

# ЗАТУХАНИЕ МНОГОСПИНОВЫХ МНОГОКВАНТОВЫХ КОГЕРЕНТНЫХ СОСТОЯНИЙ В ЯМР ТВЕРДОГО ТЕЛА И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПРОФИЛЯ ИХ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ С РОСТОМ ВРЕМЕНИ

*В. Е. Зобов<sup>a\*</sup>, А. А. Лундин<sup>b\*\*</sup>*

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

*<sup>b</sup>Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук  
117977, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 24 марта 2011 г.

На основе развитой нами ранее теории роста эффективного размера коррелированных кластеров (числа коррелированных спинов) и релаксации многоквантовых когерентных состояний [23] дается объяснение наблюдавшимся экспериментально в работе [14] изменениям профилей интенсивностей многоквантовых когерентностей при наличии возмущений двух специальных видов. Интенсивность и характер возмущения контролировались экспериментаторами. Показано, что наблюдавшаяся стабилизация профиля интенсивностей с ростом времени не связана со стабилизацией размера кластера. Напротив, кластер коррелированных спинов монотонно растет, а наблюдаемые изменения профиля интенсивностей, его стабилизация с течением времени обуславливаются зависимостью скорости затухания многоквантовой когерентности от ее порядка (положения в многоквантовом спектре). Результаты теории хорошо согласуются с экспериментальными данными.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Активное развитие экспериментальных методов многоимпульсной спектроскопии ЯМР конденсированных сред привело к формированию многоквантовой (МК) спектроскопии ЯМР [1]. Физической ее основой является трансформация с помощью последовательностей мощных радиочастотных импульсов исходного гамильтониана межъядерных спин-спиновых взаимодействий в некоторый новый гамильтониан (спиновая алхимия), под действием которого первоначальная намагниченность преобразуется в различные многочастичные временные корреляционные функции весьма сложной структуры [1–4], собственно и отражающие появление МК-состояний в спиновой системе.

Возникающие когерентности и их динамика дают мощное, а часто и незаменимое средство исследования поведения частиц в различных системах:

их кластеризации, возникновения локальных структур, размещающихся, например, на поверхностях, в жидких кристаллах, в полостях наноразмеров и т. п. [5–7]. В зависимости от «программы» эксперимента МК-когерентности могут подвергаться или, вообще говоря, не подвергаться (см. ниже) различным дополнительным (например, релаксационным) воздействиям. На финальном этапе эксперимента с помощью импульсного «магического сэндвича» реализуется «обращение времени», благодаря чему порядок вновь передается в намагниченность [8, 9].

Если даже отвлечься от упомянутых выше прикладных аспектов МК-спектроскопии ЯМР, обеспечившей ей широчайшие приложения (от исследования сверхпроводимости до медицины), для осознания ее фундаментального значения достаточно отметить, что методики МК-спектроскопии дают возможность экспериментально изучать развитие многочастичных (многоспиновых) корреляций с течением времени посредством наблюдения возникающих когерентностей с помощью МК-ЯМР [10–17],

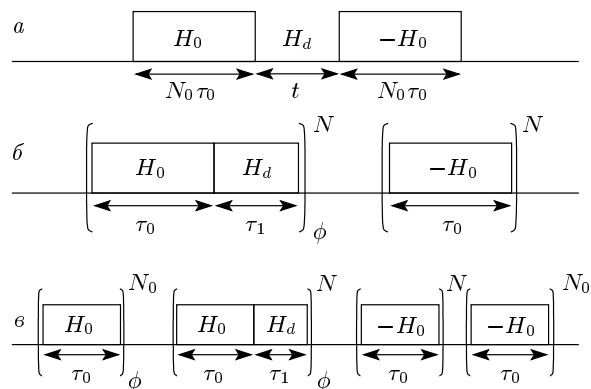
\*E-mail: rsa@iph.krasn.ru

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

что, разумеется, имеет принципиальную значимость для статистической механики необратимых процессов [18].

Изучение процессов возникновения и затухания многочастичных корреляций имеет первостепенную значимость для современных методов обработки квантовой информации и квантовых вычислений. При их реализации подготовленными в ядерной спиновой системе когерентностями управляют с помощью последовательностей радиочастотных импульсов, инициируя протекание требуемых процессов. Необходимо отметить, что для использования огромного потенциала квантовых компьютеров на практике необходим тщательный контроль квантового регистра, тем более тщательный, чем больше кубитов (спинов) содержит система, поскольку по мере роста числа коррелированных спинов неустойчивость (хрупкость) возникших кластеров увеличивается вследствие нарастания различных релаксационных процессов, разрушающих квантовомеханическую суперпозицию состояний системы.

Таким образом, одной из центральных (но и наиболее сложных) проблем в области спиновой МК-динамики является проблема релаксации (деградации когерентности [19]) МК-регистра в зависимости от времени, его размера, квантового числа и несовершенств используемых импульсных последовательностей. В работах [10–12, 14, 15] эти зависимости были исследованы экспериментально на протонах в алмамантане и ядрах фтора в  $\text{CaF}_2$ . Авторы работ [10–12, 15] исследовали процессы роста когерентностей и их релаксации под влиянием либо секулярной части межъядерного диполь-дипольного взаимодействия, либо этого же взаимодействия, ослабленного последовательностями импульсов. В работе [14] методика впервые была существенно модифицирована. Декларируемая цель модификации — исследовать вопрос, насколько далеко квантовая информация может передаваться при наличии вентилей конечной (и контролируемой экспериментатором) точности. Другими словами, авторы исследовали вопрос, сколь большого размера может в таких условиях вырасти кластер коррелированных спинов (квантовый регистр). Авторы работы [14] наблюдали рост кластеров коррелированных спинов, вводя контролируемое возмущение в гамильтониан их создающий. Они полагали, что максимальный размер кластера в такой ситуации оказывается ограниченным, причем кластеры максимального размера находятся в динамическом равновесии с окружением: если изначально размер кластера больше его равновесного значения, то он под действием возмущающего гамиль-



**Рис. 1.** а) Стандартная схема эксперимента по наблюдению МК-ЯМР. Взаимодействия  $H_0$ ,  $H_d$  и  $-H_0$  определяют развитие спиновой системы на соответствующих этапах. б) Первая из схем эксперимента, реализованная в работе [14]. Процесс создания МК-когерентностей при  $\tau_1 = 0$  протекает без нарушений. в) Вторая схема эксперимента, реализованная в работе [14]. За время  $N_0\tau_0$  в системе изначально создается кластер заданного среднего размера, за эволюцией которого затем наблюдают

тониана уменьшается, в то время как невозмущенный гамильтониан приводит лишь к неограниченному росту размера кластера. Указанный равновесный размер кластера, по мнению авторов работы [14], уменьшается с ростом интенсивности возмущения. Все изложенное, как предполагалось в [14], означает процесс локализации по Андерсону [20].

На основании адиабатического приближения (модифицированной модели Андерсона) [21, 22] в работе [23] нами была решена задача о релаксации МК-когерентностей при традиционной схеме эксперимента (рис. 1а). В настоящей работе, опираясь на развитую ранее теорию роста размеров коррелированных кластеров в идеальных условиях [16] и теорию релаксации МК-когерентностей [23], мы объясняем наблюдавшиеся в работе [14] изменения профиля интенсивностей МК-когерентностей и показываем, что стабилизация последнего с ростом времени не связана со стабилизацией размера кластера. Напротив, кластер коррелированных спинов монотонно растет, а наблюдаемые изменения профиля интенсивностей (МК-спектра) и его стабилизация обуславливаются зависимостью скорости затухания МК-когерентности от ее порядка (положения в МК-спектре).

В следующем разделе рассматриваются исходная ядерная спиновая система и метод создания и наблюдения МК-когерентностей, кратко приводятся

основные результаты, полученные на основе модифицированной модели Андерсона [23], важные для дальнейшего изложения. В разд. 3 изучается изменение ширины МК-спектра в ситуации, когда затухание МК-когерентностей обусловливается секулярной частью диполь-дипольного взаимодействия, — «управляющей» системой на отдельном выделенном временном интервале, следующим за интервалом, на котором эти МК-когерентности были произведены. В разд. 4 рассматривается изменение профиля МК-когерентностей при совмещении на одном временном интервале двух процессов: создания когерентностей и их деградации [14]. Наконец, в разд. 5 обсуждаются полученные результаты и сравниваются с экспериментальными данными. В Приложении приводится подробная оценка формулы для второго момента автокорреляционной функции, определяющей скорость роста числа когерентных состояний.

## 2. ДИНАМИКА И РЕЛАКСАЦИЯ МК-КОГЕРЕНТНОСТЕЙ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

Как известно [22], основной причиной уширения линий ЯМР в немагнитических диамагнитных твердых телах является секулярная часть межъядерных диполь-дипольных взаимодействий, которая полностью определяет динамику ядерной спиновой системы:

$$H_d = \sum_{i \neq j} b_{ij} S_{zi} S_{zj} - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} b_{ij} S_{+i} S_{-j} \equiv H_{zz}^0 + H_{ff}, \quad (1)$$

где  $b_{ij} = (1/2)\gamma^2 \hbar (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}) / r_{ij}^3$ ,  $\mathbf{r}_{ij}$  — вектор, соединяющий спины  $i$  и  $j$ ,  $\theta_{ij}$  — угол, образуемый вектором  $\mathbf{r}_{ij}$  и постоянным внешним магнитным полем,  $\gamma$  — гиромагнитное отношение,  $S_{\alpha i}$  —  $\alpha$ -компонента ( $\alpha = z, +, -$ ) векторного оператора спина в узле  $i$ . Здесь и далее энергия выражается в частотных единицах.

Обычно при использовании импульсных методов в ЯМР твердого тела базовый гамильтониан (1) преобразуют с помощью «спиновой алхимии» (различных последовательностей радиочастотных импульсов) в другие гамильтонианы, представляющие интерес для исследователя [24]. Например, в традиционной МК-спектроскопии ЯМР исходный гамильтониан трансформируют в эффективный гамильтониан

$$H_0 = -\frac{1}{4} \sum_{i \neq j} b_{ij} (S_{+i} S_{+j} + S_{-i} S_{-j}), \quad (2)$$

несекулярный по отношению к постоянному внешнему магнитному полю. Под его воздействием на так называемом подготовительном периоде с длительностью цикла  $\tau_0$  первоначальная намагниченность трансформируется в различные временные корреляционные функции довольно сложной структуры, зависящие от произведения различного числа спиновых операторов. Отметим, что поскольку в некоторых экспериментальных методиках подготовительный период бывает изолирован и повторяется большое число раз ( $N_0$ ) (см. рис. 1) целесообразно ввести дополнительное время  $T_0 = N_0 \tau_0$ . Теперь равновесная высокотемпературная матрица плотности в сильном постоянном магнитном поле  $\mathcal{H}_0$  имеет вид [22]

$$\rho_{eq} \propto 1 + \frac{\gamma \hbar \mathcal{H}_0}{kT} \sum_{j=1}^{N_S} S_{zj},$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $N_S$  — полное число спинов в образце. Эта матрица превращается в неравновесную матрицу плотности, которую удобно представить в виде суммы недиагональных элементов  $\rho_M$  с определенной разностью  $M$  магнитных квантовых чисел, получивших название МК-когерентностей ( $M$  — порядок когерентности, одновременно нумерующий ее положение в МК-спектре):

$$\rho(t) = \exp(-iH_0 t) \rho_{eq} \exp(iH_0 t) = \sum_M \rho_M(t), \quad (3)$$

$$\rho_M(t) = \sum_{Q=M}^{Q=N_S} \sum_{\{i\}} \sum_q g_{QMq\{i\}}(t) |QMq\{i\}\rangle,$$

где  $|QMq\{i\}\rangle$  — базисный оператор, в котором  $Q$  односпиновых операторов формируют произведение, связывающее различающиеся на  $M$  единиц зеемановские состояния,  $\{i\}$  — номера узлов кристаллической решетки, занимаемых данным кластером. Таким образом,  $\{i\}$  здесь по существу представляет собой мультииндекс. Суммирование по  $\{i\}$  подразумевает суммирование как по множеству кластеров, так и по множеству спинов внутри каждого кластера. Суммируемое выражение зависит только от разностей задаваемых им координат, т. е. зависимость от одной из координат отсутствует. Задав эту координату произвольной, получим, что по другим координатам суммируемое выражение достаточно быстро затухает. Таким образом, кластером оказывается группа спинов, для которой суммируемое выражение пренебрежимо мало. В выражении (3) индекс

« $q$ » нумерует разные базисные состояния с одинаковыми значениями  $Q$  и  $M$ . Возникшие за время приготовления  $T_0$  когерентности метаются с помощью фазового сдвига  $\phi$  [2, 3]. Возникающий фазовый сдвиг пропорционален  $M\phi$ , где  $M$  — целое число. Тем самым,  $Q$ -спиновые корреляции различают еще и по числу квантов ( $M \leq Q$ ) [1–3]. В дальнейшем амплитуда  $M$ -квантовой когерентности может извлекаться как  $M$ -я гармоника соответствующего ряда Фурье.

Далее, при традиционной схеме эксперимента (рис. 1а) эти когерентности релаксируют в течение некоторого времени  $t$  под действием секулярного диполь-дипольного гамильтониана (1). По окончании периода свободной эволюции к системе прикладывается новая импульсная последовательность, изменяющая знак эффективного гамильтониана (2) на противоположный и, тем самым, проводится «обращение времени» [8, 9], благодаря чему порядок вновь возвращается в наблюдаемую величину — одноквантовую продольную намагниченность. Амплитуда парциальной (для данного значения  $M$ ) намагниченности может быть измерена с помощью  $\pi/2$ -импульса, поворачивающего намагниченность в плоскость, перпендикулярную внешнему магнитному полю. С целью определения скорости релаксации эксперимент многократно повторяют для различных значений  $t$ .

Руководствуясь простейшей статистической моделью [2, 3], в эксперименте полагают гауссову форму распределения когерентностей различного порядка в многоквантовом спектре:

$$g_M(N_0\tau_0) \propto \exp[-M^2/K(N_0\tau_0)].$$

Дисперсия распределения  $K(N_0\tau_0)/2$  в этой модели определяется числом  $K(N_0\tau_0)$  спинов, между которыми за время приготовления  $T_0 = N_0\tau_0$  установилась динамическая корреляция вследствие взаимодействия (2). Это число, получившее название числа коррелированных спинов, или эффективного размера кластера, растет с увеличением времени приготовления  $T_0$ .

В работе [14] изменение профиля МК-когерентностей исследовалось с помощью двух вариантов модифицированной методики (рис. 1б, в). В соответствии со схемой на рис. 1б авторы работы [14] объединяли на подготовительном периоде воздействие как гамильтониана, создающего МК-когерентности (гамильтониан (2)), так и гамильтониана, вызывающего их релаксацию (гамильтониан (1)). Таким образом, в схеме на рис. 1б на подготовительном периоде действовал гамильтониан

$$H_{eff} = (1-p)H_0 + pH_d. \quad (4)$$

При этом временной интервал  $\tau$  (длительность одного цикла) воздействия гамильтониана (4) на систему распадался на два примыкающих промежутка, на первом из которых в течение времени  $\tau_0$  действовал гамильтониан (2), а непосредственно затем, в течение промежутка  $\tau_1$ , действовал гамильтониан (1). Константа  $p$  в выражении (4) определяется условием

$$p = \tau_1/\tau = \tau_1/(\tau_0 + \tau_1). \quad (5)$$

Второй вариант выполненного в работе [14] эксперимента использовал последовательность, изображенную на рис. 1в. При таком подходе за подготовительный период полной длительности  $N_0\tau_0$  возникал кластер определенного размера. Его величина определялась длительностью промежутка  $N_0\tau_0$ . Затем в течение промежутка  $N\tau = N(\tau_0 + \tau_1)$  система развивалась под влиянием гамильтониана (4), что позволяло отследить после промежутка времени длительностью  $(N + N_0)\tau_0$ , отводимого на смешивание (восстановление) системы, релаксацию кластера заданного размера.

### 3. РОСТ И ЗАТУХАНИЕ МК-КОГЕРЕНТНОСТЕЙ ПРИ РАЗДЕЛЬНОМ ПРОТЕКАНИИ ПРОЦЕССОВ СОЗДАНИЯ И ДЕГРАДАЦИИ ФАЗОВЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ В СПИНОВОЙ СИСТЕМЕ

Как и в работе [23], мы будем рассматривать отдельный спиновый кластер из суммы в формуле (3), содержащий  $Q$  спинов, расположенный на множестве  $\{i\}$  узлов кристаллической решетки с фиксированной геометрией и имеющий порядок когерентности  $M$ . В период свободной эволюции под влиянием взаимодействия (1) операторная компонента матрицы плотности будет, вообще говоря, меняться. Эти изменения, очевидным образом, должны сопровождаться и изменениями параметров  $Q$ ,  $q$  и  $\{i\}$ . Величина  $M$  сохраняется, поскольку гамильтониан (1) коммутирует с зеемановским. Однако если кластер достаточно большой, то при не слишком больших временах можно пренебречь изменениями дипольной энергии и остальных чисел. Поскольку в процессе возникновения и дальнейшего развития МК-когерентностей основную роль играют фазовые корреляции, возникающие и деградирующие в спиновой системе, здесь, как и в работе [23], целесообразно использовать модифицированную модель Андерсона (адиабатическое приближение). В соответ-

ствии с этой моделью будем полагать, что у операторной компоненты матрицы плотности будет меняться только фаза:

$$\rho(M, Q, q, l, \{i\}|t) = |M, Q, q, l, \{i\}\rangle \times \exp \left[ -i \int_0^t dt_1 \omega(M, Q, q, l, \{i\}|t_1) \right]. \quad (6)$$

Здесь  $l$  — число  $S_{zk}$ -операторов в операторе  $|M, Q, q, l, \{i\}\rangle$ . Тогда, в соответствии с результатами работы [23], для традиционной экспериментальной методики (рис. 1а) профиль МК-когерентностей в зависимости от порядка  $M$  и времени будет описываться выражением

$$g_M(N\tau_0, t) = \frac{2}{\sqrt{\pi K(N\tau_0)}} \exp \left( -\frac{M^2}{K(N\tau_0)} \right) \times \exp(-A^2 M^2 t^2) \exp \left( -\frac{K(N\tau_0) b^2 t^2}{2} \right). \quad (7)$$

Константы  $A^2$  и  $b^2$  непосредственно связаны с решеточными суммами из коэффициентов  $b_{ij}$  гамильтониана (1). Необходимо еще раз подчеркнуть, что в соотношении (7)  $K(N\tau_0)$  — полное число коррелированных спинов, образующихся за время  $N\tau_0$  под действием исключительно взаимодействия (2) и демонстрирующее чисто экспоненциальный рост [10, 11, 16].

Поскольку в экспериментах [14] авторы определяют средний эффективный размер кластера  $K_{eff}(N\tau_0, t)$  по ширине спектра на половине высоты, целесообразно вновь ввести эффективную гауссову функцию распределения, характеризующую профиль интенсивностей в зависимости от  $M$ :

$$\exp \left[ -\left( \frac{1}{K(N\tau_0)} + A^2 t^2 \right) M^2 \right] \times \exp \left[ -\frac{K(N\tau_0) b^2 t^2}{2} \right] = \exp \left[ -\frac{M^2}{K_{eff}(N\tau_0)} \right] \exp \left[ -\frac{K(N\tau_0) b^2 t^2}{2} \right].$$

Теперь процессы деградации кластера, задаваемые в формуле (7) зависящими от времени гауссовыми множителями, могут быть учтены в следующем виде:

$$K_{eff}(N\tau_0, t) = \frac{1}{1/K(N\tau_0) + A^2 t^2}. \quad (8)$$

Первый и последний множители в формуле (7) не оказывают влияния на эффективный размер

кластера, поскольку они не зависят от числа  $M$ . Влияние этих множителей выражается в изменении амплитуды всего спектра в равной мере. Как следует из соотношения (8), ширина МК-спектра и величина  $K_{eff}(N\tau_0, t)$  уменьшаются с ростом времени затухания (времени эволюции с гамильтонианом (1)) в полном соответствии с экспериментальными результатами работы [12].

#### 4. РОСТ И ЗАТУХАНИЕ МК-КОГЕРЕНТНОСТЕЙ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРОТЕКАНИИ ПРОЦЕССОВ СОЗДАНИЯ И ДЕГРАДАЦИИ ФАЗОВЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ В СПИНОВОЙ СИСТЕМЕ

По сравнению с традиционной практикой МК-эксперимента, внесенные в работе [14] изменения, отображенные на рис. 1б,в, приводящие к замене отдельно действующих на разных временных интервалах гамильтонианов (1), (2) одним гамильтонианом (4), проявляются в эксперименте, как следует из изложенного ниже, во-первых, в уменьшении скорости нарастания числа МК-когерентностей в сравнении со случаем  $p = 0$ , а во-вторых, в появлении дополнительного затухания, отличного от затухания, задаваемого соотношением (7).

Поскольку величиной, характеризующей число спинов, между которыми за время приготовления установилась динамическая корреляция, служит второй момент профиля интенсивностей МК-когерентностей [16]

$$\langle \langle n^2(N\tau) \rangle \rangle_{eff} = K(N\tau),$$

далее следует оценить изменение временной зависимости указанного второго момента при  $0 < p < 1$  в сравнении с результатом, задаваемым формулой (8).

В работе [16] для расчета требуемого второго момента была разработана соответствующая диаграммная техника. Поскольку в эксперименте процессы разрастания корреляций и смешивания занимают, вообще говоря, разные временные промежутки ( $N\tau$  и  $N\tau_0$ ), описание указанных процессов проводилось с помощью двух независимых пропагаторов: соответственно  $G(N\tau)$  и  $G(N\tau_0)$  (см. формулу (42) из [16]). Теперь в то время как на этапе смешивания пропагатор  $G(N\tau_0)$  с «обращенным временем» (гамильтонианом  $-H_0$ ) останется неизменным, в пропагаторе  $G_p(N\tau)$ , соответствующем этапу разрастания корреляций, следует провести замену  $H_0$  на  $H_{eff}$  (4). Та-

ким образом, пропагатор  $G_p(N\tau)$  теперь представляется собой ряд

$$G_p(N\tau) = \sum_{m=1}^{\infty} \omega_c^m \int_0^{N\tau} dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \dots \int_0^{t_{m-1}} dt_m \times \Gamma_p(t-t_1) \dots \Gamma_p(t_{m-1}-t_m) \Gamma_p(t_m), \quad (9)$$

содержащий свертки односпиновых автокорреляционных функций, аппроксимированных в работе [16] гауссовыми функциями с усредненным вторым моментом:

$$M_{2c}(p) = \frac{5}{4} C^2 (1-p)^2 \left( 1 + 2.4 \frac{p^2}{(1-p)^2} \right) = M_{2c}(0) (1-p)^2 \left( 1 + 2.4 \frac{p^2}{(1-p)^2} \right), \quad (10)$$

где  $C^2 = \sum_j b_{ij}^2/16$ . Более формальный вывод формулы (10) приведен в Приложении.

Ряд (9) легко суммируется с помощью преобразования Лапласа. Таким образом, для образа Лапласа функции  $G_p(N\tau)$  находим

$$L_G(s) = \frac{\omega_c w(s)}{1 - \omega_c w(s)}, \quad (11)$$

где  $\omega_c = C\sqrt{2}$ ,  $w(x)$  — образ Лапласа функции Гаусса — интеграл вероятности от комплексного аргумента, табулированный в книге [25]. Интересующее нас поведение функции  $G_p(N\tau)$  на больших временах определяется ближайшим корнем знаменателя в (11). Таким образом, уравнение для искомой особой точки выражения (11) имеет вид

$$\sqrt{\pi} y \operatorname{erfc}(x) \exp(x^2) = 1, \quad (12)$$

где

$$x = \frac{s}{\sqrt{2M_{2c}(p)}},$$

$$y = \frac{\omega_c(1-p)}{\sqrt{2M_{2c}(p)}} = \left[ \frac{5}{4} \left( 1 + 2.4 \frac{p^2}{(1-p)^2} \right) \right]^{-1/2}.$$

При  $p = 0$  приближенное решение уравнения (12), как и раньше [16], имеет вид

$$x_{min}(0) = 0.47, \quad s_{min}(0) = 0.47 \sqrt{2M_{2c}(0)}, \quad (13)$$

а для пропагатора  $G_0(N\tau)$  и второго момента профиля интенсивностей соответственно получаем [16]

$$G_0(N\tau) \approx \exp(0.743CN\tau), \quad (14)$$

$$K(N\tau) \approx \exp[a(0)N\tau] = \exp(1.486CN\tau).$$

Отметим, что в экспериментах [14] времена  $\tau_0$  и  $\tau$  слабо различались по величине (см. гамильтониан (4)). Так, максимальное значение параметра  $p$  в работе [14] составляло 0.1. Оценим для этого случая искомые величины. Теперь приближенное решение уравнения (12) дает

$$x_{min}(0.1) = 0.45, \quad s_{min}(0.1) = 0.45 \sqrt{2M_{2c}(0.1)}.$$

Далее для показателя экспоненты

$$K(N\tau) = G_p(N\tau)G(N\tau_0) \approx \exp[a(p)N\tau], \quad (15)$$

описывающей нарастание второго момента со временем, будем использовать оценку

$$a(p) \approx \frac{1}{2}(1-p)x_{min}(0)\sqrt{2M_{2c}(0)} + \frac{1}{2}x_{min}(p)\sqrt{2M_{2c}(p)}.$$

При малых значениях параметра  $p$  можно пренебречь сдвигом  $x_{min}(p)$  и вкладом от  $H_d$  в  $M_{2c}(p)$  и использовать выражение

$$a(p) \approx a(0)(1-p). \quad (16)$$

Гауссова функция  $\exp(-A^2M^2t^2)$  из формулы (7), описывающая процесс затухания МК-когерентности в зависимости от порядка  $M$ , была получена нами в работе [23] в адиабатическом приближении при условии большого числа примерно эквивалентных соседей, окружающих каждый спин в решетке. Показатель этой экспоненты образовывался как сумма большого числа независимых вкладов от каждого из соседей фиксированного спина в изменение его фазы, усредненной по расположению спинов в решетке (см. Приложение в работе [23]). При этом величина  $A^2$ , превратившаяся в конце концов в параметр, первоначально формировалась в виде [23]

$$A^2M^2\frac{t^2}{2} \approx M^2\frac{t^2}{2} \sum_j \left( \frac{1}{K'} \sum_{i=1}^{K'} b_{ij} \right)^2, \quad (17)$$

где индексы « $i$ » и « $j$ » нумеруют все спины, соответственно принадлежащие и не принадлежащие избранному кластеру,  $t$  — время воздействия гамильтониана  $H_d$  на МК-когерентности, приготовленные за время  $N_0\tau_0$  (здесь  $N_0$  — число циклов, см. рис. 1а),  $K'$  — суммарное число повышающих и понижающих спиновых операторов, определенных на кластере. Для удобства сопоставления теории с экспериментальными результатами целесообразно перейти к новым временным переменным, позволяющим непосредственно учесть многократное ( $N$ -кратное) повторение экспериментального цикла (см. рис. 1). В связи с этим положим

$$T_0 = N_0\tau_0, \quad T = N\tau.$$

При одновременном протекании процессов возникновения и деградации МК-когерентностей (см. рис. 1б) когерентность, возникающая в некоторый момент времени  $t$  под влиянием взаимодействия  $(1-p)H_0$  из гамильтониана (4) на промежутке времени  $[0, T]$ , далее будет деградировать под влиянием взаимодействия  $pH_d$  из гамильтониана (4), причем на ее затухание отводится промежуток времени  $T - t$ . Из сказанного следует, что для описания процесса деградации в эксперименте (рис. 1б) время  $t$  в соотношении (17) теперь следует заменить на  $\langle T - t \rangle$ . Здесь символ  $\langle \dots \rangle$  означает усреднение по моменту появления когерентности. Таким образом, для функции, описывающей затухание когерентности с данным  $M$ , получим

$$\Gamma_M(t) \propto \exp[-p^2 A^2 M^2 \langle (T - t)^2 \rangle]. \quad (18)$$

Для того чтобы выполнить усреднение, предписываемое соотношением (18), следует найти  $R(t)$  — плотность вероятности появления когерентности в зависимости от времени. Это можно сделать сразу в общем виде как для эксперимента, отображаемого схемой на рис. 1б, так и для эксперимента со схемой на рис. 1в. В соответствии с результатами, полученными в работах [10, 11, 16], среднее число когерентностей растет экспоненциально со временем (далее для краткости будем полагать  $a(0) = a_0$ ,  $a(p) = a_p$ ):

$$K(t) = \begin{cases} \exp(a_0 t), & 0 < t < T_0, \\ \exp(a_0 T_0) \times \\ \times \exp[a_p(t - T_0)], & T_0 < t < T + T_0. \end{cases} \quad (19)$$

Как видно из выражения (19), показатель экспоненты, характеризующий скорость роста числа коррелированных спинов, поменялся в сравнении с «классической» ситуацией роста их числа [10, 11, 16]. Искомая плотность вероятности определяется производной по времени [26] от соотношения (19):

$$R(t) = \frac{1}{D} \frac{dK(t)}{dt}, \quad (20)$$

где  $D$  — нормировочная постоянная,

$$D = \exp(a_0 T_0 + a_p T) - 1. \quad (21)$$

Теперь мы можем получить «временное среднее» в выражении (18):

$$\begin{aligned} \langle (t - (T_0 + T))^2 \rangle &= T^2 \int_0^{T_0} R(t) dt + \\ &+ \int_{T_0}^{T_0+T} R(t) [t - (T_0 + T)]^2 dt. \end{aligned} \quad (22)$$

Отметим, что когерентности, возникшие на промежутке  $[0, T_0]$ , релаксируют на протяжении всего промежутка  $[T_0, T_0 + T]$  (см. рис. 1в) и дают вклад в (22), пропорциональный  $T^2$ . Выполняя интегрирование и учитывая соотношения (19)–(21), окончательно найдем

$$\begin{aligned} \langle (t - (T_0 + T))^2 \rangle &= \frac{2}{a_p^2 D} \exp(a_0 T_0 + a_p T) - \\ &- \frac{2}{a_p D} \left( T + \frac{1}{a_p} \right) \exp(a_0 T_0) - \frac{T^2}{D}. \end{aligned} \quad (23)$$

Подставляя выражение (23) в формулу (18), найдем искомый результат для временной корреляционной функции, описывающей релаксацию амплитуд когерентностей разного порядка в МК-спектре, а соответственно, и для эффективного среднего размера кластера  $K_{eff}$ , наблюдавшегося в экспериментах [14]. Следовательно, для описания экспериментов [14] вместо формулы (8) надлежит использовать выражение

$$\begin{aligned} K_{eff}(T_0, T) &= \left[ (K(T_0 + T))^{-1} + \right. \\ &+ \left. A^2 p^2 \langle (t - (T_0 + T))^2 \rangle \right]^{-1} = \\ &= \left[ \exp(-a_0 T_0 - a_p T) + A^2 p^2 \times \right. \\ &\times \left. \left\{ \frac{2}{a_p^2 D} \exp(a_0 T_0 + a_p T) - \right. \right. \\ &\left. \left. - \frac{2}{a_p D} \left( T + \frac{1}{a_p} \right) \exp(a_0 T_0) - \frac{T^2}{D} \right\} \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (24)$$

Поскольку соотношения (23), (24) достаточно громоздки, целесообразно рассмотреть некоторые предельные случаи соотношения параметров.

1. Пусть  $T = 0$ . Тогда  $\langle (t - T_0)^2 \rangle = 0$  и, таким образом,

$$K_{eff} = K(T_0) = K_0.$$

2. Пусть  $a_p T \ll 1$ . Тогда

$$\langle (t - (T_0 + T))^2 \rangle \approx \begin{cases} T^2(1 + a_p T/3), & a_0 T_0 \gg 1, \\ T^2 \frac{a_0 T_0 + a_p T/3}{a_0 T_0 + a_p T}, & a_0 T_0 \ll 1 \end{cases}$$

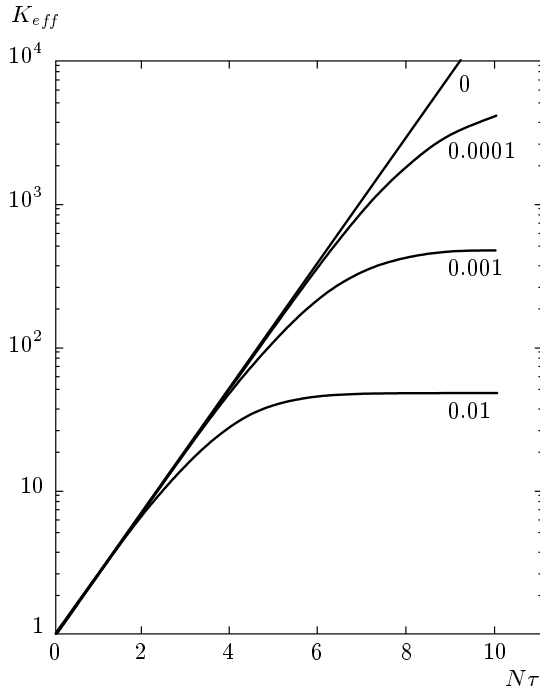


Рис. 2. Эволюция эффективного размера кластера в условиях рис. 1б при разных значениях параметра  $A^2 p^2 / a_p^2$  (цифры, проставленные под соответствующими кривыми). Время приведено в единицах  $1/a_0$

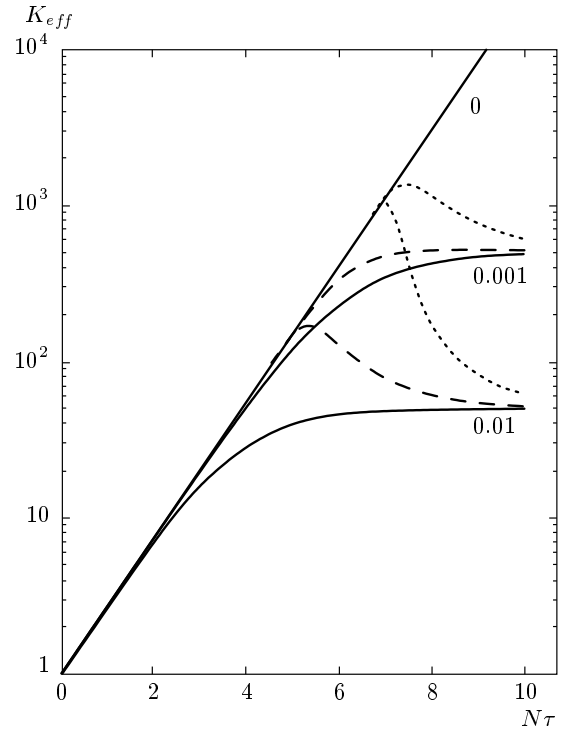


Рис. 3. Эволюция эффективного размера кластера по схеме рис. 1б при разных начальных условиях:  $T_0 a_0 = 0$  (сплошные линии),  $T_0 a_0 = 5$  (штриховые) и  $T_0 a_0 = 7$  (пунктирные). Цифрами у кривых показаны значения параметра  $A^2 p^2 / a_p^2$  (время в единицах  $1/a_0$ )

и

$$K_{eff} \approx \begin{cases} \frac{K(T_0 + T)}{1 + A^2 p^2 T^2 K(T_0 + T)}, & a_0 T_0 \gg 1, \\ \frac{K(T_0 + T)}{1 + A^2 p^2 T^2 K(T_0 + T)/3}, & a_0 T_0 \ll 1. \end{cases}$$

3. Пусть  $a_p T \gg 1$ . Тогда  $\langle (t - (T_0 + T))^2 \rangle \approx 2/a_p^2$

и

$$K_{eff} \approx \frac{K(T_0 + T)}{1 + 2K(T_0 + T)A^2 p^2 / a_p^2}.$$

При  $2K(T_0 + T)A^2 p^2 / a_p^2 \gg 1$  величина  $K_{eff}$  достигает своего стационарного значения, равного

$$K_{eff} \approx \frac{a_p^2}{2A^2 p^2}. \quad (27)$$

Отметим, что для экспериментальной схемы, изображенной на рис. 1б, в формулах (24)–(27) следует положить  $T_0 = 0$ .

Зависимости  $K_{eff}(T)$ , рассчитанные для различных значений параметров в соответствии с соотношением (24), приведены на рис. 2 (схема эксперимента рис. 1б) и рис. 3 (схема эксперимента рис. 1в).

## 5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимости от времени эффективного числа коррелированных спинов  $K_{eff}$ , приведенные на рис. 2, 3 демонстрируют хорошее согласие с экспериментальными данными работы [14], адекватно отображая все характерные особенности поведения полученных на опыте функций. Следует особо отметить важнейший результат представленной теории — выход эффективного размера кластера  $K_{eff}$  на стационарное значение, предсказываемое соотношением (27). Подобная стабилизация размера кластера действительно наблюдалась в работе [14] (см. рис. 5 из [14]), причем, как и в соотношении (27), экспериментальный эффективный размер кластера был обратно пропорционален квадрату параметра  $p$  (формула (5)). Экспериментальное значение коэффициента перед этой зависимостью не вполне совпало с отношением  $a_p^2 / 2A^2$  констант, определенных ранее [16, 23]. По-видимому, это явилось следствием взаимного влияния двух слагаемых в гамильтониане (4), которые действовали



раздельно в условиях предыдущих экспериментов, рассмотренных в работах [16, 23].

Как следует из изложенного, указанная стабилизация размера кластера обуславливается поведением профиля МК-когерентностей в зависимости от порядка  $M$ . В самом деле, зависимость МК-спектра от  $M$  описывается выражением

$$g_M(T_0, T) \propto \exp \left[ -\frac{M^2}{K(T_0 + T)} \right] \times \exp \left[ -A^2 M^2 p^2 \langle (t - (T_0 + T))^2 \rangle \right]. \quad (28)$$

Число  $K$  в (28) экспоненциально растет с ростом  $T$ , вследствие чего зависимость от  $M$  первого из сомножителей ослабевает и зависимость от  $M$  полностью определяется вторым из сомножителей в (28), в котором в соответствии с (27)

$$\langle \Delta t^2 \rangle = \langle (t - (T_0 + T))^2 \rangle \approx 2/a_p^2.$$

Происхождение полученного результата обязано тому обстоятельству, что максимальное число когерентностей рождается вблизи границы  $t = T_0 + T$ . При отступлении от этой границы на  $\Delta t$  в сторону уменьшения времени число родившихся когерентностей экспоненциально убывает (пропорционально  $\exp(-a_p \Delta t)$ ). Среднее значение временной переменной  $\langle \Delta t^2 \rangle$  в (22) обрезается этой экспонентой и оказывается равным  $2/a_p^2$ , вследствие чего показатель второго сомножителя в (28) перестает зависеть от времен  $T_0$  и  $T$ :

$$g_M \propto \exp(-2A^2 M^2 p^2 / a_p^2). \quad (29)$$

Таким образом, профиль интенсивностей становится стационарным, а вследствие этого и средний размер кластера, определенный по ширине на половине высоты, также перестает зависеть от времен  $T_0$  и  $T$ , в то время как реальный кластер продолжает расти.

В недавней своей работе [27]<sup>1)</sup> авторы работы [14] утверждают, что распределение когерентностей различного порядка в МК-спектре скорее описывается не функцией Гаусса, а экспоненциальной функцией

$$g_M(N_0 \tau_0) \propto \exp \left[ -|M| / \sqrt{K(N_0 \tau_0)} \right]. \quad (30)$$

Несмотря на то что в этом случае первый сомножитель формулы (28) изменится, это существенно не повлияет на выкладки, приводящие к формуле (29). Процесс перехода от соотношения (28) к соотношению (29) с ростом времени  $T$  теперь не описывается

<sup>1)</sup> Дополнение, внесенное в текст после получения рецензии на работу.

в деталях простой формулой (24). Для получения зависимости  $K_{eff}(T)$  в новых условиях следует решить систему двух уравнений:

$$\frac{|M|}{\sqrt{K_{eff}(T_0 + T)}} = 1, \quad (31)$$

$$\frac{|M|}{\sqrt{K(T_0 + T)}} + p^2 A^2 M^2 \langle (t - (T_0 + T))^2 \rangle = 1.$$

Следует особо подчеркнуть, что выбор той или иной функции формы МК-спектра для описания результатов экспериментов [14, 27] или численного моделирования [7, 17] не является однозначным до тех пор, пока не построена строгая микроскопическая теория и не выполнены эксперименты с низкой погрешностью для требуемых результатов.

Укажем, что при предложенном определении  $K_{eff}$  (30), (31) его стационарное значение (27) сохраняется даже и при изменении в достаточно широких пределах формы МК-спектра и вида зависимости от  $M$  затухания МК-компонент, поскольку последнее полностью определяется стационарным значением

$$\langle \Delta t^2 \rangle = \langle (t - (T_0 + T))^2 \rangle \approx 2/a_p^2.$$

Стационарное значение усредненного времени в свою очередь определяется быстрым экспоненциальным ростом (19) среднего размера кластера, характеризующего вторым моментом МК-спектра (15), а не формой этого спектра.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

В настоящем Приложении мы получим формулу (10). Следуя работе [16], запишем

$$M_{2c}(p) = \frac{1}{2} M_{2c}^{(1)}(p) + \frac{1}{2} M_{2c}^{(2)}(p), \quad (A.1)$$

где  $M_{2c}^{(1)}(p)$  — второй момент на одно звено простейшей цепи,  $M_{2c}^{(2)}(p)$  — второй момент на одно звено для цепи с максимальным числом простейших участков.

1. В простейшей цепи на диаграмме последовательно чередуются участки со спиновыми проекциями  $x$  и  $y$ , которым соответствуют автокорреляционные функции  $\Gamma_x(t)$  и  $\Gamma_y(t)$  с равными вторыми моментами,

$$M_{2c}^{(1)}(p) = M_{2x} = M_{2y} = -\frac{\text{Sp} \left( [H_{eff}, S_{yi}]^2 \right)}{\text{Sp} S_{yi}^2} = (1-p)^2 C^2 + p^2 B^2, \quad (A.2)$$

где

$$C^2 = \frac{1}{16} \sum_j b_{ij}^2, \quad B^2 = \sum_j b_{ij}^2 = 4C^2.$$

2. В цепи с максимальным числом простейших участков на диаграмме последовательно чередуются участки со спиновыми проекциями  $z$  и  $y$ . Для второго момента автокорреляционной функции  $\Gamma_z(t)$  находим

$$M_{2z} = -\frac{\text{Sp}([H_{eff}, S_{zi}]^2)}{\text{Sp} S_{zi}^2} = 2(1-p)^2 C^2. \quad (\text{A.3})$$

Отсюда

$$\begin{aligned} M_{2c}^{(2)}(p) &= \frac{1}{2} M_{2z} + \frac{1}{2} M_{2y} = \\ &= \frac{3}{2} (1-p)^2 C^2 + \frac{1}{2} p^2 B^2. \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Подставив (A.2) и (A.4) в (A.1) получим искомый результат (10).

Обратим внимание на то, что формулы (A.2) и (A.3) получены в приближении  $zz$ -взаимодействия для  $H_d$ , т. е. при сохранении в гамильтониане  $H_d$  взаимодействия между спиновыми компонентами  $S_{zi}$  и при отбрасывании взаимодействий между спиновыми компонентами  $S_{xi}$  и  $S_{yi}$ . Для полного гамильтониана  $H_d$  во вторых моментах  $M_{2y}$  и  $M_{2z}$  добавятся соответственно члены  $\frac{1}{4} B^2 p^2$  и  $\frac{1}{2} B^2 p^2$ . Наконец, обозначение спиновых компонент здесь и в тексте статьи [16] связаны циклическим преобразованием.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Эрнст, Дж. Боденхаузен, А. Вокаун, *ЯМР в одном и двух измерениях*, Мир, Москва (1990).
2. M. Munovitz and A. Pines, *Adv. Chem. Phys.* **6**, 1 (1987).
3. J. Baum, M. Munovitz, A. N. Garroway, and A. Pines, *J. Chem. Phys.* **83**, 2015 (1985).
4. В. Л. Боднева, А. А. Лундин, *ЖЭТФ* **135**, 1142 (2009).
5. P.-K. Wang, J.-P. Ansermet, S. L. Rudaz et al., *Science* **234**, 35 (1986).
6. J. Baum and A. Pines, *J. Amer. Chem. Soc.* **108**, 7447 (1986).
7. S. I. Doronin, A. V. Fedorova, E. B. Fel'dman, and A. I. Zenchuk, *J. Chem. Phys.* **131**, 104109 (2009).
8. R. H. Schneder and H. Schmiedel, *Phys. Lett. A* **30**, 298 (1969).
9. W. K. Rhim, A. Pines, and J. S. Waugh, *Phys. Rev. B* **3**, 684 (1971).
10. H. G. Krojanski and D. Suter, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 090501 (2004).
11. H. G. Krojanski and D. Suter, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 150503 (2006).
12. H. G. Krojanski and D. Suter, *Phys. Rev. A* **74**, 062319 (2006).
13. M. S. Lovric, H. G. Krojanski, and D. Suter, *Phys. Rev. A* **75**, 042305 (2007).
14. G. A. Alvarez and D. Suter, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 230403 (2010).
15. G. Cho, P. Capprlaro, D. G. Cory, and C. Ramanathan, *Phys. Rev. B* **74**, 224434 (2006).
16. В. Е. Зобов, А. А. Лундин, *ЖЭТФ* **130**, 1047 (2006).
17. S. I. Doronin, E. B. Fel'dman, and F. I. Zenchuk, *J. Chem. Phys.* **134**, 034102 (2011).
18. Р. Балеску, *Равновесная и неравновесная статистическая механика*, т. 2, Мир, Москва (1978).
19. W. H. Zurek, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 715 (2003).
20. P. W. Anderson, *Basic Notions of Condensed Matter Physics*, The Benjamin/Cummings Publ. Comp., Advanced Book Program (1984).
21. P. W. Anderson and P. R. Weiss, *Rev. Mod. Phys.* **25**, 269 (1953).
22. А. Абрагам, *Ядерный магнетизм*, Изд-во иностр. лит., Москва (1963), гл. 4.
23. В. Е. Зобов, А. А. Лундин, *ЖЭТФ* **139**, 519 (2011).
24. У. Хеберлен, М. Меринг, *ЯМР высокого разрешения в твердых телах*, Мир, Москва (1980).
25. *Справочник по специальным функциям*, под ред. М. Абрамовица, И. Стиган, Наука, Москва (1979).
26. К. В. Гнеденко, *Курс теории вероятностей*, Наука, Москва (1988).
27. G. A. Alvarez and D. Suter, arXiv:1103.4546 [quant-ph].