания не зависит от положения вершин с нечетными номерами (см. рис. 1), также соответствующих  $zz$ -взаимодействию. Поэтому в выражении (37) по переменным  $t_{2k+1}$  и  $\tau_{2k+1}$  выполнено интегрирование.

Для оценки возможной величины уменьшения интеграла заменим  $g^2(t_{2k} - \tau_{2k})$  на  $\delta$ -функцию:

$$g^2(t_{2k} - \tau_{2k}) = \delta(t_{2k} - \tau_{2k}) T.$$

Здесь  $T = \pi^{1/2} / B$  — интеграл от функции Гаусса. После такой замены исключается интегрирование по переменным  $\tau_2, \dots, \tau_{2m}$ . Выполняя интегрирование по переменным  $t_2, \dots, t_{2m}$ , находим:

$$\langle n^2(t) \rangle_{zd}^{(1)} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{2^{m+1} T^m B^2 (4B^2 A^2)^m t^{3m+2}}{(3m + 2)!} = \\ = \frac{1}{6} \left( \frac{B}{T A^2} \right)^{2/3} \times \\ \times \left\{ e^x - 2e^{-x/2} \cos\left(\frac{\sqrt{3}x}{2} - \frac{\pi}{3}\right) \right\}, \quad (38)$$

где

$$x = 2t(A^2 B^2 T)^{1/3} = 2t(A^2 B / 2\sqrt{\pi})^{1/3}.$$

Аналогично после учета затухания в случае (35) получим:

$$\langle n^2(t) \rangle_{yd}^{(1)} = 0.5 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2^m T^m (4B^2 A^2)^m t^{3m}}{(3m)!} = \\ = \frac{1}{6} \left( e^x + 2e^{-x/2} \cos\frac{\sqrt{3}x}{2} \right) - 0.5. \quad (39)$$

Величина  $x$  определена выше. Полное выражение для искомой функции  $\langle n^2(t) \rangle$  получается суммированием выражений (38) и (39).

Таким образом, затухание корреляций уменьшило показатель экспоненты для зависимости  $\langle n^2(t) \rangle$  в  $y/x = (8B/\pi A)^{1/6}$  раз. Для диполь-дипольного взаимодействия ( $B = 2A$ ) это приводит к замедлению в 1.31 раза. Понятно, что если провести «одевание»  $z$ -линий поперечными взаимодействиями, то замедление усилится.

Перейдем теперь к системам с эффективным гамильтонианом (3). В этом случае простейшая цепочка между начальным спином и «повернутым» спином  $f$  строится чередованием  $zz$ - и  $yy$ -взаимодействий, например, как на диаграммах, представленных на рис. 1а-в и рис. 2а. Выбор первой связи, присоединяемой к  $S_{xi}$ , предопределяет остальные. Комбинаторный множитель равен 2, поскольку имеется только две возможности:  $zyzyzy\dots$  — случай указанных диаграмм или  $yzzyzy\dots$  — соответствующие диаграммы получаются из предыдущих заменой  $y$ -линий на  $z$ -линии и наоборот. Однако цепочка может быть построена иначе. В  $j$ -м звене можно присоединить  $zz$ - или  $yy$ -связи к оператору  $S_{xj}$  (см. рис. 1д или рис. 2б). Перебрав все такие возможности, мы получили комбинаторный множитель для цепочки из  $m$  звеньев (см. Приложение):

$$N_m = \frac{2}{3} (2^m - (-1)^m). \quad (40)$$

Выполнив суммирование по всем таким цепочкам, записываем временной ряд:

$$\begin{aligned} \langle n^2(t) \rangle_{eff}^{(0)} &= \sum_{m=1}^{\infty} \frac{N_m (C^2 t^2)^m}{(m!)^2} = \\ &= \frac{2}{3} [I_0(z) - J_0(2Ct)], \quad (41) \end{aligned}$$

где

$$z^2 = 8C^2 t^2, \quad C^2 = \sum_j c_{ij}^2.$$

Учтем теперь влияние взаимодействия спинов цепи с окружением на рост  $\langle n^2(t) \rangle_{eff}$ . Ввиду отсутствия аксиальной симметрии у гамильтониана (3) следует «одевать» на диаграммах цепочек все линии до соответствующих автокорреляционных функций  $\Gamma_x(t)$  или  $\Gamma_y(t) = \Gamma_z(t)$ . После этого получаются очень сложные многократные интегралы по зацепляющимся временным переменным. Для оценки эффекта сделаем следующие упрощения:

1) на диаграммах цепочек, имеющих вид лестниц, будем одевать только отрезки на боковых линиях, а ступеньки (перемычки) оставим не одетыми;

2) вместо функций  $\Gamma_x(t)$  или  $\Gamma_y(t) = \Gamma_z(t)$ , вторые моменты которых отличаются в два раза ( $2C^2$  и  $C^2$ ), возьмем одну функцию  $\Gamma(t)$  в виде функции Гаусса с усредненным вторым моментом  $M_{2c} = 5C^2/4$  (усреднение выполнено с учетом чередования проекций спиновых операторов последовательности звеньев цепочек, рассмотренного в Приложении, согласно которому суммарный второй момент боковой линии цепочки из  $m$  звеньев изменяется от  $mC^2$  для простейшей цепи до  $3mC^2/2$  для цепи с максимальным числом  $m/2$  простейших участков);

3) вклад в нарастание  $\langle n^2(t, \tau) \rangle$  от правой и левой боковых линий, соответствующих двум участкам эволюции в (3), будем оценивать независимо, т. е. считать, что

$$\langle \langle n^2(t, \tau) \rangle \rangle_{eff}^{(1)} \propto G(t)G(\tau). \quad (42)$$

С учетом сделанных предположений функция  $G(t)$  определяется рядом по числу отрезков на боковой линии:

$$\begin{aligned} G(t) &= \sum_{m=1}^{\infty} \omega_c^m \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \dots \\ &\dots \int_0^{t_{m-1}} dt_m \Gamma(t - t_1) \dots \Gamma(t_{m-1} - t_m) \Gamma(t_m), \quad (43) \end{aligned}$$

где  $\omega_c = C\sqrt{2}$  — среднее взаимодействие на одну вершину, полученное на основании сравнения (42) с (41). Ряд (43) легко суммируется после преобразования Лапласа. Для образа Лапласа функции  $G(t)$  находим

$$L_G(p) = \frac{\omega_c w(p)}{1 - \omega_c w(p)}, \quad (44)$$

где  $w(p)$  — образ Лапласа функции Гаусса — интеграл вероятности комплексного аргумента, значения которого приведены в книге [38]. Интересующее нас поведение функции  $G(t)$  на больших временах определяется ближайшим корнем знаменателя правой части (44). Таким путем находим

$$p_{min} = 0.47\sqrt{2M_{2c}}, \quad G(t) \approx \exp(0.743Ct). \quad (45)$$

Наконец, подставив значения (45) в формулу (42), получаем искомую оценку:

$$\langle n^2(t) \rangle_{eff}^{(1)} \approx \exp(1.486Ct) = \exp(0.5\sqrt{M_2} t). \quad (46)$$

Сравнение с показателем экспоненты  $2Ct\sqrt{2}$  временной асимптотики выражения (41) показывает, что после учета затухания корреляций показатель экспоненты уменьшился в 1.9 раза.

Проведенный анализ объясняет, каким образом в соотношении (4) поворот на угол  $\varphi$  вокруг оси  $x$  в сочетании с наличием этапов прямой и обратной эволюции приводит выражение для  $\langle n^2(t) \rangle$  к ряду по степеням времени с положительными коэффициентами вместо обычного знакопеременного ряда для автокорреляционных функций или ССП. При большом числе соседей нам удалось просуммировать главную часть этого ряда — деревья в виде одетых цепочек — и получить экспоненциальный рост  $\langle n^2(t) \rangle$ . Таким образом, мы видим полное соответствие результату (27), полученному с помощью разложения корреляционной функции (5) по ортогональным операторам.

Сделаем несколько заключительных замечаний, касающихся рассмотренной теоретической модели. Отметим, что помимо автокорреляционного с  $j = f$ ,  $i = g$  вклада в (8) возможен выбор и другого набора индексов. При этом количественно поменяется лишь небольшое число слагаемых, что не повлияет на качественное поведение бесконечных рядов.

Как следует из формулы (28),  $zz$ -взаимодействие при наличии малого числа  $Z$  соседей приводит к появлению осцилляций вместо роста второго момента многоквантового ЯМР  $\langle n^2(t, t) \rangle \propto B^2 t^2$ , характерного для этой модели в случае больших  $Z$ . Аналогичные осцилляции амплитуд многоквантовых когерентностей наблюдаются и в одномерной  $xu$ -модели [39], однако вместо обычных косинусов там появляются функции Бесселя. Появление осцилляций — следствие многократных актов взаимодействия одних и тех же соседей. При большом же числе соседей повторными взаимодействиями в силу малости величины  $1/Z$ , можно пренебречь, вследствие чего и появляется монотонный рост второго момента во времени.

## 5. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Наращение во времени числа коррелированно движущихся спинов изучалось методами многоквантовой спектроскопии ЯМР во многих экспериментальных работах. Поведение наибольшего на данный момент числа коррелированных спинов (650) было изучено в алмантане в недавно опубликованной работе [9] при наблюдении эволюции с гамильтонианом (3). Поскольку распределение интенсивностей в многоквантовом спектре оказалось близким к нормальному (1), второй момент распределения определялся путем подбора функции Гаусса близкой ширины. Если быть точным, то извлекалась ве-

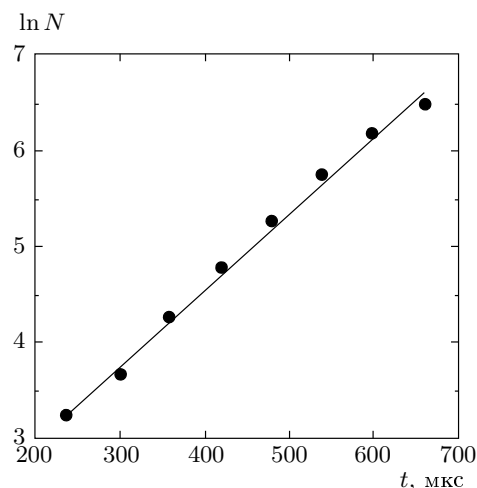


Рис. 3. Зависимость числа коррелированных спинов от времени приготовления. Точки — экспериментальные результаты в алмантане из работы [9]. Прямая линия соответствует формуле (47)

личина  $K = N(t) = 2\langle n^2(t) \rangle$ , получившая название числа коррелированных спинов. Временная зависимость этой величины приведена на рис. 3 в поллогарифмических координатах. Результаты хорошо описываются зависимостью

$$N(t) = A_e \exp(a_e t) \quad (47)$$

с параметрами, найденными методом наименьших квадратов,

$$A_e = 4.0, \quad a_e = 0.0079 \text{ мкс}^{-1} = 0.3(M_2)^{1/2}. \quad (48)$$

Для получения безразмерной величины в (48) мы воспользовались теоретическим значением второго момента спектра поглощения ЯМР алмантана, рассчитанным в работе [5]:  $(M_2)^{1/2} = 4.19$  кГц. В работе [9] экспериментальное значение  $M_2$  не приведено, но, насколько можно судить по приведенному ССП, близко к теоретическому.

Наша оценка показателя экспоненты (46) превосходит значение  $a_e$  в (48) в 1.65 раза. Вероятно, это указывает прежде всего на недостаточно корректный учет затухания корреляций при сделанных приближениях. Хотя какой-то вклад в величину этого отношения может дать и отклонение распределения интенсивностей от функции Гаусса.

## 6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенное исследование связывает временную зависимость второго момента  $\langle n^2(t) \rangle$ , характеризую-

щего число динамически коррелированных спинов, со свойствами спиновой системы. Наиболее быстрый экспоненциальный рост имеет место в системах с большим числом соседей, при описании которых можно пренебречь корреляцией вкладов, создаваемых различными соседями в локальное поле, возникающее на третьем спине. В этом случае при наличии взаимодействия достаточно общего вида во временном ряду для  $\langle n^2(t) \rangle$  главный вклад образуют деревья. Экспоненциальную зависимость мы получили двумя способами: во-первых, суммируя одетые цепочки во временном ряду для  $\langle n^2(t) \rangle$ , во-вторых, методом разложения корреляционных функций (5) по ортогональным операторам. Указанному случаю деревьев соответствует квадратичный рост параметров  $\nu_k^2$  в зависимости от номера. Сравнение же с экспериментом ясно демонстрирует, что реальные трехмерные системы могут быть отнесены к системам упомянутого выше сорта.

Для систем с гамильтонианом «изинговского» типа, т. е. систем, в гамильтониане которых присутствует взаимодействие только между проекциями спинов одного вида, временная зависимость  $\langle n^2(t) \rangle$  ослабевает до степенной:  $\langle n^2(t) \rangle \propto t^2$ . В этом случае во временном ряду для  $\langle n^2(t) \rangle$  остаются диаграммы в виде звезд, которые составляют небольшую часть всех деревьев. Параметры  $\nu_k^2$  разложения по ортогональным операторам растут линейно в зависимости от номера.

В одномерных системах получена еще более слабая зависимость  $\langle n^2(t) \rangle \sim t$ . Параметры  $\nu_k^2$  разложения по ортогональным операторам перестают зависеть от номера (замораживаются), а среди диаграмм остаются только простые (неодетые) цепочки (без суммирования по решетке).

Усиление закона нарастания числа динамически коррелированных спинов при увеличении размерности пространства следовало из теории, предложенной ранее в работе [5]. Главным приближением этой теории является предположение о том, что кластер коррелированных спинов плотный и растет только на поверхности. Поскольку при уменьшении размерности пространства уменьшается доля спинов на поверхности по сравнению с полным числом спинов, скорость роста уменьшается. Образование плотного кластера означает наличие коллективного, сильно коррелированного движения спинов. Наоборот, изложенные выше результаты предполагают нарастание числа динамически коррелированных спинов при сохранении независимости воздействия на спин каждого из его соседей. Вследствие этого предлагаемая теория

влечет более сильный рост  $N(t)$  во времени — экспоненциальный, а не степенной. Разумеется, в действительности некоторая коррелированность между взаимодействиями с соседями у трехмерных систем должна быть, но не такая сильная, как в теории, предложенной в работе [5]. Например, учет корреляции вкладов различных соседей в локальное поле на третьем спине приводит к увеличению координаты особой точки временных корреляционных функций на 10–20% [33, 34].

Благодарим Ф. С. Джепарова за обсуждение результатов и полезные замечания.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

В системах с эффективным гамильтонианом (3) простейшая цепочка между начальным спином и «перевернутым» спином  $f$  строится чередованием  $zz$ - и  $yy$ -взаимодействий. Выбор первой связи, присоединяемой к  $S_{xi}$ , предопределяет остальные. В общем случае для цепочки, состоящей из  $q$  простых участков, комбинаторный множитель будет равен  $2^q$ . Для нахождения полного числа  $N_m$  различных цепочек из  $m$  звеньев следует рассмотреть и просуммировать  $2^q$  аналогичных множителей при всех возможных разбиениях числа звеньев между  $q$  участками при условии

$$m = \sum_{i=1}^q m_i.$$

Для выполнения этой операции введем производящие функции искомым чисел, чисел простых цепей (концевых участков) и внутренних участков, соответственно,

$$F = \sum_{m=1}^{\infty} N_m \theta^m,$$

$$F_1 = \sum_{m=1}^{\infty} 2\theta^m = \frac{2\theta}{1-\theta}, \quad F_2 = \sum_{m=2}^{\infty} 2\theta^m = \frac{2\theta^2}{1-\theta},$$

где  $\theta$  — формальный параметр. На основании описанных выше правил построения цепей получаем

$$\begin{aligned} F(\theta) &= \sum_{q=0}^{\infty} (F_2(\theta))^q F_1(\theta) = \\ &= \frac{F_1(\theta)}{1-F_2(\theta)} = \frac{2\theta}{(1+\theta)(1-2\theta)}. \end{aligned}$$

Отсюда, перемножив два ряда по степеням  $\theta$ , находим для коэффициента перед  $\theta^m$  искомое выражение (40).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Балеску, *Равновесная и неравновесная статистическая механика*, т. 2, Мир, Москва, (1978).
2. J. Baum, M. Munovitz, A. N. Garroway, and A. Pines, *J. Chem. Phys.* **83**, 2015 (1985).
3. M. Munovitz and A. Pines, *Adv. Chem. Phys.* **6**, 1 (1987).
4. Р. Эрнст, Дж. Боденхаузен, А. Вокаун, *ЯМР в одном и двух измерениях*, Мир, Москва (1990).
5. D. H. Levy and K. K. Gleason, *J. Phys. Chem.* **96**, 8126 (1992).
6. S. Lacelle, S. Hwang, and B. Gerstein, *J. Chem. Phys.* **99**, 8407 (1993).
7. G. Cho and J. P. Yesinowski, *J. Chem. Phys.* **100**, 15716 (1996).
8. C. Ramanathan, H. Cho, P. Cappellaro, G. S. Boutis, and D. G. Cory, *Chem. Phys. Lett.* **369**, 311 (2003).
9. H. G. Krojanski and D. Suter, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 090501 (2004).
10. H. Cho, T. D. Ladd, J. Baugh, D. G. Cory, and C. Ramanathan, *Phys. Rev. B* **72**, 054427 (2005).
11. J.-S. Lee and A. K. Khitrin, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 150504 (2005).
12. J.-S. Lee and A. K. Khitrin, *J. Chem. Phys.* **122**, 041101 (2005).
13. R. H. Schneder and H. Schmiedel, *Phys. Lett. A* **30**, 298 (1969).
14. W. K. Rhim, A. Pines, and J. S. Waugh, *Phys. Rev. B* **3**, 684 (1971).
15. A. K. Khitrin, *Chem. Phys. Lett.* **274**, 217 (1997).
16. А. Абрагам, *Ядерный магнетизм*, Изд-во иностр. лит., Москва (1963), гл. 4.
17. У. Хеберлен, М. Меринг, *ЯМР высокого разрешения в твердых телах*, Мир, Москва (1980).
18. F. Lado, J. D. Memory, and G. W. Parker, *Phys. Rev. B* **4**, 1406 (1971).
19. M. H. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1579 (1984).
20. M. H. Lee and J. Hong, *Phys. Rev. B* **32**, 7734 (1985).
21. J. M. Liu and G. Müller, *Phys. Rev. A* **42**, 5854 (1990).
22. M. H. Lee, I. M. Kim, W. P. Cummings, and R. Dekeyser, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 3187 (1995).
23. В. Л. Боднева, А. А. Лундин, А. А. Милютин, *ТМФ* **106**, 370 (1996).
24. В. Е. Зобов, А. А. Лундин, *ТМФ* **141**, 1737 (2004).
25. А. А. Лундин and В. Е. Зобов, *J. Magn. Reson.* **26**, 229 (1977).
26. А. П. Прудников, Ю. А. Брычков, О. И. Марищев, *Интегралы и ряды. Специальные функции*, разд. 5.7.11, Наука, Москва (1983).
27. J. Jensen, *Phys. Rev. B* **52**, 9611 (1995).
28. M. Böhm, H. Leschke, M. Henneke, V. S. Viswanath, J. Stolze, and G. Müller, *Phys. Rev. B* **49**, 5854 (1994).
29. M. Blume and J. Hubbard, *Phys. Rev. B* **1**, 3815 (1970).
30. M. Engelsberg and I. J. Lowe, *Phys. Rev. B* **10**, 822 (1974).
31. А. А. Лундин, Б. Н. Провоторов, *ЖЭТФ* **70**, 2201 (1976).
32. А. А. Лундин, А. В. Макаренко, and В. Е. Зобов, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 10131 (1990).
33. В. Е. Зобов, М. А. Попов, *ЖЭТФ* **124**, 89 (2003).
34. В. Е. Зобов, М. А. Попов, *ТМФ* **136**, 463 (2003).
35. В. Е. Зобов, А. А. Лундин, *ЖЭТФ* **106**, 1097 (1994).
36. Ф. С. Джепаров, А. А. Лундин, Т. Н. Хазанович, *ЖЭТФ* **92**, 554 (1987).
37. А. К. Хитрин, *ЖЭТФ* **82**, 1172 (1996).
38. *Справочник по специальным функциям*, под ред. М. Абрамовица, И. Стиган, Наука, Москва (1979).
39. С. И. Доронин, И. И. Максимов, Э. Б. Фельдман, *ЖЭТФ* **118**, 687 (2000).