

МНОГОСПИНОВЫЕ КОГЕРЕНТНОСТИ И АСИМПТОТИЧЕСКОЕ ПОДОБИЕ ВРЕМЕННЫХ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

*В. Л. Боднева**, *А. А. Лундин***

*Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук
117977, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 14 января 2009 г.

Исследовано развитие во времени многоспиновых (n -частичных) корреляций в твердом теле (рост числа коррелированных спинов), наблюдаемое методами многоквантовой спектроскопии ЯМР. Показано, что вклады во временные корреляционные функции, описывающие это развитие, обусловленные спинами непосредственного окружения каждого из спинов в решетке, взаимно асимптотически подобны. Как оказалось, бесконечная система связанных обыкновенных дифференциальных уравнений для временных корреляционных функций в этом случае эквивалентна уравнению в частных производных диффузионного типа с чисто мнимым коэффициентом диффузии. Получено его аналитическое решение. Сделан вывод о том, что развитие многоспиновых корреляций, вероятно, обусловлено многочастичными процессами, происходящими среди спинов «далекого» (по отношению к некоторому спину) окружения, аналогичными процессам, формирующим крылья линии поглощения ЯМР.

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

1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема фазовой релаксации, обусловленной спин-спиновым взаимодействием в парамагнитных спиновых системах твердых тел, представляет собой одну из самых фундаментальных, но и наиболее трудных задач в физике магнитного резонанса и родственных явлений (таких как, например, магнитная часть рассеяния нейтронов). Сформулированная еще в первых работах по ЯМР [1] эта проблема по-прежнему актуальна, несмотря на сотни работ, посвященных ее изучению (см., например, [2–7] и ссылки в этих статьях).

Изначально основные теоретические исследования были направлены на расчет и описание различных временных корреляционных функций (ВКФ) «низшего порядка», непосредственно наблюдаемых при различных не слишком изошренных экспериментах по изучению магнитного резонанса и кросс-релаксации [8]. Наиболее распространенной

ВКФ такого сорта является так называемый сигнал свободной прецессии (ССП), фурье-образ которого представляет собой спектр поглощения ЯМР [9].

Новым ярким стимулом к изучению как упомянутых ВКФ, так и существенно более сложных явилось становление и развитие многоквантовой ЯМР-спектроскопии [10] и, в особенности, реализация с помощью ее методов компьютерных алгоритмов на спиновых системах с целью использовать последние для проведения квантовых вычислений [11, 12]. Кроме того, исследование упомянутых выше ВКФ различного рода имеет фундаментальный общефизический интерес как с точки зрения физики твердого тела (в том числе и прикладных ее аспектов), так и для статистической механики необратимых процессов.

Теоретические исследования увеличения числа коррелированно движущихся частиц в процессе временной эволюции многочастичной динамической системы началось еще в начале 60-х годов прошлого века в работах «Брюссельской школы» И. Пригожина [13]. Однако лишь теперь, благодаря появлению экспериментальных методик многокванто-

*E-mail: vbodneva@yandex.ru

**E-mail: andylun@orc.ru

вой ЯМР-спектроскопии, появилась возможность наблюдать развитие многочастичных корреляций во времени [14–16]. С другой стороны, не будет лишним отметить, что основную практическую пользу методы многоквантовой ЯМР-спектроскопии приносили до сих пор лишь при исследовании кластеров и локальных структур, когда интерпретация многоквантового спектра относительно не сложна. На сравнительно небольших же спиновых системах сейчас апробируются и основные вычислительные алгоритмы [14, 17]. Для небольших систем теоретические результаты удается получить с помощью численных расчетов, в то время как для изучения больших систем (опубликованы результаты экспериментов, в процессе которых изучению подвергалось вплоть до 5000 коррелированных спинов [15]) необходимы совершенно иные теоретические подходы. Именно большие системы представляют, в отличие от сравнительно небольших модельных систем, принципиальный интерес и для изучения твердых тел, и для изучения возможности проведения квантовых вычислений, и для статистической механики необратимых систем.

В частности, отсутствие корректной теории, позволяющей интерпретировать экспериментальные результаты, является основополагающим сдерживающим фактором развития и использования методов многоквантовой ЯМР-спектроскопии для исследований в твердом теле.

В настоящей работе показано, что многоспиновые ВКФ, возникающие в бесконечной иерархии связанных дифференциальных уравнений, первым из которых является уравнение для ССП, а остальные описывают развитие во времени многоспиновых корреляций асимптотически (для больших времен и большого числа частиц n (номеров ВКФ)), взаимно подобны, а бесконечная система связанных обыкновенных дифференциальных уравнений сворачивается к уравнению диффузии в частных производных с чисто мнимым коэффициентом диффузии. Получено аналитическое решение. Теория применима для описания ВКФ кристаллов с большим числом спинов в ячейке (определение ячейки смотри в работах [7, 18, 19], а также в следующем разделе).

2. ГАМИЛЬТониан И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ СПИНОВОЙ ДИНАМИКИ

Гамильтониан спиновой системы с анизотропным гейзенберговским взаимодействием имеет вид

$$H = \sum_{i>j} \{ \Delta_{ij} S_{zi} S_{zj} + I_{ij} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) \} = H_{zz} + H_{ff}. \quad (1)$$

В частности, при

$$\Delta_{ij} = b_{ij}, \quad I_{ij} = -\frac{b_{ij}}{4}, \quad b_{ij} = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r_{ij}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})$$

выражение (1) описывает секулярную часть межъядерного диполь-дипольного взаимодействия, полностью ответственного за уширение спектров ЯМР и, соответственно, за всю динамику спиновой системы в немагнитных диамантных твердых телах [9]. Здесь r_{ij} — расстояние между спинами i и j в решетке, θ_{ij} — угол между направлением зеемановского поля H_0 и вектором \mathbf{r}_{ij} , γ — гиромагнитное отношение ядер. Для удобства гамильтониан (1) перепишем в виде

$$H = \sum_{i>j} \left\{ \frac{3}{2} b_{ij} S_{zi} S_{zj} - \frac{1}{2} b_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \right\} = H_{zz}^0 + H_{ex}. \quad (2)$$

Как известно [9], ССП, возникающий после приложения к равновесной ядерной спиновой системе $\pi/2$ -импульса, пропорционален ВКФ, определяемой во вращающейся с ларморовской частотой системе координат соотношением

$$A_0(t) = \frac{\text{Sp} \{ S_x(t) S_x \}}{\text{Sp} \{ S_x^2 \}} = \frac{\text{Sp} \{ S^+(t) S^- \}}{\text{Sp} \{ S^+ S^- \}}, \quad (3)$$

где $S_x = \sum_i S_{xi}$ — суммарная x -компонента спина системы, удовлетворяющая уравнению Гейзенберга;

$$dS_x/dt = i[H, S_x]. \quad (4)$$

В уравнении (4) и далее энергии измеряются в частотных единицах. Формула (3) является следствием высокотемпературного приближения, с большой точностью справедливого для ЯМР [9].

В работе [20] с помощью разложения по ортонормированному базису, построенному рекуррентным образом с применением разложения Грама–Шмидта из «многокоммутаторных операторов» таким образом, что на каждом последующем шаге добавляются какие-либо проекции по крайней мере еще одного нового спина из рассматриваемой спиновой системы (и соответственно дополнительное суммирование по новому решеточному индексу), было показано, что задача о вычислении ВКФ (3) полностью эквивалентна решению практически бесконечной системы дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \dot{A}_0(t) &= i\nu_0^2 A_1(t), \\ \dot{A}_1(t) &= i(A_0(t) + \nu_1^2 A_2(t)), \\ \dots & \\ \dot{A}_n(t) &= i(A_{n-1}(t) + \nu_n^2 A_{n-1}(t)), \\ \dots & \end{aligned} \tag{5}$$

с начальными условиями $A_0(0) = 1, A_n(0) = 0, n \geq 1$. Функции $\{A_i(t)\}$ — «многокоммутаторные» (многочастичные) ВКФ, поскольку каждое дифференцирование ССП $A_0(t)$ из (3), добавляя операцию коммутирования, добавляет тем самым еще одну частицу (оператор) с новым, вообще говоря, индексом суммирования по решетке. Параметры $\{\nu_i^2\}$, свойства которых и определяют решение системы, связаны с моментами линии поглощения:

$$\nu_n^2 = D_{n-1}D_{n+1}/D_n^2, \tag{6}$$

$\{D_n\}$ — определители, имеющие вид

$$D_n = \begin{vmatrix} 1M_1 \dots M_n \\ M_1M_2 \dots M_{n+1} \\ \dots \\ M_nM_{n+1} \dots M_{2n} \end{vmatrix}. \tag{7}$$

Здесь $\{M_j\}$ — моменты, т. е. коэффициенты разложения в ряд по степеням времени ССП:

$$A_0(t) = \sum_{n=0}^{\infty} i^{2n} (M_{2n}/2n!) t^{2n}. \tag{8}$$

Вследствие парамагнетизма системы (высокие температуры) лишь моменты четного порядка в выражениях (7), (8) отличны от нуля. Для удобства приведем выражения для нескольких первых коэффициентов:

$$\begin{aligned} D_{-1} &= D_0 = 1, \quad D_1 = M_2, \\ D_2 &= M_2(M_4 - M_2^2), \\ D_3 &= (M_4 - M_2^2)(M_2M_6 - M_4^2), \\ \nu_0^2 &= M_2 = \frac{9}{4} \sum_j b_{ij}^2, \\ \nu_1^2 &= \frac{M_4 - M_2^2}{M_2}, \quad \nu_2^2 = \frac{M_2M_6 - M_4^2}{M_4 - M_2^2} M_2. \end{aligned} \tag{9}$$

Громоздкие выражения, полученные нами с помощью компьютерных символьных вычислений, для ν_3, ν_4 и ν_5 приведены в Приложении.

Соотношения (5)–(9), определенные в принципе для всего кристалла, можно, поскольку решение системы полностью определяется коэффициентами

$\{\nu_i^2\}$, отнести только к компоненте ССП, обусловленной спинами ячейки [18, 21]. В работах [18, 21] показано, что в кристаллах с большим числом ближайших соседей, окружающих некоторый выделенный (любой) спин решетки, весь кристалл можно разбить по отношению к выделенному спину на две области. В одной из них спины движутся коррелированно по отношению к выделенному спину, а в другой — нет. Область с коррелированным движением была названа ячейкой [18, 21]. Подчеркнем, что в силу глубочайшего парамагнетизма системы пространственные корреляции полностью отсутствуют и речь идет исключительно о временных корреляциях, возникающих благодаря слагаемому H_{ff} в гамильтониане (1). Практически приближения работ [18, 21], как и других работ, использующих понятие «ячейки», представляют собой разложение по числу обратному числу Z спинов в ячейке (т. е. фактически [18, 21], спинов ближайшего окружения выделенного спина). Хотя чисто параметрически точность указанного приближения определяется величиной параметра $1/Z$, при расчетах появляется дополнительная «числовая малость», обусловленная, по-видимому, аксиальной симметрией задачи [18, 21] (z -компонента полного спина системы — интеграл движения). В то время, как компонента ССП, обусловленная спинами, расположенными вне ячейки, может быть описана достаточно просто [18, 21], расчет вклада в ССП от ячейки весьма нетривиален именно вследствие существенной роли корреляционных эффектов.

Для последующего решения систему уравнений (5) целесообразно симметризовать. Для этого сделаем преобразование

$$A_0 = \tilde{B}_0, \quad \tilde{A}_k = s_k \tilde{B}_k, \quad k = 1, 2, \dots \tag{10}$$

Получим систему

$$\begin{aligned} \dot{\tilde{B}}_0 &= i\nu_0^2 s_1 \tilde{B}_1, \\ \dot{\tilde{B}}_1 &= i(1/s_1) (\tilde{B}_0 + \nu_1^2 s_2 \tilde{B}_2), \\ \dot{\tilde{B}}_2 &= i(1/s_2) (s_1 \tilde{B}_1 + \nu_2^2 s_3 \tilde{B}_3), \\ \dots & \\ \dot{\tilde{B}}_n &= i(1/s_n) (s_{n-1} \tilde{B}_{n-1} + \nu_n^2 s_{n+1} \tilde{B}_{n+1}), \\ \dots & \end{aligned} \tag{11}$$

При заданном s_1 остальные $\{s_k\}$ выбираются для симметризации системы однозначно:

$$\begin{aligned} \nu_1^2 s_2 = 1 &\Rightarrow s_2 = 1/\nu_1^2, \\ \nu_2^2 s_3 = s_1 &\Rightarrow s_3 = s_1/\nu_2^2, \\ \dots & \\ \nu_n^2 s_{n+1} = s_{n-1} &\Rightarrow s_{n-1} = s_1/\nu_n^2. \end{aligned} \tag{12}$$

Теперь система (11) может быть переписана в виде

$$\begin{aligned} \dot{\tilde{B}}_0 &= i\nu_0^2 s_1 B_1 = i\mu_0 \tilde{B}_1, \\ \dot{\tilde{B}}_1 &= i(1/s_1) (\tilde{B}_0 + \tilde{B}_2) = i\mu_1 (\tilde{B}_0 + \tilde{B}_2), \\ \dot{\tilde{B}}_2 &= i(s_1/s_2) (\tilde{B}_1 + \tilde{B}_3) = i\mu_2 (\tilde{B}_1 + \tilde{B}_3), \\ \dots & \\ \dot{\tilde{B}}_m &= i(s_{m-1}/s_m) (\tilde{B}_{m-1} + \tilde{B}_{m+1}) = \\ &= i\mu_m (\tilde{B}_{m-1} + \tilde{B}_{m+1}), \\ \dots & \end{aligned} \tag{13}$$

Система (5) бесконечна, поэтому выбор s_1 произволен. В работе [22] приведена общая процедура симметризации системы (5) при замораживании коэффициентов, начиная с некоторого m , т.е. все ν_n^2 ($n = m, m + 1, \dots$) равны ν_m^2 . В данной работе будем предполагать, что $\nu_n^2 = \nu_0^2$ ($n = 0, 1, 2, \dots$).

Выберем s_1 так, чтобы $\mu_0 = \mu_1$. Тогда получим

$$\begin{aligned} \nu_0^2 s_1 = 1/s_1 &\Rightarrow s_1 = 1/\nu_0, \\ \mu_0 = \mu_1 &= \nu_0. \end{aligned}$$

Используя формулу (12) и наше предположение, что все $\nu_n^2 = \nu_0^2$ ($n = 0, 1, 2, \dots$), легко показать, что все $\mu_k = \nu_0$ ($k = 0, 1, 2, \dots$). Таким образом, получим следующую систему:

$$\begin{aligned} dB_0(t)/dt &= i\nu_0^2 B_1(t), \\ dB_1(t)/dt &= i\nu_0^2 (B_0(t) + B_2(t)), \\ dB_2(t)/dt &= i\nu_0^2 (B_1(t) + B_3(t)), \\ \dots & \\ dB_n(t)/dt &= i\nu_0^2 (B_{n-1}(t) + B_{n+1}(t)), \\ \dots & \end{aligned} \tag{14}$$

Отметим, что возможность получения корректного решения системы (5) с помощью замораживания констант $\{\nu_i\}$ и вопросы сходимости решения в зависимости от i и размерности пространства рассмотрены в работе [22].

3. ВЗАИМНОЕ ПОДОБИЕ ВРЕМЕННЫХ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ

Если говорить языком многоквантовой ЯМР-спектроскопии, система уравнений (5) отражает процесс передачи односпиновой одноквантовой

когерентности $A_0(t)$ многоспиновым одноквантовым когерентностям (функции $\{A_i(t)\}$) [10, 23, 24].

В работах [7, 22] было показано, что для кристаллов с большим числом ближайших соседей (большим числом спинов в ячейке, Z) весьма удовлетворительное описание компоненты ССП, обусловливаемое ячейкой, достигается при замораживании констант уже в низшем приближении: $\nu_k = \nu_0$ для любых номеров $\{i\}$. Выполняя замену переменных $\tau = \nu_0 t$, получим окончательно в указанном приближении:

$$\begin{aligned} dB_0/d\tau &= iB_1(\tau), \\ dB_1/d\tau &= i(B_0(\tau) + B_2(\tau)), \\ dB_2/d\tau &= i(B_1(\tau) + B_3(\tau)), \\ \dots & \\ dB_n(\tau)/d\tau &= i(B_{n-1}(\tau) + B_{n+1}(\tau)), \\ \dots & \end{aligned} \tag{15}$$

$$\tau = \nu_0 t, \quad A_0(\tau) = B_0(\tau),$$

$$A_n = (1/\nu_0^n) B_n, \quad n = 1, 2, \dots$$

Введем вместо дискретной величины n ($n = 0, 1, 2, \dots$) величину x и функцию $B(x, \tau)$, полагая $B(0, \tau) = B_0(\tau)$, $B(1, \tau) = B_1(\tau), \dots, B(n, \tau) = B_n(\tau)$. В этих обозначениях система (15) есть система разностных уравнений [25] в выбранных точках (шаг по x , $h = 1$). Действительно, рассмотрим n -е уравнение:

$$dB_n(\tau)/d\tau = i(B_{n-1}(\tau) + B_{n+1}(\tau)).$$

Запишем его в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial B_n(\tau)}{\partial \tau} &= i \frac{B_{n-1}(\tau) - 2B_n(\tau) + B_{n+1}(\tau)}{h^2} + \\ &+ 2iB_n(\tau), \tag{16} \\ n &= 1, 2, \dots, \quad h = 1. \end{aligned}$$

Первое слагаемое в правой части (16) — это вторая производная по x функции $B(x, \tau)$ в точке $x = n$. Таким образом, в непрерывном случае получим уравнение

$$\begin{aligned} \frac{\partial B(x, \tau)}{\partial \tau} &= i \frac{\partial^2 B(x, \tau)}{\partial x^2} + 2iB(x, \tau), \tag{17} \\ 0 &< x < \infty. \end{aligned}$$

Разумеется, замена системы (15) уравнением (17) справедлива, вообще говоря, лишь для достаточно больших номеров n ($n \gg 1$), когда разницей между числами n и $n + 1$ можно пренебречь.

Первое уравнение системы (15) нельзя записать в виде (16), т.е. оно не является разностным для

уравнения (17) в точке $x = 0$. Введем «фиктивную» точку $x = -1$ и положим $B(-1, \tau) = 0$. Тогда уравнение (16) будет выполнено и для $n = 0$, а уравнение (17) справедливо для $-1 < x < \infty$ с граничным условием $B(-1, \tau) = 0$.

Чтобы свести задачу к классической первой краевой задаче для уравнения теплопроводности на полуоси, сделаем замену переменной

$$z = x + 1 \tag{18}$$

и получим уравнение

$$\frac{\partial B(z, \tau)}{\partial \tau} = i \frac{\partial^2 B(z, \tau)}{\partial z^2} + 2iB(z, \tau), \quad 0 < z < \infty \tag{19}$$

с граничным условием $B(0, \tau) = 0$ и начальным условием $B(z, 0) = \delta(z - 1)$.

Сведем задачу к однородному уравнению теплопроводности. Положим, что

$$B(z, \tau) = \exp(2i\tau)u(z, \tau). \tag{20}$$

Получим уравнение теплопроводности с мнимым коэффициентом диффузии:

$$\frac{\partial u(z, \tau)}{\partial \tau} = i \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}, \quad 0 < z < \infty, \tag{21}$$

$$u(0, \tau) = 0, \quad u(z, 0) = \delta(z - 1).$$

Решением этого уравнения является функция Грина $G(z, \xi, \tau)$ для задачи (21) в точке $\xi = 1$:

$$u(z, \tau) = G(z, 1, \tau) = \frac{1}{2\sqrt{\pi i \tau}} \times \left[\exp \left\{ -\frac{(z-1)^2}{4i\tau} \right\} - \exp \left\{ -\frac{(z+1)^2}{4i\tau} \right\} \right]$$

или

$$u(z, \tau) = \frac{1}{2\sqrt{\pi \tau}} \exp \left(-\frac{i\pi}{4} \right) \times \left[\exp \frac{i(z-1)^2}{4\tau} - \exp \frac{i(z+1)^2}{4\tau} \right]. \tag{22}$$

Переходя к переменной x и используя соотношение (20), запишем функции $B(x, \tau)$ в виде

$$B(x, \tau) = \frac{1}{2\sqrt{\pi \tau}} \times \exp \left\{ i \left(2\tau - \frac{\pi}{4} \right) \right\} \left[\exp \frac{ix^2}{4\tau} - \exp \frac{i(x+2)^2}{4\tau} \right].$$

Возвращаясь к исходным функциям, найдем

$$A_n(t) = \frac{1}{\nu_0^n} \frac{1}{2\sqrt{\pi \nu_0 t}} \exp \left\{ i \left(2\nu_0 t - \frac{\pi}{4} \right) \right\} \times \left[\exp \frac{in^2}{4\nu_0 t} - \exp \frac{i(n+2)^2}{4\nu_0 t} \right], \tag{23}$$

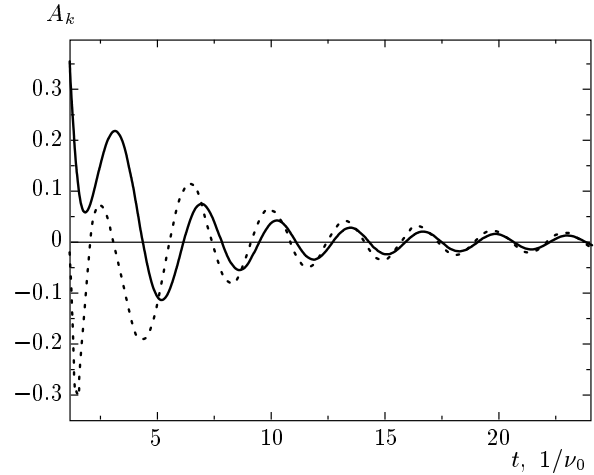


Рис. 1. Синхронизация временных корреляционных функций $A_4(t)$ (сплошная кривая) и $A_6(t)$ (пунктирная)

откуда, в частности, следует:

$$A_0(t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi \nu_0 t}} \exp \left\{ i \left(2\nu_0 t - \frac{\pi}{4} \right) \right\} \times \left[1 - \exp \frac{i}{\nu_0 t} \right],$$

$$A_1(t) = \frac{1}{\nu_0} \frac{1}{2\sqrt{\pi \nu_0 t}} \exp \left\{ i \left(2\nu_0 t - \frac{\pi}{4} \right) \right\} \times \left[\exp \frac{i}{4\nu_0 t} - \exp \frac{9i}{4\nu_0 t} \right], \tag{24}$$

$$A_2(t) = \frac{1}{\nu_0^2} \frac{1}{2\sqrt{\pi \nu_0 t}} \exp \left\{ i \left(2\nu_0 t - \frac{\pi}{4} \right) \right\} \times \left[\exp \frac{i}{\nu_0 t} - \exp \frac{4i}{\nu_0 t} \right], \dots$$

Как видно из соотношений (22)–(24), полученные ВКФ взаимно подобны при больших временах, причем для каждой пары фиксированных значений $n, n + k$ взаимное подобие проявляется при временах тем больших, чем больше n . Физически это совершенно понятно: растекание «газа спиновых корреляций» происходит не мгновенно. Синхронизация ВКФ и сглаживание начальных условий ($A_0(t) = 1, A_n(t) = 0, n \geq 1$) обуславливает временную задержку. Сказанное иллюстрируется рис. 1, 2. На рис. 1 представлены функции $A_4(t)$ и $A_6(t)$, на рис. 2 — функции $A_{10}(t)$ и $A_{12}(t)$. Хотя, как уже отмечалось выше, замена дискретной переменной n на непрерывную x справедлива лишь для достаточно больших значений n , мы рискнули рассчитать и сравнить функцию $A_0(t)$ с точным решением системы уравнений (14), получающимся при замораживании

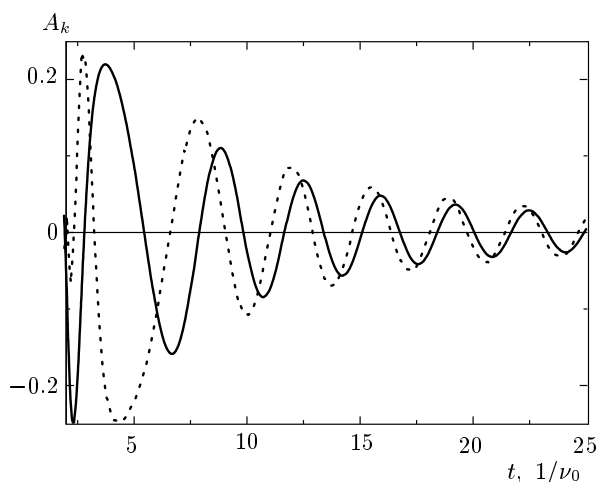


Рис. 2. Синхронизация временных корреляционных функций $A_{10}(t)$ (сплошная кривая) и $A_{12}(t)$ (пунктирная)

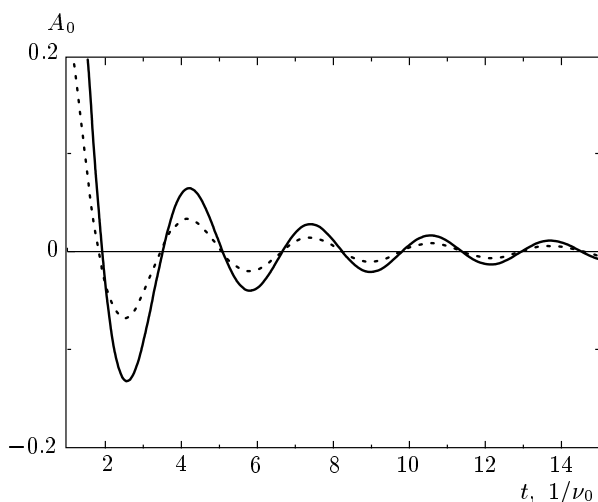


Рис. 3. ВКФ $A_0(t)$. Расчет по формуле (24) — сплошная кривая, точные результаты из работ [7, 22] — пунктирная

всех констант, начиная с первой ($\nu_m = \nu_0$ при всех $m \geq 0$), т. е. фактически сравнить с осциллирующей частью пробной функции Абрагама [7, 9, 22]. Полученные результаты, приведенные на рис. 3, демонстрируют неплохое согласие приведенных функций при не слишком малых временах.

Следует заметить, что ВКФ, определяемые формулами (22)–(24), — комплексные функции, тогда как исходные точные ВКФ из системы (5) с четными номерами — действительные функции, а с нечетными номерами — чисто мнимые. Таким образом,

комплексность ВКФ (22)–(24) является следствием сделанного приближения. Заменяя дискретную переменную n на непрерывную x , мы смешали ВКФ с четными и нечетными номерами. В связи с этим, исходным ВКФ с четными номерами из (5) очевидным образом соответствуют действительные части ВКФ (23), (24), а с нечетными номерами — мнимые.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Бесконечные системы связанных дифференциальных уравнений для ВКФ не являются исключительной прерогативой магнитного резонанса, а распространены довольно широко: от физики простых жидкостей (см. [20] и ссылки в ней) до микроскопического описания ВКФ во взаимодействующем электронном газе [26]. Впервые замораживание констант в низшем приближении для расчета ССП (ВКФ $A_0(t)$ в системе уравнений (5)) было использовано в работах [27, 28] в качестве феноменологического (неконтролируемого) приближения. При этом, поскольку замораживание в работах [27, 28] проводилось без выделения ячейки, а для кристалла в целом, согласие с экспериментальными результатами для классического «пробного» объекта для исследования спиновой динамики в ЯМР — монокристалла CaF_2 — было достигнуто лишь при сравнительно небольших временах. В квазиодномерном же кристалле фторапатита более или менее адекватное описание спектра происходило лишь при замораживании констант с очень высоким номером. При этом пришлось широко использовать численные расчеты как для определения «незамороженных» констант, так и для реализации всей методики расчета. Описанная ситуация была совершенно непонятна вследствие феноменологического характера приближений, сделанных в работах [27, 28].

В работе [22] был получен ряд точных результатов для приближений, связанных с замораживанием констант в системе (5), выяснен смысл этих приближений, изучена сходимость в зависимости от типа решетки. В частности, в работе [22] было показано, что замораживание имеет смысл проводить в низшем приближении лишь для широко распространенных кристаллов с трехмерными и двумерными решетками, причем вклад в ССП от спинов, расположенных вне ячейки, целесообразно описывать в рамках модели [18, 21], используя приближение замороженных параметров для расчетов ССП-ячейки.

Высокая значимость проблемы описания «растекания газа спиновых корреляций», задаваемого си-

стеймой (5) как для спиновой динамики, так и для упомянутых во Введении прикладных целей, побудила авторов работы [24] заменить систему дифференциальных уравнений (5) системой марковских уравнений, параметры которых, хотя и задавались вручную, обеспечивали в рамках указанной модели перетекание корреляций к ВКФ более высокого порядка. Численное решение системы для ограниченных кластеров позволило авторам работы [24] получить некоторые правдоподобные результаты.

Наконец, в работе [7] была выдвинута (и подтверждена численными расчетами) гипотеза асимптотического по времени подобия для низших ВКФ $A_0(t)$ и $A_2(t)$ в системе уравнений (5). Было предположено (мотивировка гипотезы излагается и обсуждается в работе [7]), что для $A_2(t)$ из системы (5) выполняется условие

$$A_2(t) = \alpha A_0(t) + \alpha A_0'(t)\tau(t),$$

где α — константа, $\tau(t)$ — функция, удовлетворяющая условию $\tau(t) \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$. Тем самым предполагалось, что ВКФ $A_2(t)$ полностью подобна сигналу свободной прецессии при больших временах, возможно несколько отличаясь при малых временах. Последнее обстоятельство было очевидным образом связано с различными начальными условиями для ВКФ $A_0(t)$ и $A_2(t)$ из системы (5). Значение параметра α и конкретный вид функции $\tau(t)$ определялся в работе [7] с помощью правила сумм. В результате оказалось, что систему (5) возможно замкнуть в низшем приближении и получить для ССП-ячейки замкнутое дифференциальное уравнение, решение которого представляет собой осциллирующую компоненту пробной функции Абрагама [9]. Поскольку приближение обрывало цепочку уравнений, ВКФ более высокого порядка, чем $A_2(t)$, в работе [7] фактически не рассматривались.

Особую актуальность исследование многоспиновых ВКФ более высоких, чем $A_2(t)$, порядков из системы (5) приобрело в последнее десятилетие благодаря развитию многоквантовой ЯМР-спектроскопии и изучению возможности построения квантового компьютера. Дело в том, что от временной зависимости этих ВКФ (скорости их возникновения) в сравнении со скоростями различных релаксационных процессов зависит практическая возможность реализации достаточно большого «квантового регистра».

В работе [29] искомые ВКФ были рассчитаны на основе точно решаемой модели с бесконечным радиусом взаимодействия (в гамильтониане (2) слагаемое H_{ex} отбрасывается, а для первого слагаемого

полагается $b_{ij} = B = \text{const}$). В результате было получено следующее выражение:

$$\begin{aligned} A_n(t) &= (2Bt)^n \left(\frac{N}{4}\right)^{n/2} \exp\left(-\frac{B^2 t^2 N}{2}\right) = \\ &= \left(\sqrt{M_2} t\right)^n \exp\left(-\frac{M_2 t^2}{2}\right) \frac{1}{n!}, \end{aligned} \quad (25)$$

где N — число спинов в системе, M_2 — второй момент спектра поглощения. Упомянутая модель дает квадратичную в зависимости от времени скорость роста многоспиновых корреляций, тогда как системы с ограниченным спектром, судя по всему, обеспечивают лишь линейную зависимость [11, 30]. В работах же [15, 16] наблюдалось скорее экспоненциальное поведение скорости роста в зависимости от времени [11, 30]. Требуемое поведение, судя по всему, могут обеспечить лишь спины, не входящие в «ячейку», вклад в ССП $A_0(t)$ которых описывается «гаусс-экспоненциальной» функцией [21, 31]. Так, функции

$$A_n(t) = \frac{1}{\text{ch}^2 t} \frac{(\text{th } t)^n}{n!}, \quad (26)$$

которым соответствует ВКФ

$$A_0(t) = 1 / \text{ch}^2 t, \quad (27)$$

действительно очень хорошо подходят для описания компоненты ССП, обусловленной спинами, расположенными вне ячейки. Они обеспечивают экспоненциальную скорость роста корреляций [11, 30].

Сказанное выше хорошо согласуется с тем фактом, что для описания ВКФ высокого порядка требуются и моменты все более высокого порядка (см. соотношение (9)). Однако, чем выше номер момента, тем больший вклад в него вносят крылья спектра, как раз и обеспечиваемые спинами, находящимися вне ячейки. В самом деле, как показано в работах [18, 21] (см. также монографию [9]) форма линии поглощения ЯМР, по крайней мере для кристаллов с большим числом спинов в ячейке, представляет собой свертку обрезанного по частоте спектра (по форме близкого к прямоугольному), обусловливаемому спинами ячейки, и фурье-образа функции, являющейся при сравнительно небольших временах гауссовской, а при больших временах экспоненциальной, определяемой спинами, расположенными вне ячейки, которые и определяют крылья спектра.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как следует из проведенного исследования ВКФ высокого порядка, обусловливаемые спинами ячей-

ки асимптотически (при больших временах) взаимно подобны. Это, в частности, открывает принципиальную возможность выражения более высоких ВКФ через низшие, что, в свою очередь, соответствует широко известным идеям, выдвинутым в работах Н. Н. Боголюбова. Однако окончательно проблема описания ВКФ высшего порядка для спиновой системы пока не решена. В частности, в дальнейшем для построения корректного микроскопического описания процесса нарастания многоспиновых корреляций необходимо учесть многочастичные же процессы, протекающие среди спинов «далекого» (по отношению к выделенному (любому) спину) окружения. В то же время укажем, что эти процессы непременно будут протекать непосредственно внутри собственных ячеек каждого из спинов далекого окружения.

Наконец отметим, что первоначальные резкие осцилляции ВКФ (24), полученные в результате решения уравнения диффузии и связанные с переходным процессом, определяемым очевидным различием начальных условий для точной системы (5) и уравнения диффузии, можно было бы сгладить в соответствии, например, с рецептами работы [32], однако, как мы полагаем, это не привело бы к принципиальному изменению общей физической концепции настоящей статьи, усложнив лишь восприятие текста.

Мы признательны В. А. Ацаркину, Ф. С. Джепарову, В. Е. Зобову, П. Б. Медведеву, Э. Б. Фельдману за полезные обсуждения и замечания.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Приведем полученные нами выражения для коэффициентов системы (5):

$$\begin{aligned} \nu_3^2 &= M_2 (M_8 M_2^2 - 2M_2 M_4 M_6 + M_6^2 - M_4 M_8 + \\ &+ M_4^3) (-M_2 M_4 M_6 + M_4^3 + M_2^3 M_6 - M_4^2 M_2^2)^{-1}, \\ \nu_4^2 &= (M_2 M_4 M_6 - M_4^3 - M_2^3 M_6 + M_4^2 M_2^2) \times \\ &\times (M_6^5 + 4M_2 M_4^2 M_8 M_6^2 + M_6^2 M_4^2 M_{10} + M_2 M_6^2 M_8^2 - \\ &- 4M_2^2 M_4 M_6 M_8^2 + 2M_2^2 M_6^2 M_4 M_{10} + M_4 M_2 M_6 M_8 M_{10} - \\ &- 3M_4^3 M_2 M_6 M_{10} - M_4^3 M_8 M_{10} + 2M_4^2 M_6 M_8^2 - \\ &- 2M_4^4 M_6 M_8 - M_2^3 M_6 M_8 M_{10} + M_2^2 M_4^2 M_8 M_{10} + M_8^3 M_2^3 + \\ &+ M_4^3 M_6^3 + M_4^5 M_{10} - M_4 M_2 M_8^3 + M_4^3 M_2 M_8^2 + \\ &+ M_2^2 M_6^3 M_8 - M_2 M_6^3 M_{10} - 2M_2 M_6^4 M_4 - 3M_4 M_6^3 M_8) \times \\ &\times (M_2 M_4 M_6 M_8 - M_2 M_6^3 - M_4^3 M_8 + M_6^2 M_4^2 - \\ &- M_2^3 M_6 M_8 + 2M_2^2 M_6^2 M_4 + M_2^2 M_4^2 M_8 - \\ &- 3M_2 M_6 M_4^3 + M_4^5)^{-2}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \nu_5^2 &= (M_2 M_6 - M_4^2) (-M_{10}^2 M_2^2 + M_2^2 M_8 M_{12} + \\ &+ 2M_2 M_6^2 M_{10} - 2M_2 M_6 M_8^2 + 2M_8^3 + \\ &+ 2M_2 M_4 M_8 M_{10} - M_6^4 + M_6^2 M_{12} + 3M_6^2 M_4 M_8 - \\ &- 2M_4^2 M_6 M_{10} - 2M_6 M_8 M_{10} + M_4 M_{10}^2 + \\ &+ M_8^3 - M_4^2 M_8^2 - M_4 M_8 M_{12} + M_4^3 M_{12}) \times \\ &\times (-M_6^5 - 4M_2 M_4^2 M_6^2 M_8 - M_4^2 M_6^2 M_{10} - \\ &- M_2 M_6^2 M_8^2 + 4M_4 M_2^2 M_8^2 M_6 - \\ &- 2M_4 M_2^2 M_6^2 M_{10} - M_2 M_4 M_6 M_8 M_{10} + \\ &+ 3M_2 M_4^3 M_6 M_{10} + M_4^3 M_8 M_{10} - 2M_4^2 M_6 M_8 + \\ &+ 2M_4^4 M_6 M_8 + M_2^3 M_6 M_8 M_{10} - M_2^2 M_4^2 M_8 M_{10} - \\ &- M_8^3 M_2^3 - M_4^3 M_6^3 - M_4^5 M_{10} + M_4 M_2 M_8^3 - \\ &- M_4^3 M_2 M_8^2 - M_2^2 M_6^3 M_8 + \\ &+ M_2 M_6^3 M_{10} + 2M_2 M_6^4 M_4 + 3M_4 M_6^3 M_8)^{-1}. \end{aligned}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound, Phys. Rev. **73**, 679 (1948).
2. Ф. С. Джепаров, И. В. Каганов, Письма в ЖЭТФ **75**, 309 (2002).
3. В. Е. Зобов, М. А. Попов, ЖЭТФ **124**, 89 (2003).
4. K. Lefman, B. Buras, E. K. Pedersen et al., Phys. Rev. B **50**, 15623 (1995).
5. J. Jensen, Phys. Rev. B **52**, 9611 (1995).
6. Ф. С. Джепаров, А. А. Лундин, Т. Н. Хазанович, ЖЭТФ **92**, 554 (1987).
7. А. А. Лундин, ЖЭТФ **110**, 1378 (1996).
8. В. Е. Зобов, А. А. Лундин, О. Е. Родионова, ЖЭТФ **120**, 619 (2001).
9. А. Абрагам, *Ядерный магнетизм*, Изд-во иностр. лит., Москва (1963), гл. 4, 10.
10. Р. Эрнст, Дж. Боденхаузен, А. Вокаун, *ЯМР в одном и двух измерениях*, Мир, Москва (1990).
11. В. Е. Зобов, А. А. Лундин, ЖЭТФ **130**, 1047 (2006).
12. S. I. Doronin, E. B. Feldman, and I. I. Maximov, J. Magn. Res. **171**, 37 (2004).
13. Р. Балеску, *Равновесная и неравновесная статистическая механика*, Мир, Москва (1978), т. 2.
14. J. S. Lee and A. K. Khitrin, Phys. Rev. Lett. **94**, 150504 (2005).
15. H. G. Krojanski and D. Suter, Phys. Rev. Lett. **97**, 150503 (2006).

16. H. J. Cho, P. Cappelaro, D. Cory, and Ch. Ramanathan, arXiv:cond-mat/0608620v1.
17. J. S. Lee and A. K. Khitrin, J. Chem. Phys. **122**, 041101 (2005).
18. А. А. Лундин, Б. Н. Провоторов, ЖЭТФ **70**, 2201 (1976).
19. А. А. Лундин, А. В. Макаренко, and V. E. Zobov, J. Phys.: Condens. Matter **2**, 10131 (1990).
20. F. Lado, J. D. Memory, and G. W. Parker, Phys. Rev. B **4**, 1406 (1971).
21. А. А. Лундин, А. В. Макаренко, ЖЭТФ **87**, 999 (1984); А. А. Лундин, ЖЭТФ **102**, 352 (1992).
22. В. Л. Боднева, А. А. Лундин, А. В. Милотин, ТМФ **106**, 452 (1996).
23. M. Munoviz and A. Pines, Adv. Chem. Phys. **66**, 1 (1987).
24. M. Munoviz and M. Mehring, Chem. Phys. **116**, 79 (1987).
25. А. А. Самарский, А. В. Гулин, *Численные методы*, ч. I, Наука, Москва (1989).
26. M. Howard Lee, Phys. Rev. E **61**, 3571 (2000).
27. M. Engelsberg and I. J. Lowe, Phys. Rev. B **12**, 3547 (1975).
28. M. Engelsberg and N.-Ch. Chao, Phys. Rev. B **12**, 5043 (1975).
29. В. Е. Зобов, А. А. Лундин, ТМФ **141**, 469 (2004).
30. В. Е. Зобов, А. А. Лундин, Хим. физика **27**, № 9, 18 (2008).
31. M. Engelsberg and I. J. Lowe, Phys. Rev. B **10**, 822 (1974).
32. T. Charpentier, D. Sakellariou, J. Virlet, F. S. Dzheparov, and J. V. Jaacquintot, J. Chem. Phys. **127**, 224506 (2007) .