

# ОБРАТИМОЕ И НЕОБРАТИМОЕ РАСПРОСТРАНЕНИЕ КВАНТОВОЙ ИНФОРМАЦИИ И ПРОЯВЛЕНИЕ ЕГО В СПЕКТРАХ МНОГОКВАНТОВОГО ЯМР В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

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

<sup>a</sup> *Институт физики им. Л. В. Киренского, ФИЦ КНЦ 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 22 января 2020 г.,  
после переработки 5 февраля 2020 г.  
Принята к публикации 6 февраля 2020 г.

На основе развитой нами ранее статистической теории роста эффективного размера коррелированных кластеров (числа коррелированных спинов) получено выражение для формы спектра многоквантового ЯМР, учитывающее потери когерентности в спиновой системе, вызываемые, например, контролируемым вмешательством экспериментатора. Показано, что процессы скремблинга и потери когерентности в многоквантовом спектре многочастичной системы твердого тела непосредственно не разделяются, в отличие от соответствующих спектров некоторых больших изолированных молекул [27] в растворе. Полученные соотношения позволяют извлечь нужную информацию об указанных процессах (скремблинга и потери когерентности) из зависимостей многоквантовых спектров от экспериментальных параметров.

DOI: 10.31857/S0044451020080076

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Динамическое поведение многоспиновых многоквантовых когерентностей, возникающих при облучении определенной последовательностью радиочастотных (РЧ) импульсов ядерной спиновой подсистемы вещества, находящегося в конденсированной фазе, лежит в основе многоквантовой (МК) спектроскопии ЯМР [1].

С одной стороны, МК ЯМР представляет собой мощное, а зачастую и незаменимое средство для исследования кластеров и локальных структур, размещенных, например, на поверхностях [2], в жидких кристаллах [3], полостях наноразмеров [4] и т. п. С другой же, с совершенствованием методов МК-спектроскопии появилась возможность экспериментально изучать развитие многоспиновых корреляций с течением времени, наблюдая возникающие когерентности с помощью МК ЯМР [5–10]. Про-

цесс возникновения и распространения многочастичных корреляций представляет фундаментальный интерес для статистической механики необратимых процессов [11]. Кроме того, многочастичные спиновые корреляции могут служить «квантовым регистром» (см., например, [5–9]) для квантовых вычислений.

Приготовленными когерентностями в ядерной спиновой системе можно управлять с помощью последовательностей РЧ-импульсов, инициируя протекание различных процессов, например, процессов обработки квантовой информации при реализации квантовых алгоритмов.

В МК-спектроскопии изначально локализованная квантовая информация перераспределяется по многочастичной системе, охватывая (вообще говоря) все частицы, и сопровождается появлением различных, в частности, нелокальных корреляций. Так, с помощью указанных выше корреляций и может быть создан регистр квантового компьютера. Процесс обратимого перераспределения квантовой информации (скремблинг, scrambling) по многочастичным корреляциям обычно сопровождается необратимыми (хотя, как правило, и частичными) наруше-

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

\*\* E-mail: ya-andylun2012@yandex.ru

ниями в процессе передачи. Эти нарушения принято называть потерей когерентности, и они могут быть вызваны различными причинами. В частности, потеря когерентности может быть вызвана несовершенством измерительной техники. Таким образом, в динамике МК-когерентностей конкурирующими по существу являются два процесса: возникновение сложных временных корреляционных функций (ВКФ), отражающих появление упомянутых выше когерентностей, и их повреждение (или распад) под влиянием процессов потери когерентности.

Для изучения скремблинга, определения его скорости и т. д. используются четырехчастичные ВКФ с английской аббревиатурой «ОТОС» (out-of-time-ordered correlator) [12–15]. Эти ВКФ, связанные с информационной энтропией, содержат конкретную информацию о наиболее интимных процессах, происходящих в многочастичной системе. Например, о многочастичном запутывании, локализации в системе многих тел, развитии хаоса и так далее, вплоть до некоторых аспектов физики черных дыр (см., например, [14]).

Поскольку оба указанных процесса весьма важны для современной физики конденсированного состояния и квантовой информатики, совершенно не удивительно, что предпринимаются самые серьезные усилия с целью как теоретического, так и экспериментального их изучения в различных многочастичных системах. Исследуются и возможности «разделения» результатов воздействия этих процессов на систему.

Следует отметить, что при экспериментальных исследованиях МК ЯМР многоспиновых систем имеет ряд заметных преимуществ по сравнению с другими многочастичными системами, такими, например, как ультрахолодные нейтральные атомы [16] или ионы, захваченные в ловушки [17]. Дело в том, что используемые (возникающие естественным путем) в МК-спектроскопии ВКФ принадлежат к классу ОТОС. Это четырехчастичные ВКФ, содержащие (по определению) этап эволюции, обращенный во времени. Стоит специально отметить, что среди набора различных четырехчастичных ВКФ весьма существенную роль играет второй момент спектра МК ЯМР [10, 18], что обуславливается двумя обстоятельствами. Его величина определяет нижнюю границу [19, 20] критерия Фишера для квантовой информации, представляющего меру запутанности. Кроме того, второй момент МК-спектра — величина, непосредственно измеряемая в эксперименте и, следовательно, позволяющая экспериментально определять соответству-

ющую ему ВКФ ОТОС [15]. Перечисленные свойства второго момента выполняются только при регистрации неискаженного МК-спектра. Процессы, вызывающие потери когерентности, искажают форму МК-спектра, поэтому их изучение имеет большое значение для соответствующего метода измерения распространения квантовой информации.

С целью исследования процессов потери когерентности в работе [8] обычная методика МК ЯМР [21] 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. В связи с этим, авторы [8, 22] наблюдали рост кластеров коррелированных спинов, вводя контролируемое возмущение в создающий их гамильтониан. Как предполагалось [8, 22], максимальный размер кластера в такой ситуации оказывается ограниченным, причем кластеры максимального размера находятся в состоянии динамического равновесия с окружением. Если изначальный размер кластера больше его равновесного значения, он под действием возмущающего гамильтониана уменьшается, в то время как невозмущенный гамильтониан приводит лишь к неограниченному росту размера кластера. Указанный равновесный размер кластера, по мнению авторов, уменьшается с ростом интенсивности возмущения. Все изложенное, в соответствии с концепцией статей [8, 22], означает процесс локализации по Андерсону [23].

Однако в работах [24, 25], опираясь на развитую нами ранее теорию роста размеров коррелированных кластеров в идеальных условиях [10] и теорию релаксации МК-когерентностей [26], мы объяснили наблюдавшиеся в работе [8] изменения профиля интенсивностей МК-когерентностей и показали, 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), его стабилизация, обуславливаются зависимостью скорости затухания МК-когерентности от ее порядка (положения в МК-спектре).

Недавно в работе [27] была предложена схема эксперимента, позволяющая, по мнению авторов, разделять процессы потери когерентности и скремблинга. Работа схемы продемонстрирова-

на в ЯМР-эксперименте на специфических молекулах «звездчатой структуры»  $P(OCH_2CF_3)_3$  (полный сложный эфир фосфористой кислоты и 2,2,2-трифторэтанола). Система содержит один спин фосфора  $^{31}P$ , шесть протонов  $^1H$  и девять спинов  $^{19}F$ . Ядро фосфора представляет собой центральный спин (кубит), а ядра водорода и фтора образуют соответственно второй и третий слои, за счет которых (при их «подключении» к фосфору импульсными последовательностями) и осуществлялись процессы скремблинга и потери когерентности. Каждая из трех ветвей системы содержит по два протона и по три ядра фтора. Эта «конструкция» размещалась в дейтерированном растворе. Роль диполь-дипольного взаимодействия играло скалярное обменное (через электронные оболочки) взаимодействие.

Наличие трех сортов ядер обуславливало необходимость облучения образца довольно специфической последовательностью РЧ-импульсов на разных частотах (см. рис. 4 из работы [27]). Тем не менее, по существу эксперимент может быть описан следующим образом. В то время как потеря когерентности происходила в течение всего фиксированного времени смешивания  $T$ , интервал скремблинга  $t$  регулировался на подготовительном периоде заданием длительности интервалов прямой и обратной эволюции (непосредственным развитием системы и восстановлением при обращении времени): соответственно  $(T + t)/2$  и  $(T - t)/2$ .

Потери когерентности в новой экспериментальной схеме, предложенной в работе [27], ранее в МК ЯМР твердого тела не рассматривалась. Их исследование, важное в перспективе для изучения динамики квантовой информации методом МК ЯМР, является целью настоящей работы.

## 2. ДИНАМИКА МК-КОГЕРЕНТНОСТЕЙ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

Как известно [28], основной причиной уширения линий ЯМР в немагнитных диамагнитных твердых телах является секулярная часть межъядерных диполь-дипольных взаимодействий, которая и определяет полностью динамику ядерной спиновой системы:

$$H_d = \sum_{i \neq j} b_{ij} S_{zi} S_{zj} - \frac{1}{4} \sum_{i \neq j} b_{ij} (S_{+i} S_{-j} + S_{-i} S_{+j}) = H_{zz}^0 + H_{ff}, \quad (1)$$

где

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

$\mathbf{r}_{ij}$  — вектор, соединяющий спины  $i$  и  $j$ ,  $\theta_{ij}$  — угол, образуемый вектором  $\mathbf{r}_{ij}$  с 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 ЯМР в твердом теле базовый гамильтониан (1) преобразуется с помощью «спиновой алхимии» (различных последовательностей радиочастотных импульсов) в другие гамильтонианы, представляющие интерес для исследователя [29]. Например, в традиционной МК-спектроскопии ЯМР исходный гамильтониан трансформируют в двухспиновый/двухквантовый эффективный гамильтониан [21, 30]:

$$H_{eff} = H_{DQ} = (-1/4) \sum_{i \neq j} b_{ij} (S_{+i} S_{+j} + S_{-i} S_{-j}), \quad (2)$$

несекюлярный относительно сильного внешнего магнитного поля. Под его воздействием на так называемом подготовительном периоде длительностью  $t$  первоначальная намагниченность перекачивается в различные ВКФ довольно сложной структуры, зависящие от произведения различного числа спиновых операторов ( $Q$ ), которые называются кластерами. Иными словами, равновесная высокотемпературная матрица плотности, в сильном постоянном магнитном поле имеющая вид [28]

$$\rho_{eq} \propto 1 + \frac{\gamma \hbar H_0}{kT} \sum_{j=1}^N S_{zj}$$

(здесь  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $N$  — полное число спинов в образце), превращается в неравновесную матрицу плотности, которую удобно представить в виде суммы недиагональных элементов  $\rho_M$  с определенной разностью  $M$  магнитных квантовых чисел, получивших название многоквантовых когерентностей ( $M$  — порядок когерентности):

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

$$\rho_M(t) = \sum_{Q=M}^{Q=N} \sum_{\{i\}} \sum_p g_{QMp\{i\}}(t) |QMp\{i\}\rangle,$$

где  $|QMp\{i\}\rangle$  — базисный оператор, в котором  $Q$  однопспиновых 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. Таким образом, зависимость от одной из координат отсутствует. Задав эту координату произвольной, получим, что по другим координатам суммируемое выражение достаточно быстро затухает. Кластером здесь называется группа спинов, для которой суммируемое выражение не пренебрежимо мало. Индекс  $p$  нумерует разные базисные состояния с одинаковыми значениями  $Q$  и  $M$ ;  $N$  — полное число спинов в системе. Возникшие за время приготовления  $t$  когерентности метаются с помощью фазового сдвига  $\varphi$  [21, 30]. Возникающий фазовый сдвиг пропорционален  $M\varphi$ , где  $M$  — целое число. Тем самым,  $Q$ -спиновые корреляции различаются еще и по числу квантов ( $M \leq Q$ ) [1, 21, 30]. Далее при многих (интересующих нас) экспериментах эти когерентности релаксируют в течение времени  $t_d$  под действием секулярного диполь-дипольного гамильтониана (1). По окончании периода свободной эволюции следует период смешивания, на котором к системе прикладывается новая импульсная последовательность, изменяющая знак эффективного гамильтониана (2) на противоположный и, тем самым, проводится «обращение времени» [21, 30], благодаря чему порядок вновь перекачивается в наблюдаемую величину — одноквантовую продольную намагниченность. Эта намагниченность может быть измерена с помощью  $\pi/2$ -импульса, поворачивающего ее в плоскость, перпендикулярную внешнему магнитному полю. Амплитуда парциальной намагниченности (для данного значения  $M$ ) извлекается с помощью преобразования Фурье по переменной  $\varphi$ . С целью определения скорости релаксации эксперимент многократно повторяется для различных значений  $t_d$  [5–7].

Следует особо отметить, что наблюдение сигналов МК-когерентностей возможно лишь при выполнении определенных условий, вследствие которых все вклады в когерентность данного порядка появляются (после периода восстановления (смешивания)) с одинаковой фазой [21]. В связи с принципиальной важностью этого обстоятельства обсудим указанный аспект МК-спектроскопии подробно.

Амплитуда и фаза парциальной намагниченности полностью определяется предысторией разви-

тия спиновой системы. Так, если на подготовительном периоде развитие системы происходит под действием гамильтониана (2) (соответствующий пропагатор  $U(t) = \exp(-iH_{eff}t)$ ), а в течение периода смешивания  $\tau$  развитие происходит под действием некоторого, вообще говоря, другого гамильтониана  $H'_{eff}$  (соответствующий пропагатор  $V(\tau) = \exp(-iH'_{eff}\tau)$ ), полная амплитуда намагниченности описывается выражением [21]

$$\Gamma_0(t, t_d, \tau) \propto \text{Sp}\{S_z \rho(t, t_d, \tau)\} \propto \text{Sp}\{S_z V^+(\tau) \times \exp(-iH_d t_d) U^+(t) S_z U(t) \exp(iH_d t_d) V(\tau)\}.$$

Здесь  $S_z$  —  $z$ -компонента векторного оператора полного спина системы.

Вычислим след этого выражения в базисе из собственных функций секулярного диполь-дипольного гамильтониана (1), обозначив их через  $|i\rangle, |j\rangle$ . Записав комплексные матричные элементы в виде

$$P_{ij}(t) = \langle i | U^+(t) S_z U(t) | j \rangle,$$

$$Q_{ij}(\tau) = \langle i | V^+(\tau) S_z V(\tau) | j \rangle,$$

получим

$$\Gamma_0(t, t_d, \tau) \propto \sum_{i,j} P_{ij}(t) Q_{ji}(\tau) \exp\{-i(\omega_i - \omega_j)t_d\}.$$

Здесь  $\omega_i, \omega_j$  — собственные значения (в частотных единицах) гамильтониана (1). Из изложенного следует, что если гамильтонианы, управляющие развитием спиновой системы на подготовительном периоде и на периоде смешивания, различны, то МК-когерентности, созданные на подготовительном периоде, на периоде смешивания будут претерпевать лишь дополнительную трансформацию. Если же оператор, управляющий развитием системы на периоде смешивания, построен так, что  $V^+(\tau) = U(t)$ , либо он отличается от  $U(t)$  только фазовым множителем  $\varphi$ , т. е.

$$V^+ = \exp(-i\varphi S_z) U \exp(i\varphi S_z),$$

а именно эта ситуация и реализуется с помощью обращения времени, наблюдаемый сигнал приобретает вид ряда Фурье по когерентностям различного порядка [21]:

$$\Gamma_0(t, t_d, t) \propto \sum_M \sum_{i,j} |P_{ij}|^2 \exp(iM\varphi) \times \exp\{-i(\omega_i - \omega_j)t_d\}.$$

Таким образом, при описанном выше развитии событий каждая из парциальных когерентностей

включает в себя вклады от всех когерентностей данного порядка, различаясь с соседними по фазе на  $\pm\varphi$ .

При руководстве простейшей статистической моделью [21, 30] в эксперименте обычно используется гауссова форма для распределения когерентностей различного (небольшого) порядка в многоквантовом спектре :

$$g_M(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi K(t)}} \exp \left\{ -\frac{M^2}{K(t)} \right\}. \quad (4)$$

Заметим, что, как было показано в [31], при больших значениях порядка  $M$  упомянутое распределение из формулы (4) становится экспоненциальным. Дисперсия распределения в статистической модели  $(K(t)/2)$  определяется средним числом спинов  $K(t)$ , между которыми за время приготовления  $t$  установилась динамическая корреляция вследствие взаимодействия (2). Это число, получившее название числа коррелированных спинов или эффективного размера кластера, растёт с увеличением времени приготовления  $t$ .

При традиционной схеме использования МК ЯМР наблюдается временная корреляционная функция (ВКФ):

$$\Gamma_\varphi(t, \tau) = \text{Sp} \{ U^+(\tau) U_\varphi U(t) S_z U^+(t) U_\varphi^+ U(\tau) S_z \} / \text{Sp} \{ S_z^2 \}, \quad (5)$$

где  $U(t)$  — оператор эволюции с гамильтонианом  $H_{eff} = H_{DQ}$  из (2),  $U_\varphi = \exp(i\varphi S_z)$  — оператор поворота на угол  $\varphi$  вокруг оси  $z$ . Мы ввели обозначение  $\tau$  для эволюции с «обращенным временем» (с гамильтонианом  $-H_{DQ}$ ). В экспериментальных условиях  $\tau = t$ . Поворот вокруг соответствующей оси на угол  $\varphi$  метит и позволяет различить ВКФ, отвечающие когерентностям различного порядка  $M$ , который определяется разностью магнитных квантовых чисел. Полный спектр МК ЯМР может быть получен посредством преобразования Фурье ВКФ (5) по переменной  $\varphi$ .

В новой схеме эксперимента, предложенной в работе [27], оператор эволюции на подготовительном периоде реализуется посредством замены унитарного оператора  $U(t)$  составным оператором, что соответствует в эксперименте обращению эволюции на промежутках времени  $[(T+t)/2, T]$ :

$$U_T(t) = U \left( \frac{T+t}{2} \right) U^+ \left( \frac{T-t}{2} \right). \quad (6)$$

Следует отметить, что такая схема применялась в основополагающей работе по МК ЯМР [21] для

экспериментальной иллюстрации изменения многоквантовых когерентностей и уменьшения числа коррелированных спинов при обращении времени. Без потери когерентности  $U_T(t) = U(t)$  и наблюдается тот же МК-спектр.

Для соотнесения методик работ [8] и [27] перепишем оператор эволюции с контролируруемыми потерями когерентности из статьи [8] с учетом формулы (6). Для контроля потери когерентности в работе [8] на подготовительном периоде  $[0, t]$  был создан эффективный гамильтониан

$$H_{eff} = (1-p)H_{DQ} + pH_d, \quad (7)$$

где  $p$  — малый параметр, контролирующий потери когерентности. С целью явного учета потерь когерентности будем полагать

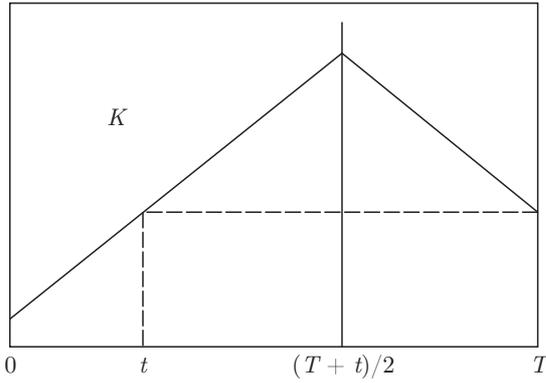
$$U_T(t) = \exp \left\{ -i\frac{T+t}{2} [(1-p)H_{DQ} + pH_d] \right\} \times \exp \left\{ i\frac{T-t}{2} [(1-p)H_{DQ} - pH_d] \right\}, \quad (8)$$

при  $p \neq 0$ ,  $U_T(t) \neq U(t)$ . Тем самым, мы трансформируем экспериментальную схему работы [27] для применения к более простым и традиционным спиновым системам, — таким, например, как использованный в работах [8, 22] адамантан.

### 3. ПОТЕРИ КОГЕРЕНТНОСТИ В СИСТЕМЕ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА МК-СПЕКТР

Для оценки влияния потерь когерентности рассмотрим динамику системы при условии действия на нее унитарного оператора из формулы (8). Вследствие взаимодействия  $H_{DQ}$  размер кластера коррелированных спинов  $K$  (число спинов в кластере) на интервале  $[0, (T+t)/2]$  будет расти, а затем на интервале  $[(T+t)/2, T]$  будет уменьшаться, как это схематично показано на рисунке.

Предварительно, прежде чем заниматься общим случаем, соответствующим рисунку, обратимся к более простой ситуации, исследованной ранее, и коротко отметим главные положения. Пусть образовался кластер из  $K$  спиновых операторов с порядком когерентности  $M$  и пусть в дальнейшем  $K$  и  $M$  остаются неизменными, а динамика системы задается гамильтонианом  $pH_d$ . Этот случай исследовался экспериментально (при  $p = 1$ ) в работах [5–7], а теоретически — в работе [26]. Для распада такого когерентного состояния получено выражение [26]:



Схематическая зависимость среднего размера кластера коррелированных спинов  $K(t')$  от текущего времени  $t'$  на подготовительном периоде с составным оператором эволюции (6). Штриховой линией отмечен интервал эволюции  $[0, t]$ , соответствующий стандартному оператору  $U(t)$

$$\Gamma_{KM}(t_d) = \exp(-KB^2t_d^2/2) \exp(-A^2M^2t_d^2) = F_K(t_d)F_M(t_d), \quad (9)$$

где  $A^2 = p^2A_d^2$ ,  $B^2 = p^2B_d^2$ , а  $A_d^2$  и  $B_d^2$  — некоторые константы, определяемые полем, возникающим вследствие диполь-дипольного взаимодействия со спинами кластера спинов, окружающих кластер в решетке. Эти константы непосредственно связаны с решеточными суммами из коэффициентов  $b_{ij}$  гамильтониана (1). При этом параметр  $B^2$  характеризует некоррелированный вклад в локальное поле на каждом из спинов, не зависящий от вкладов на другие спины. Параметр же  $A^2$  характеризует среднее поле, коррелировано действующее на все спины кластера [24, 26]. Отметим, что формулу можно обобщить и на случай, когда на спины кластера действует дополнительное неоднородное (например, «внешнее», создаваемое аппаратурой) магнитное поле, имеющее две различные составляющие: локальную и нелокальную. Если вклады в это поле описываются распределениями Гаусса с дисперсиями  $W_{loc}$  и  $W_{av}$ , то соответствующие вклады можно добавить к константам:  $A^2 = p^2A_d^2 + W_{av}^2$ ,  $B^2 = p^2B_d^2 + W_{loc}^2$ .

Вернемся к общему случаю, соответствующему рисунку. При увеличении текущего времени  $t'$  происходит изменение числа  $K(t')$  спиновых операторов в кластере. Операторы, присоединенные к кластеру на каждом интервале  $[t' - \Delta t/2, t' + \Delta t/2]$ , будут релаксировать со своим собственным временем  $t_d$  в формуле (9), зависящим от  $t'$ . Число таких операторов  $\Delta t dK/dt'$ . Суммируя вклады от разных интервалов и устремляя  $\Delta t$  к нулю, получим для первого сомножителя в формуле (9)

$$F_K(T, t) = \exp \left\{ -\frac{B^2}{2} \int_0^{(T+t)/2} \frac{dK(t')}{dt'} [t_d(t')]^2 dt' \right\}. \quad (10)$$

Спины, появившиеся в кластере на интервале  $[0, t]$  (им соответствуют определенные операторы в ВКФ), будут релаксировать до момента времени  $T$ . Поэтому на этом интервале  $t_d(t') = (T - t')$ . Спины же, появившиеся на интервале  $[t, (T + t)/2]$ , будут релаксировать только до момента их исчезновения. Для них  $t_d(t') = 2[(T + t)/2 - t']$ . Разделив в формуле (10) эти два интервала, получим

$$F_K(T, t) = \exp \left\{ -\frac{B^2}{2} \int_0^t \frac{dK(t')}{dt'} [T - t']^2 dt' - \frac{B^2}{2} \int_t^{(T+t)/2} \frac{dK(t')}{dt'} [T + t - 2t']^2 dt' \right\}. \quad (11)$$

Для завершения расчетов в формуле (11) следует задать зависимость среднего размера кластера коррелированных спинов от времени приготовления. Эта зависимость определяется свойствами спиновой системы и, в частности, зависит от размерности пространства. В соответствии с теорией [10], развитой ранее, в трехмерных решетках ожидается экспоненциальная зависимость от времени, а в одномерных — линейная. Действительно, линейная зависимость наблюдалась в квазиодномерной системе фторопатита [32], тогда как в трехмерном алмадантане наблюдался существенно более быстрый рост [5, 8, 22], который хорошо описывается экспоненциальной зависимостью [10, 24, 25, 33].

При экспоненциальном росте среднего числа коррелированных спинов  $K(t') = \exp(at')$ , выполнив интегрирование в (11), находим

$$F_K(T, t) = \exp \left\{ -\frac{B^2}{2a^2} \left[ 8e^{a(T+t)/2} - e^{at} (2a(T-t) + 6) - a^2T^2 - 2aT - 2 \right] \right\}. \quad (12)$$

В двух предельных случаях получаем при  $aT \ll 1$

$$F_K(T, t) = \exp \left\{ -\frac{B^2a}{6} [T^3 - (T-t)^3/2] \right\}, \quad (13)$$

при  $aT \gg 1$

$$F_K(T, t) = \exp \left\{ -\frac{4B^2}{a^2} e^{a(T+t)/2} + \frac{B^2}{a^2} e^{at} [a(T-t)+3] \right\}. \quad (14)$$

Второй из сомножителей в (9) определяет зависимость времени релаксации от порядка когерентности  $M$ . Кластеры с порядком  $M$  в конце подготовительного периода (в момент  $T$ ), отмеченные фазовым множителем  $\exp(iM\varphi)$ , дают вклад в соответствующую компоненту МК-спектра. Изменение размера кластера на подготовительном периоде сопровождается изменением также и порядка когерентности со временем  $M(t')$ . В идеальном случае  $p = 0$  это изменение не влияет на конечный результат. В общем случае на рисунке второй сомножитель записан в виде, который следует из теории [26],

$$F_M(T, t) = \exp \left\{ -A^2 \left[ \int_0^T M(t') dt' \right]^2 \right\}. \quad (15)$$

Это выражение следует усреднить по всем возможным траекториям изменения  $M(t')$ , имеющим заданное значение  $M$  в момент  $T$ . Понятно, что  $M(t')$  будет расти на интервале  $[0, (T+t)/2]$ , а на интервале  $[(T+t)/2, T]$  уменьшаться или сохранять значение  $M$ . Простой прием для адекватной оценки был предложен нами в работе [24]. Полагая, что когерентность заданного порядка  $M$  у растущего кластера появляется в случайный момент времени  $t'$  и далее не меняется, получаем

$$F_M(T, t) \approx \exp(-A^2 M^2 \langle (T-t')^2 \rangle), \quad (16)$$

где  $\langle (T-t')^2 \rangle$  — среднее по моменту времени появления когерентности  $t'$  на интервале  $[0, (T+t)/2]$ , характеризующее плотностью вероятности  $R(t')$ :

$$R(t') = a \exp(at') / [\exp\{a(T+t)/2\} - 1]. \quad (17)$$

Выполнив усреднение, находим

$$\langle (T-t')^2 \rangle = \frac{a^2(T-t)^2/4 + (T-t)a + 2 - e^{-a(T+t)/2}(T^2 a^2 + 2Ta + 2)}{a^2(1 - e^{-a(T+t)/2})}. \quad (18)$$

В частности, если  $aT \gg 1$ , то

$$\langle (T-t')^2 \rangle \approx \frac{(T-t)^2}{4} + \frac{T-t}{a} + \frac{2}{a^2}. \quad (19)$$

После подстановки (18) в (16) получим искомое выражение для  $F_M(T, t)$ .

Для линейного роста среднего размера кластера  $K(t') = mt'$  тем же путем находим

$$F_K(T, t) = \exp \left\{ -\frac{B^2 m}{12} [2T^3 - (T-t)^3] \right\}, \quad (20)$$

$$\langle (T-t')^2 \rangle = \frac{8T^3 - (T-t)^3}{12(T+t)}. \quad (21)$$

Окончательно для спектра МК ЯМР с учетом потери когерентности находим

$$g_M(T, t) = \frac{2}{\sqrt{\pi K(t)}} \exp \left\{ -\frac{M^2}{K(t)} \right\} \times F_K(T, t) F_M(T, t). \quad (22)$$

Здесь  $F_K(T, t)$  задает уменьшение суммарной интенсивности МК-спектра, а  $F_M(T, t)$  — изменение формы МК-спектра вследствие потерь когерентности. Как  $F_K(T, t)$ , так и  $F_M(T, t)$  зависят от имеющихся временных параметров  $T$  и  $t$  довольно сложным

образом и, следовательно, не произошло разделение двух процессов: скремблинга и потери когерентности, наблюдавшееся для большой изолированной молекулы в условиях работы [27].

Конечная формула (22) получена для условий МК-экспериментов [8], когда интервал свободной эволюции между подготовительным периодом и периодом смешивания минимален. Если такой интервал  $t_d$  увеличивается [5–7], происходит дополнительная потеря когерентности под влиянием секулярного диполь-дипольного взаимодействия. Для учета этой потери правую часть формулы (22) следует, в соответствии с результатами работы [26], дополнительно домножить на два сомножителя, приведенных в формуле (9), взятых, однако, с коэффициентами  $A_1$  и  $B_1$  (т. е. при  $p = 1$ ).

Поскольку потеря когерентности изменила форму МК-спектра, изменится и величина его второго момента. Для связанного с ним эффективного среднего размера кластера из формулы (22) находим

$$K_{eff}(T, t) = [K(t)^{-1} + A^2 \langle (T-t')^2 \rangle + A_1^2 t_d^2]^{-1}.$$

Эти изменения следует учитывать в предложенном в работе [15] методе измерения ОТОС через второй момент МК-спектра.

Наконец отметим, что в ряде работ приведены аргументы в пользу экспоненциального (а не гаус-

сового) профиля МК-когерентностей (см., например, [4, 31]). При указанной форме спектра показатель экспоненты в (22) описывается выражением  $|M|/K(t)$ , причем и в этом случае описание процесса потери когерентности качественно не изменится. Количественный же результат для эффективного среднего размера кластера может быть получен численно, по ослаблению МК-спектра в  $\epsilon$  раз [24, 25]. Выполненные нами в работе [25] расчеты его изменения при замене гауссовского профиля на экспоненциальный в условиях МК-экспериментов [8] продемонстрировали, что эффект от указанной модификации незначителен.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как правило, в литературе, посвященной теоретическим исследованиям четырехчастичных временных корреляционных функций, представляющих ОТОС, используются численные расчеты для каких-либо достаточно простых модельных гамильтонианов, что, разумеется, вызвано сложностью общей задачи расчета, соответствующей ВКФ:

$$C(t) = \langle W^+(t)V^+(0)W(t)V(0) \rangle_{\beta}. \quad (23)$$

Здесь  $V(0)$  и  $W(0)$  — два коммутирующих оператора, а зависимость от времени определяется унитарным оператором с гамильтонианом системы в показателе. Угловые скобки  $\langle \dots \rangle_{\beta}$  означают статистическое среднее (см., например, [19]).

В работе [10] мы аналитически показали, что для трехмерных ядерных спиновых систем с секюлярным диполь-дипольным взаимодействием (1) (или с эффективным двухквантовым взаимодействием (2)) при высоких температурах ВКФ ОТОС, представляющая в данном случае второй момент МК ЯМР и определяющая число коррелированных спинов, растет экспоненциально со временем. Последнее означает, что все ядерные спины образца оказались бы моментально скоррелированы, если бы не разрушительные процессы потери когерентности. В настоящей работе на основе развитой ранее статистической теории спектров МК ЯМР [24–26] получены выражения для спектра МК ЯМР многоспиновой системы с учетом процессов потери когерентности. Показано, что процессы скремблинга и потери когерентности не разделяются, по крайней мере в многоспиновой системе из-за их «переплетающихся» временных зависимостей (см. формулу (22)). Тем не менее полученные соотношения позволяют извлечь нужную информацию об указанных

процессах из экспериментальных зависимостей от соответствующих временных параметров  $T$  и  $t$ .

**Финансирование.** Исследование выполнено в рамках Государственного задания 0082-2019-0001 (Государственный регистрационный номер АААА-А19-119012890064-7).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Эрнст, Дж. Боденхаузен, А. Вокаун, *ЯМР в одном и двух измерениях*, Мир, Москва (1990).
2. P.-K. Wang, J.-P. Ansermet, S. L. Rudaz, Z. Wang, S. Shore, Ch. P. Slichter, and J. M. Sinfelt, *Science* **234**, 35 (1986).
3. J. Baum and A. Pines, *J. A. Chem. Soc.* **108**, 7447 (1986).
4. S. I. Doronin, A. V. Fedorova, E. B. Fel'dman, and A. I. Zenchuk, *J. Chem. Phys.* **131**, 104109 (2009).
5. H. G. Krojanski and D. Suter, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 090501 (2004).
6. H. G. Krojanski and D. Suter, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 150503 (2006).
7. H. G. Krojanski and D. Suter, *Phys. Rev. A* **74**, 062319 (2006).
8. G. A. Alvarez and D. Suter, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 230403 (2010).
9. G. Cho, P. Cappellaro, D. G. Cory, and C. Ramanathan, *Phys. Rev. B* **74**, 224434 (2006).
10. В. Е. Зобов, А. А. Лундин, *ЖЭТФ* **130**, 1047 (2006).
11. Р. Балеску, *Равновесная и неравновесная статистическая механика*, т. 2, Мир, Москва (1978).
12. R.-Q. He and Z.-Y. Lu, *Phys. Rev. B* **95**, 054201 (2017).
13. K. X. Wei, C. Ramanathan, and P. Cappellaro, *Phys. Rev. Lett.* **120**, 070501 (2018).
14. P. Hosur, X.-L. Qi, D. A. Roberts, and B. Yoshida, *J. High Energy Phys.* **2016**, 1 (2016).
15. K. X. Wei, P. Peng, O. Shtanko, I. Marvian, S. Lloyd, C. Ramanathan, and P. Cappellaro, *Phys. Rev. Lett.* **123**, 090605 (2019).
16. C. Gross and I. Bloch, *Science* **357**, 995 (2017).
17. R. Blatt and C. F. Roos, *Nature Phys.* **8**, 277 (2012).
18. A. K. Khitrin, *Chem. Phys. Lett.* **274**, 217 (1997).

19. M. Gattner, Ph. Hauke, and A. M. Rey, *Phys. Rev. Lett.* **120**, 040402 (2018).
20. S. I. Doronin, E. B. Fel'dman, and I. D. Lazarev, *Phys. Rev. A* **100**, 022330 (2019).
21. J. Baum, M. Munovitz, A. N. Garroway, and A. Pines, *J. Chem. Phys.* **83**, 2015 (1985).
22. G. A. Alvarez, D. Suter, and R. Kaiser, *Science* **349**, 846 (2015).
23. P. W. Anderson, *Basic Notions of Condensed Matter Physics*, The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., Advanced Book Program (1984).
24. В. Е. Зобов, А. А. Лундин, *ЖЭТФ* **140**, 1150 (2011).
25. А. А. Lundin and V. E. Zobov, *Appl. Magn. Res.* **47**, 701 (2016).
26. В. Е. Зобов, А. А. Лундин, *ЖЭТФ* **139**, 519 (2011).
27. D. Khurana, V. R. Krithika, and T. S. Mahesh, arXiv: 1906.02692, (2019).
28. А. Абрагам, *Ядерный магнетизм*, Изд-во иностр. лит., Москва (1963), Гл. 4.
29. У. Хеберлен, М. Меринг, *ЯМР высокого разрешения в твердых телах*, Мир, Москва (1980).
30. M. Munovitz and A. Pines, *Adv. Chem. Phys.* **6**, 1 (1987).
31. А. А. Лундин, В. Е. Зобов, *ЖЭТФ* **147**, 885 (2015).
32. G. A. Bochkin, E. B. Fel'dman, I. D. Lazarev, A. A. Samoilenko, and S. G. Vasil'ev, *J. Magn. Reson.* **301**, 10 (2019).
33. В. Е. Зобов, А. А. Лундин, *Письма в ЖЭТФ* **105**, 499 (2017).