

НАРАСТАНИЕ И РАСПАД МНОГОСПИНОВЫХ КОГЕРЕНТНЫХ СОСТОЯНИЙ 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 11 мая 2012 г.

В рамках развиваемого в работе приближения получены аналитические выражения для временных корреляционных функций (ВКФ) произвольного порядка, описывающих динамику многоспиновых когерентных состояний, наблюдаемых методами многоквантовой спектроскопии ЯМР. Выражения для ВКФ высшего порядка в замкнутом виде получены впервые. При дальнейшей реализации развиваемого в настоящей работе подхода к описанию ВКФ высокого порядка возможно построение последовательной динамической теории. Это существенно отличает предлагаемый здесь подход от модельных расчетов, проведенных нами ранее [10] на основе модифицированной теории Андерсона, для качественной интерпретации некоторых экспериментальных результатов. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с экспериментальными.

DOI: 10.7868/S0044451013010147

1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема появления и разрастания корреляций в многочастичной системе является одной из центральных в статистической механике неравновесных процессов. Хотя первые теоретические исследования начали проводиться «Брюссельской школой» сравнительно давно [1], длительный период времени экспериментально они поддерживались наблюдением различных временных корреляционных функций (ВКФ) исключительно низшего порядка. В качестве примера такого рода ВКФ из области ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в конденсированных средах можно указать сигнал свободной прецессии (ССП) — фурье-образ обычного спектра поглощения ЯМР [2]. При более изощренных экспериментах достаточно простые, хотя и более сложные, чем СПП ВКФ, можно наблюдать посредством преобразования Фурье различных вариантов кросс-релаксационных (или кросс-поляризационных) спектров (см., например, обзор, приведенный в работе [3]).

Развитие многоимпульсных методов в ЯМР конденсированных сред реализовалось к концу 80-х — началу 90-х годов в формирование многоквантовой

спектроскопии (МС) ЯМР. Физической основой МС ЯМР обычно является трансформация исходного гамильтониана межъядерных спин-спиновых взаимодействий в некоторый новый гамильтониан («спиновая алхимия»), под действием которого первоначальная намагниченность передается в различные многочастичные ВКФ [4–6]. Появление МС ЯМР сделало возможным фактически непосредственное наблюдение ВКФ высших порядков, причем для многих практических приложений МС последнее оказалось просто необходимым [7].

Новейший и чрезвычайно значительный прикладной интерес к распространению корреляций в спиновой системе и, соответственно к ВКФ высшего порядка, появился в последние годы в связи с попытками разработать квантовый компьютер и квантовыми вычислениями [8–10]. Дело в том, что на этапе «перекачивания намагниченности» в ВКФ высшего порядка создаются многоспиновые многоквантовые когерентности и запутанные состояния, вследствие чего и возникает «квантовый регистр», требуемый для проведения квантовых вычислений [11, 12]. Впрочем, как выяснилось [12], этап «спиновой алхимии» (предварительная трансформация исходного гамильтониана) не является обязательным для создания «квантового регистра». С этим справляется и обычная секулярная часть диполь-дипольного взаимодействия. Однако экспериментальная мето-

*E-mail: andylun@orc.ru

дика при таком подходе несколько модифицируется по сравнению с традиционным вариантом [12]. Отметим, что форма функциональной зависимости от времени ВКФ, описывающих процесс разрастания корреляций в многоспиновой системе, управляемой различными гамильтонианами (трансформированным, обычным диполь-дипольным или усеченным [11, 12]), в основных чертах совпадает, различаясь лишь численными параметрами. Последнее не слишком удивительно и соответствует эксперименту [11, 12]: все определяется фактически очень большой (по сравнению со всеми остальными взаимодействиями в ядерной спиновой системе) температурой ядерной спиновой подсистемы кристалла и большим числом спинов, окружающих выделенный (любой) спин в решетке [13].

Следует отметить, что попытки описать динамику многоспиновых многоквантовых когерентностей в МС предпринимались неоднократно, начиная с самых первых работ [4, 5]. Как правило, в исследованиях подобного рода использованные модели не слишком реалистичны и представляют собой марковские скачки когерентности по разрешенным правилами отбора узлам пространства Лиувилля. Вероятность этих скачков задается по воле исследователя и никак не связана, например, с кристаллической структурой. Все результаты получаются численно. Разумеется, процессы, связанные с геометрией кристалла, главными из которых являются осцилляции ВКФ, при таком подходе автоматически оказываются выброшенными. Достаточно указать, что даже ССП, рассчитанные в этих работах, представляют собой монотонно убывающие функции времени. Более подробную библиографию по этой тематике и критическую оценку описанного подхода можно найти в работе [12]. Отметим, что в работе [14] развивается альтернативный подход к описанию динамики многоспиновых когерентностей, опирающийся на результаты корректных квантовомеханических численных расчетов. Однако по вполне понятным причинам (ограниченность возможностей современных ЭВМ) авторы вынужденно обращаются к интересным, но довольно специфическим системам: одномерным цепочкам спинов и «спиновому газу», заключенному в нанополостях.

В настоящей работе получены аналитические выражения для ВКФ произвольного порядка на основе аппроксимационной схемы, предложенной нами и использованной ранее для вычисления некоторых ВКФ низшего порядка [15]. Следует кроме того заметить, что в работе [15] были реализованы лишь низшие приближения теории. Отметим, что вычис-

ление ВКФ высших порядков потребовало приложения принципиально больших усилий по сравнению с вычислениями ВКФ низшего порядка даже и в низших порядках теории. Данные, полученные для ВКФ низшего порядка, позволяют за счет использования приближений более высокого порядка теории, реализованного в настоящей работе, существенно уточнить полученные нами ранее результаты [15] (см. ниже обсуждение результатов). Теперь они весьма хорошо согласуются с экспериментальными данными. Выражения для ВКФ высшего порядка в замкнутом виде получены впервые. Полученные результаты согласуются с экспериментальными, по крайней мере качественно.

2. ГАМИЛЬТониАН И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ СПИНОВОЙ ДИНАМИКИ

Секулярная часть межъядерных диполь-дипольных взаимодействий в неметаллических диамагнитных твердых телах, единственно ответственная за динамику спиновой системы, состоящей из легких ядер, например таких, как протоны или ядра ^{19}F , в условиях ЯМР имеет вид (обозначения стандартны) [2]

$$\begin{aligned} H &= \sum_{i>j} \left\{ \frac{3}{2} b_{ij} S_{zi} S_{zj} - \frac{1}{2} b_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \right\} = H_{zz}^0 + H_{ex} = \\ &= \sum_{i>j} \left\{ b_{ij} S_{zi} S_{zj} - \frac{1}{4} b_{ij} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) \right\} = \\ &= H_{zz} + H_{ff}. \quad (1) \end{aligned}$$

В традиционных экспериментах, использующих магнитный резонанс, спиновая температура обычно существенно превышает энергию зеемановского и других взаимодействий в спиновой системе. В связи с этим мы, как обычно, ограничимся исследованием ВКФ в высокотемпературном приближении. Равновесная высокотемпературная матрица плотности в сильном постоянном магнитном поле H_0 имеет вид [2]

$$\rho_0 \propto 1 + \frac{\gamma \hbar H_0}{kT} \sum_{j=1}^N S_{zj},$$

где k — постоянная Больцмана, T — температура и N — полное число спинов в образце.

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

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

$$A_0(t) = \sum_{n=0}^{\infty} i^{2n} \left(\frac{M_{2n}}{2n!}\right) t^{2n}.$$

Здесь M_n — моменты, т. е. коэффициенты разложения в ряд по степеням времени ССП и, поскольку температура очень высока по сравнению с температурой межъядерного диполь-дипольного взаимодействия, лишь моменты четного порядка отличны от нуля;

$$S_x = \sum_{i=1}^N S_{xi}$$

— суммарная x -компонента спина системы, удовлетворяющая уравнению Гейзенберга

$$dS_x/dt = i[H, S_x] = iLS_x, \quad (3)$$

L — оператор Лиувилля, N — полное число ядерных спинов в образце. В работе [16] было показано, что задача о вычислении ВКФ (2) полностью эквивалентна решению практически бесконечной (размерность порядка 10^{23}) системы дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \dot{A}_0(t) &= i\nu_0^2 A_1(t), \\ \dot{A}_1(t) &= i(A_0(t) + \nu_1^2 A_2(t)), \\ &\dots\dots\dots \\ \dot{A}_n(t) &= i(A_{n-1}(t) + \nu_n^2 A_{n+1}(t)), \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \quad (4)$$

с начальными условиями $A_0(0) = 1, A_n(0) = 0, n \geq 1$. Функции $A_i(t)$ — «многокоммутаторные» (многочастичные) ВКФ [16]:

$$A_i(t) = \frac{\langle i|S_x(t)\rangle}{\langle i|i\rangle}, \quad |i\rangle = L^i|0\rangle - \sum_{k=0}^{i-1} \frac{\langle k|L^i|0\rangle}{\langle k|k\rangle}|k\rangle,$$

$$|0\rangle = |S_x(0)\rangle.$$

Здесь, в соответствии с традицией, i -я степень оператора Лиувилля означает процедуру вычисления i коммутаторов:

$$L^i = \underbrace{[H, [H, \dots [H, \dots]]]}_i.$$

В приведенных выражениях угловые скобки означают вычисление статистического среднего, что, вследствие принятого высокотемпературного приближения, означает просто вычисление следа [16]. Параметры $\{\nu_n^2\}$, свойства которых и определяют реше-

ние системы, однозначно связаны с моментами линии поглощения [16]: $\nu_n^2 = D_{n-1}D_{n+1}/D_n^2$; $\{D_n\}$ — определители, имеющие вид

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

Для удобства читателя приведем выражения для нескольких первых коэффициентов:

$$D_{-1} = D_0 = 1, \quad D_1 = M_2, \quad D_2 = M_2(M_4 - M_2^2),$$

$$D_3 = (M_4 - M_2^2)(M_2M_6 - M_4^2),$$

$$\nu_0^2 = M_2 = \frac{9}{4} \sum_j b_{ij}^2, \quad \nu_1^2 = \frac{M_4 - M_2^2}{M_2},$$

$$\nu_2^2 = \frac{M_2M_6 - M_4^2}{(M_4 - M_2^2)M_2}.$$

Здесь и далее без ограничения общности (см. ниже разд. 4) мы полагаем величину ядерного спина $S = 1/2$.

3. ВРЕМЕННЫЕ МНОГОСПИНОВЫЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ ВЫСШЕГО ПОРЯДКА

В статье [15] нами исследовалась задача о нахождении ВКФ при «замораживании» констант в бесконечной системе дифференциальных уравнений (4), что и делало возможным решение системы. При этом под «замораживанием» понимается фиксация значения констант $\{\nu_k\}$, начиная с некоторого произвольного номера m . В работе [15] было доказано существование и единственность такого рода решений, обсуждены вопросы сходимости решения в зависимости от m и размерности пространства.

Рассмотрим систему уравнений (4). Если ν_m — константа, начиная с которой все $\nu_k = \nu_m$ ($k = m+1, m+2, \dots$), то система с помощью преобразования $A_k = s_k B_k, \tau = \nu_m t$ (s_k — постоянные, выражающиеся через произведения констант $\{\nu_k\}$) приводится к системе, которая в векторной форме записывается в виде (см. Приложение А и работу [15]):

$$\frac{dB}{d\tau} = \Gamma B, \quad B = (B_0, B_1, B_2, \dots), \quad (5)$$

$$B(0) = (1, 0, 0, \dots),$$

где

$$\Gamma = \begin{pmatrix} 0 & i\gamma_0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 \\ i\gamma_1 & 0 & i\gamma_1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & i\gamma_2 & 0 & i\gamma_2 & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & i & 0 & i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & i & 0 & i & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (6)$$

γ_n зависят от констант ν_k ($k = 0, 1, 2, \dots, m$) [15] (см. Приложение А), а $\gamma_m = \gamma_{m+1} = \dots = 1$. Отметим, что возможность «замораживания» коэффициентов $\{\nu_k\}$, начиная с некоторого номера (т.е. замена их константой), может быть реализована на основании общей теоремы, очерчивающей рамки теории [15]. Там же [15] указан и способ учета малых поправок к константам $\{\nu_i\}$ (при необходимости). Разумеется, возможность ограничиться низшими приближениями теории при описании конкретных экспериментов принципиально зависит от поведения коэффициентов $\{\nu_k\}$ для данного вещества, что, в свою очередь, определяется его кристаллической структурой.

Формальное решение системы (4) ищется с помощью оператора резольвенты R_λ ,

$$B(\tau) = \frac{1}{2\pi i} \oint d\lambda e^{\lambda\tau} R_\lambda x_0, \quad (7)$$

$$R_\lambda x_0 = (\lambda E - \Gamma)^{-1} x_0.$$

Контур интегрирования охватывает весь спектр оператора Γ , а $x_0 = B(0) = (1, 0, \dots, 0, \dots)$ — начальное условие. Очевидно, что для того чтобы найти решения исходной системы дифференциальных уравнений (т.е. реализовать соотношение (7)), необходимо знать спектр оператора Γ . Как показано в работе [15], этот спектр чисто мнимый и состоит из сегмента непрерывного спектра ($\lambda \in [-2i, 2i]$) и, быть может, дискретного, если $|\lambda| > 2$. Однако для большинства обычных твердых тел характерны такие константы $\{\nu_k\}$, что дискретный спектр отсутствует [15]. Положим (с учетом того, что $\lambda = i\omega$)

$$(i\omega E - \Gamma)^{-1} x_0 = \bar{z} \rightarrow (i\omega E - \Gamma)\bar{z} = x_0. \quad (8)$$

Как следует из (8), поиск требуемого решения состоит в нахождении решения алгебраической системы. Найденный вектор имеет вид

$$\bar{z} = \frac{z}{i(\omega z_0 - \gamma_0 z_1)}.$$

Здесь z — решение системы (8), удовлетворяющее

всем ее уравнениям, кроме первого. Теперь соотношение (7) может быть переписано в виде

$$B(\tau) = \frac{1}{2\pi i} \oint d(i\omega) \exp(i\omega\tau) \frac{z}{i(\omega z_0 - \gamma_0 z_1)}, \quad (9)$$

$$z = (z_0, z_1, z_2, \dots).$$

Величины z_i зависят от значений ω и σ , связанных соотношениями [15]

$$\sigma = \omega/2 \pm i\sqrt{1 - \omega^2/4}, \quad \sigma = \exp\{i\varphi(\omega)\}, \quad (10)$$

$$|\sigma| = 1, \quad \varphi(\omega) = \arctg \sqrt{4/\omega^2 - 1}.$$

Точки $\omega = \pm 2$ — точки ветвления, и контур интегрирования должен охватывать обе точки с разрезом вдоль сегмента $[-2, 2]$. Таким образом, вычисление интеграла в (9) сводится к интегрированию вдоль двух берегов сегмента $[-2, 2]$.

В результате из соотношения (9) в конце концов [15] вытекает общее формальное выражение для нахождения ВКФ $A_n(t)$:

$$A_n(t) = s_n B_n(\tau) = \frac{s_n}{\pi i} \times$$

$$\times \int_{-2}^2 e^{i\omega\nu_m t} \text{Im} \frac{z_n}{\omega z_0 - \gamma_0 z_1} d\omega. \quad (11)$$

В работе [15] нами были вычислены лишь ВКФ низшего порядка $A_0(t)$ для случая замораживания констант, начиная с ν_0, ν_1, ν_2 . Вычисление же следующих функций $A_n(t)$ ($n = 1, 2, 3, 4, \dots$) представляет собой весьма сложный и трудоемкий процесс (конкретно вычисление мнимой части выражения $z_n/(\omega z_0 - \gamma_0 z_1)$).

Приведем основные из полученных нами здесь выражений для ВКФ высшего порядка $A_n(t)$ (наиболее громоздкие формулы приведены в Приложении В):

$$m = 0 \quad (\nu_0 = \nu_1 = \nu_2 = \dots = 1)$$

$$A_n(t) = \frac{1}{\pi} \int_{-2}^2 \exp(i\omega t) \sin((n+1)\varphi(\omega)) d\omega, \quad (12)$$

$$n = 0, 1, 2, \dots;$$

$$m = 1 (\nu_1 = \nu_2 = \nu_3 \dots)$$

$$A_n(t) = \frac{1}{\nu_1^n \pi} \int_{-2}^2 \exp(i\omega\nu_1 t) \{ (1 - \gamma_0) \sin((n-1)\varphi(\omega)) + \sin((n+1)\varphi(\omega)) \} \{ (1 - \gamma_0)\omega^2 + \gamma_0^2 \}^{-1} d\omega, \\ n = 0, 1, \dots, \quad \gamma_0 = \frac{\nu_0^2}{\nu_1^2}; \quad (13)$$

$$m = 2 (\nu_2 = \nu_3 = \nu_4 \dots)$$

$$A_0(t) = \frac{\gamma_0}{\pi} \int_{-2}^2 \cos(\omega\nu_2 t) \sin \varphi(\omega) \times \\ \times \left\{ \left(\frac{1}{\gamma_1^2} - \frac{1}{\gamma_1} \right) \omega^4 + \left(1 - \gamma_0 \left(\frac{2}{\gamma_1} - 1 \right) \right) \omega^2 + \gamma_0^2 \right\}^{-1} d\omega, \\ A_n(t) = \frac{\nu_2^{2-n}}{\nu_1^n \pi} \int_{-2}^2 \exp(i\omega\nu_1 t) \times \\ \times \left\{ \left(\frac{2}{\gamma_1} - \gamma_0 - 1 \right) \sin((n-1)\varphi(\omega)) + \frac{1}{\gamma_1} \sin((n+1)\varphi(\omega)) + \left(\frac{1}{\gamma_1} - 1 \right) \sin((n-3)\varphi(\omega)) \right\} \times \\ \times \left\{ \left(\frac{1}{\gamma_1^2} - \frac{1}{\gamma_1} \right) \omega^4 + \left(1 - \gamma_0 \left(\frac{2}{\gamma_1} - 1 \right) \right) \omega^2 + \gamma_0^2 \right\}^{-1} d\omega, \\ n = 0, 1, \dots, \quad \gamma_0 = \frac{\nu_0^2}{\nu_1^2}, \quad \gamma_1 = \frac{\nu_1^2}{\nu_2^2}. \quad (14)$$

Действительные части формул (12)–(14) определяют ВКФ четного порядка, а мнимые — нечетного.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для соотнесения изложенной теории с имеющимися экспериментальными результатами целесообразно использовать предложенную и обоснованную нами ранее [17, 18] модель разделения локального магнитного поля, создаваемого межъядерным диполь-дипольным взаимодействием (1), на две составляющие.

Основное положение модели [17, 18] состоит в том, что вследствие высокой (по сравнению с взаимодействием) температуры локальное поле, действующее на некоторый выделенный (любой) ядерный спин в кристалле, можно представить в виде суммы двух статистически независимых вкладов, име-

ющих принципиально различную природу по отношению к корреляциям, существующим в спиновой системе. Подчеркнем, что речь здесь идет исключительно о временных корреляциях и корреляциях поля, действующего на спин, с самим спином. Таким образом, изменение ориентации выделенного спина влечет с небольшим запаздыванием изменение действующего на него поля. Такие корреляции в спиновой системе, означающие, что спин в известном смысле действует «сам на себя», подкручивая соседа, осуществляются только благодаря наличию в гамильтониане (1) флип-флоп члена H_{ff} (или, при иной форме записи, скалярного члена H_{ex}), поскольку в противном случае, когда остается лишь H_{zz} -взаимодействие, движение выделенного спина никак не влияет на действующее на него поле. Действие слагаемого H_{ff} , содержащегося в (1), реализуется в спиновой системе в виде флип-флоп-процессов (ФФП), вероятность которых, в соответствии с результатами работ [17, 18], быстро сходящаяся (пропорционально $1/r^6$) функция расстояния между разворачивающимися спинами. Спины, вероятность ФФП с которыми велика (относительно других спинов), движутся коррелированно с выделенным спином в указанном выше смысле. Число таких спинов, однако, не может быть слишком большим по причине быстрой сходимости в зависимости от расстояния вероятности ФФП. Так, в монокристаллах флюорита (CaF_2) — классического объекта для исследований спиновой динамики в ЯМР [2] — радиус области, в которой осуществляется коррелированное движение спинов («самовоздействие» выделенного спина), для трех главных ориентаций постоянного магнитного поля имеет следующие значения: $[100] \leftrightarrow d$, $[110] \leftrightarrow 2^{1/2}d$, $[111] \leftrightarrow 3^{1/2}d$, d — постоянная решетки ^{19}F в CaF_2 .

Область кристалла с центром на выделенном спине и радиусом, равным радиусу указанных корреляций, была названа ячейкой [17, 18]. Далее в упомянутых работах было показано, что вклад в ССП спинов, не вошедших в ячейку, может быть описан при небольших временах гауссовской функцией. Следовательно, наличие двух вкладов в локальное поле обусловливается наличием в кристалле двух областей, в одной из которых спины движутся коррелированно в указанном выше смысле с выделенным спином, а в другой — нет. Стоит отметить, что практически приближения работ [17, 18], как и других работ, использующих понятие «ячейки», представляются собой разложение по обратному числу спинов в ячейке Z .

Разделение локального поля (ω в частотных еди-

ницах) на некотором выделенном спине на две компоненты — $\omega = \omega_1 + \omega_2$ (ω_1 от ближайших соседей (ячейки) и ω_2 от более далеких спинов (далекое окружение)) — впервые позволило дать объяснение характерным особенностям сигнала свободной прецессии (фурье-образа спектра поглощения ЯМР) в твердом теле [17, 18]. Действительно, пусть ω_1 и ω_2 — два статистически независимых вклада в случайное локальное поле с функциями распределения соответственно в форме прямоугольника ($P_1(\omega_1)$) и гауссовской функции ($P_2(\omega_2)$). Тогда $P(\omega) = P_1(\omega_1)P_2(\omega_2)$, и в результате мы получаем для ССП функцию

$$G(t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} P(\omega) d\omega = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega_1 t} P_1(\omega_1) d\omega_1 \times \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega_2 t} P_2(\omega_2) d\omega_2 = \frac{\sin bt}{bt} \exp\left(-\frac{a^2 t^2}{2}\right)$$

— пробную функцию Абрагама, которая хорошо описывает эксперимент [2, 19].

Компонента ССП, обусловленная спинами далекого окружения, — функция, монотонно затухающая со временем. В соответствии с теорией, развитой в работах [17, 18], она, в отличие от компоненты ССП, создаваемой спинами ячейки, может быть описана на основе статистической теории Андерсона [2]. Таким образом, оставаясь при небольших временах гауссовской, она при временах $T_2^* \geq 3T_2$ (T_2 — характерное время спин-спиновых взаимодействий) вследствие ФФП спинов далекого окружения трансформируется в функцию

$$A_{0(ext)}(t) = \exp\left\{-a^2 \int_0^t (t-\tau)k(\tau) d\tau\right\}. \quad (15)$$

Как и в экспериментальных результатах [19], при временах, меньших времени корреляции, для функции $k(\tau)$ выражение (15) дает гауссову функцию времени, а при больших временах — простую экспоненциальную. Все характерные параметры и времена для выражения (15) были вычислены в работах [17, 18] и находятся в хорошем согласии с экспериментальными результатами [19].

На рис. 1 приведены компоненты ССП, обуславливаемые спинами ячейки при замораживании констант $\{\nu_i^2\}$, начиная с различных номеров i в сравнении с предложенной Абрагамом [2] эмпирической пробной функцией $\sin(bt)/bt$. Эта эмпирическая пробная функция, в частности, очень хорошо описывает экспериментально наблюдаемую осциллирующую компоненту ССП в весьма широком времен-

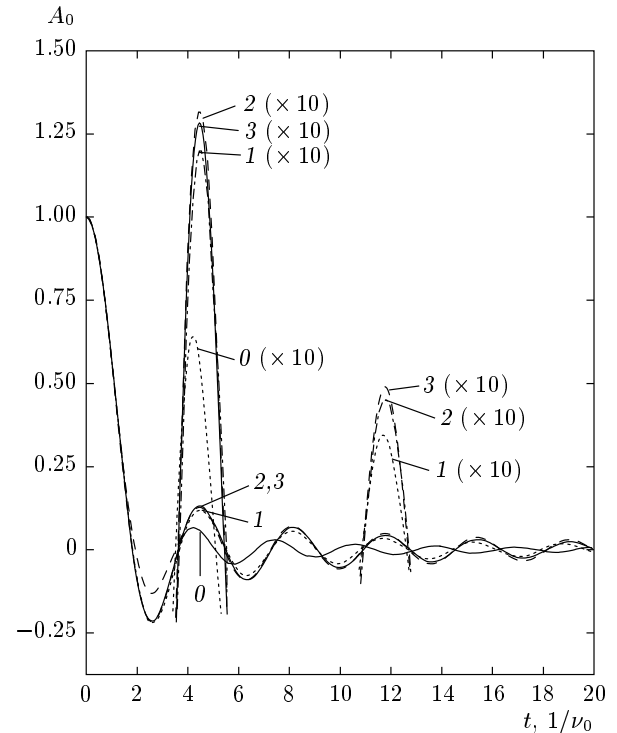


Рис. 1. Компонента ССП, обуславливаемая спинами ячейки при замораживании констант, начиная с определенного номера. Кривая 0: $\nu_0 = \nu_1 = \nu_2 = \dots = \text{const}$. Кривая 1: $\nu_1 = \nu_2 = \nu_3 = \dots = \text{const}$. Кривая 2: $\nu_2 = \nu_3 = \dots = \text{const}$. Кривая 3 — $\sin(bt)/bt$ — в соответствии с экспериментальными данными [19]. Время выражено в величинах $1/\nu_0$. Для разделения совпадающих в обычном масштабе кривых приведены дополнительные графики с увеличенной в десять раз амплитудой

ном интервале, достигающем времен десятков T_2 в монокристаллах CaF_2 при главных ориентациях постоянного внешнего магнитного поля по отношению к кристаллографическим осям [2, 19]. Приведенные данные, использующие процедуру замораживания констант, начиная с номеров, больших чем «0», позволяют заметно уточнить полученные нами ранее результаты [15] для компоненты ССП, обусловленной спинами ячейки. Видно, что с ростом номера i ССП быстрее стабилизируются и «выходят» на пробную функцию Абрагама. Укажем, что эта функция применяется не только для описания осциллирующих компонент ССП [2, 19], наблюдаемых в монокристаллах флюорита при различных ориентациях внешнего магнитного поля по отношению к кристаллографическим осям, но и обладает известной универсальностью вообще для кристаллов с большим числом спинов в ячейке [20]. На рис. 2 приведены за-

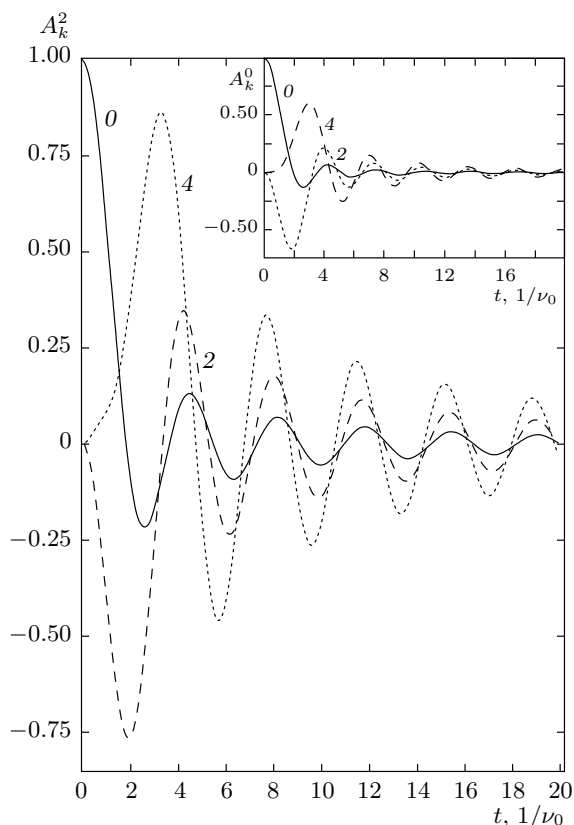


Рис. 2. Зависимость от времени некоторых ВКФ высшего порядка из системы (4) при замораживании констант, начиная со следующих номеров: 0 — графики, находящиеся в верхней системе координат (вставка); 2 — графики, находящиеся в нижней (основной) системе координат, 0 — ВКФ $A_0(t)$, 2 — ВКФ $A_2(t)$, 4 — ВКФ $A_4(t)$. Время выражено в величинах $1/\nu_0$

висимости от времени некоторых ВКФ высшего порядка из системы (4) при замораживании констант, начиная с номера «0». Видно, что ВКФ нарастают с некоторой задержкой по отношению к начальному моменту времени и осциллируют. При этом по мере роста времени различия между разными ВКФ постепенно сглаживаются. Задержка тем больше, чем выше порядок ВКФ. Наконец на рис. 3 представлены ВКФ $A_4(t)$ (верхняя пара осей координат) и $A_6(t)$ (нижняя пара) при замораживании констант $\{\nu_i\}$ в системе уравнений (4), начиная с различных номеров i . Кривые «0» — «заморозка» начинается с номера 0, «1» — с номера 1, «2» — с номера 2.

На рисунке видно, что ВКФ высокого порядка взаимно подобны, начиная с некоторого момента времени. Вероятно, это подобие обусловлено наличием в комплексном частотном спектре спиновой си-

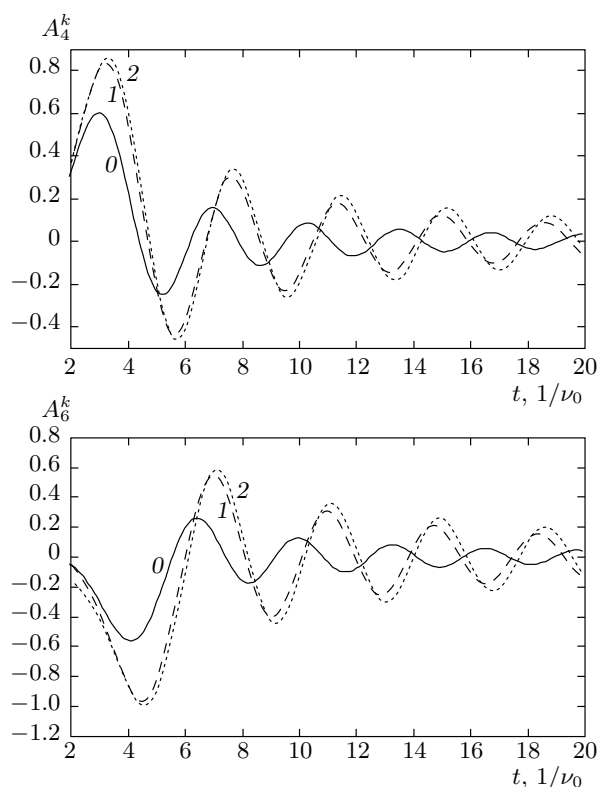


Рис. 3. Временные корреляционные функции $A_4(t)$ (верхняя пара осей координат) и $A_6(t)$ (нижняя пара) при замораживании констант ν_i в системе уравнений (4), начиная с различных номеров i . Кривые 0 — «заморозка», начиная с номера 0, 1 — начиная с номера 1, 2 — начиная с номера 2

стемы так называемых резонансов Поликотт–Рюэля [1, 21], сопряженных, в свою очередь, с наличием «истинного хаоса» в динамической системе. В связи с обширностью упомянутой темы, выходящей за рамки настоящей статьи, данный аспект проблематики — предмет отдельного рассмотрения.

Как следует из изложенного выше, теория позволяет получить искомые выражения для многоспиновых ВКФ. В работе [22] показано, что расчет ВКФ всех порядков из системы (4) решает ряд основополагающих проблем динамики многоспиновых многоквантовых когерентностей в твердом теле. В частности, на этой основе можно обсуждать скорость роста числа коррелированных спинов в кластере в зависимости от времени приготовления системы (см. формулы (9), (12), (14) из работы [22]). Заметим, что последние корреляции, т. е. корреляции, создающие «квантовый регистр», по-видимому качественно отличаются от описанных выше корреляций, обуславливающих формирование ячейки.

Таблица. Сопоставление констант скорости роста числа многоквантовых многоспиновых когерентностей с константами затухания экспоненциальной компоненты ССП

Ориентация	Эксперимент [19]	Теория [17, 18]	Формула (16) ($0.3(M_2)^{1/2}$)
[100]	$0.05 \text{ (мк}\cdot\text{с)}^{-1}$	$0.035 \text{ (мк}\cdot\text{с)}^{-1}$	$0.027 \text{ (мк}\cdot\text{с)}^{-1}$
[110]	$0.041 \text{ (мк}\cdot\text{с)}^{-1}$	$0.03 \text{ (мк}\cdot\text{с)}^{-1}$	$0.025 \text{ (мк}\cdot\text{с)}^{-1}$
[111]	$0.031 \text{ (мк}\cdot\text{с)}^{-1}$	$0.0246 \text{ (мк}\cdot\text{с)}^{-1}$	$0.017 \text{ (мк}\cdot\text{с)}^{-1}$

Корреляции, создающие «квантовый регистр», вероятно представляют собой корреляции фаз спинов. Разрастаясь, они покрывают существенно большие пространственные области, чем ячейка. Кроме того, корреляции, формирующие ячейку, имеют преимущественно динамический характер и присутствуют в том числе и в системах с классическими магнитными моментами вместо спинов [23, 24]. Корреляции же, сопутствующие возникновению «квантового регистра», носят существенно квантовый характер, что проявляется, в частности, и в появлении «запутанности» состояний.

Как было показано в работе [22] и подтверждено экспериментами [8, 9, 11, 12], число коррелированных частиц экспоненциально растет со временем. Если попытаться осознать эту закономерность в рамках упомянутой модели [17, 18], то становится понятным, что прирост числа коррелированных спинов происходит за счет ядер, расположенных вне ячейки, как вследствие относительно малого числа спинов в ней, так и поскольку требуемому росту должна соответствовать квадратичная функция порядка (номера): $\nu_k \propto k^2$. Такая зависимость как раз и отвечает экспоненциальному затуханию ВКФ из системы типа (4) [13, 22]. При больших временах функция (14) экспоненциально убывает со временем примерно как $\exp(-ct)$, что и обеспечивает необходимую зависимость. Таким образом, корреляции этого сорта, распространяясь через границы ячейки, обуславливают надлежащий рост коррелированного кластера, находящегося вне ее пределов. Проведенная в работе [22] обработка экспериментальных результатов, полученных для роста со временем числа коррелированных спинов в алмафанте ($C_{10}H_{16}$) [11], привела к аппроксимирующему выражению

$$N(t) = A_e \exp\left\{0.3(M_2)^{1/2}t\right\}, \quad (16)$$

где M_2 — полный второй момент алмафанта. Используя соотношение (16), можно сопоставить получаемое таким образом значение констант роста

с константами экспоненциального затухания в формуле (15), рассчитанными в работах [17, 18] и измеренными [19] для трех главных ориентаций внешнего магнитного поля во флюорите. Полученные результаты приведены в таблице и демонстрируют, с учетом грубости приближения, задаваемого формулой (16), неплохое взаимное соответствие. Отметим, что экспоненциальный рост числа коррелированных спинов в реальных условиях не может продолжаться бесконечно долго. Он ограничивается по времени несовершенствами методики наблюдения и аппаратуры [8–10], а в конечном счете и временем спин-решеточной релаксации. Наконец укажем, что в соответствии с результатами, полученными ранее [23], для кристаллов с большим числом спинов в ячейке спиновая динамика системы, определяемая ССП, не зависит от величины ядерного спина S . Его величина влияет лишь на масштаб оси времени.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В отличие от модельных расчетов, проведенных нами ранее [10] на основе модифицированной теории Андерсона для интерпретации экспериментальных результатов [8, 9], при дальнейшей реализации развиваемого в настоящей работе подхода к описанию ВКФ высокого порядка, по-видимому, возможно построение существенно более последовательной динамической теории, не содержащей (или содержащей заметно меньшее число) варьируемых параметров, необходимых для описания экспериментов: например, для вычисления скорости роста числа коррелированных спинов в зависимости от времени приготовления системы. Для построения корректного микроскопического описания процесса нарастания многоспиновых корреляций необходимо также адекватно 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 для более адекватной количественной проверки соответствия теории и эксперимента в высших порядках необходимо проведение соответствующих экспериментальных исследований на монокристаллах, а не на порошках.

Благодарим В. А. Ацаркина, Ф. С. Джепарова, В. Е. Зобова, Э. Б. Фельдмана за обсуждение результатов работы и полезные замечания.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Для последующего решения система уравнений (4) должна быть симметризована. Для этого целесообразно сделать преобразование

$$A_0 = \tilde{B}_0, \quad A_k = s_k \tilde{B}_k, \quad k = 1, 2, \dots \quad (A.1)$$

Получим систему

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

При заданном s_1 остальные s_k выбираются для симметризации системы однозначно:

$$\begin{aligned} \nu_1^2 s_2 = 1 &\rightarrow s_2 = 1/\nu_1^2, \\ \nu_2^2 s_3 = s_1 &\rightarrow s_3 = s_1/\nu_2^2, \\ &\dots \\ \nu_n^2 s_{n+1} = s_{n-1} &\rightarrow s_{n+1} = s_{n-1}/\nu_n^2. \end{aligned} \quad (A.3)$$

В то же время, если система (4) бесконечна, то выбор s_1 произволен. Поскольку в дальнейшем при решении системы мы будем предполагать, что в исходной системе (4), начиная с некоторого m , все ν_n^2 ($n = m, m + 1, \dots$) равны ν_m^2 (коэффициенты «замораживаются» [15]), s_1 выберем так, чтобы в симметризованной системе выполнялось соотношение

$$\mu_m = s_{n-1}/s_n = s_{m-1}/s_m, \quad n = m, m + 1, \dots$$

Теперь система (A.2) может быть переписана в виде

$$\begin{aligned} \dot{\tilde{B}}_0 &= i\nu_0^2 s_1 \tilde{B}_1 = i\mu_0 \tilde{B}_1, \\ \dot{\tilde{B}}_1 &= i(1/s_1) (\tilde{B}_0 + \tilde{B}_2) = i\mu_1 (\tilde{B}_0 + \tilde{B}_2), \\ \dot{\tilde{B}}_2 &= i(s_1/s_2) (\tilde{B}_1 + \tilde{B}_3) = i\mu_2 (\tilde{B}_1 + \tilde{B}_3), \\ &\dots \\ \dot{\tilde{B}}_m &= i(s_{m-1}/s_n) (\tilde{B}_{m-1} + \tilde{B}_{m+1}), \\ &\dots \end{aligned} \quad (A.4)$$

где μ_k определяется выражениями

$$\begin{aligned} \mu_m &= s_1(\nu_1^2 \nu_3^2 \nu_5^2 \dots \nu_{m-1}^2 / \nu_2^2 \nu_4^2 \nu_6^2 \dots \nu_{m-2}^2), \quad m - \text{четное}, \\ \mu_m &= (1/s_1)(\nu_2^2 \nu_4^2 \nu_6^2 \dots \nu_{m-1}^2 / \nu_1^2 \nu_3^2 \nu_5^2 \dots \nu_{m-2}^2), \quad m - \text{нечетное}, \\ \mu_{m+1} &= (1/s_1)(\nu_2^2 \nu_4^2 \nu_6^2 \dots \nu_m^2 / \nu_1^2 \nu_3^2 \nu_5^2 \dots \nu_{m-1}^2), \quad m - \text{четное}, \\ \mu_{m+1} &= s_1(\nu_1^2 \nu_3^2 \nu_5^2 \dots \nu_m^2 / \nu_2^2 \nu_4^2 \nu_6^2 \dots \nu_{m-1}^2), \quad m - \text{нечетное}. \end{aligned} \quad (A.5)$$

Для дальнейшего выберем s_1 так, чтобы выполнялось условие $\mu_m = \mu_{m+1}$. Теперь

$$\begin{aligned} s_1 &= (\nu_2^2 \nu_4^2 \nu_6^2 \dots \nu_{m-2}^2 / \nu_1^2 \nu_3^2 \nu_5^2 \dots \nu_{m-1}^2) \nu_m, \quad m - \text{четное}, \\ s_1 &= (\nu_2^2 \nu_4^2 \nu_6^2 \dots \nu_{m-1}^2 / \nu_1^2 \nu_3^2 \nu_5^2 \dots \nu_{m-2}^2) (1/\nu_m), \quad m - \text{нечетное}, \end{aligned} \quad (A.6)$$

и соответственно

$$\begin{aligned} \left. \begin{aligned} \mu_0 &= (\nu_0^2 \nu_2^2 \dots \nu_{m-2}^2 / \nu_1^2 \nu_3^2 \dots \nu_{m-1}^2) \nu_m, \\ \mu_1 &= (\nu_1^2 \nu_3^2 \dots \nu_{m-1}^2 / \nu_2^2 \nu_4^2 \dots \nu_{m-2}^2) (1/\nu_m) \end{aligned} \right\}, \quad m - \text{четное}, \\ \left. \begin{aligned} \mu_0 &= (\nu_0^2 \nu_2^2 \dots \nu_{m-1}^2 / \nu_1^2 \nu_3^2 \dots \nu_{m-2}^2) (1/\nu_m), \\ \mu_1 &= (\nu_1^2 \nu_3^2 \dots \nu_{m-2}^2 / \nu_2^2 \nu_4^2 \dots \nu_{m-1}^2) \nu_m \end{aligned} \right\}, \quad m - \text{нечетное}, \\ \mu_k &= (\nu_k^2 \nu_{k+2}^2 \dots \nu_{m-2}^2 / \nu_{k+1}^2 \nu_{k+3}^2 \dots \nu_{m-1}^2) \nu_m, \quad m, k - \text{оба четные или нечетные}, \\ \mu_k &= (\nu_k^2 \nu_{k+2}^2 \dots \nu_{m-1}^2 / \nu_{k+1}^2 \nu_{k+3}^2 \dots \nu_{m-2}^2) (1/\nu_m), \quad m, k - \text{противоположной четности}, \\ \mu_n &= \nu_n \quad (n = m, m + 1, \dots). \end{aligned} \quad (A.7)$$

Выполняя замену переменных $\tau = \nu_m t$, получим окончательно

$$\begin{aligned} dB_0/d\tau &= i\gamma_0 B_1(\tau), \\ dB_1/d\tau &= i\gamma_1 (B_0(\tau) + B_2(\tau)), \\ &\dots\dots\dots \\ dB_{m-1}/d\tau &= i\gamma_{m-1} (B_{m-2}(\tau) + B_m(\tau)), \\ dB_n/d\tau &= i (B_{n-1}(\tau) + B_{n+1}(\tau)), \\ n &= m, m + 1, \dots, \end{aligned} \tag{A.8}$$

при этом

$$\begin{aligned} \gamma_0 &= \nu_0^2 \nu_2^2 \dots \nu_{m-2}^2 / \nu_1^2 \nu_3^2 \dots \nu_{m-1}^2, \quad m - \text{четное}, \\ \gamma_0 &= \nu_1^2 \nu_3^2 \dots \nu_{m-1}^2 / \nu_2^2 \nu_4^2 \dots \nu_{m-2}^2, \quad m - \text{нечетное}, \\ &\dots\dots\dots \\ \gamma_k &= \nu_k^2 \nu_{k+2}^2 \dots \nu_{m-2}^2 / \nu_{k+1}^2 \nu_{k+3}^2 \dots \nu_{m-1}^2, \quad m, k - \text{оба четные или оба нечетные}, \\ \gamma_k &= \nu_k^2 \nu_{k+2}^2 \dots \nu_{m-1}^2 / \nu_{k+1}^2 \nu_{k+3}^2 \dots \nu_m^2, \quad m, k - \text{противоположной четности}, \\ \gamma_m &= \gamma_{m+1} = \dots = 1. \end{aligned} \tag{A.9}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ В

В связи с громоздкостью формул для ВКФ, получаемых при замораживании констант, начиная с константы ν_3 , приведем выражения для них в этом приложении. Пусть $m = 3$ ($\nu_3 = \nu_4 = \nu_5, \dots$). Тогда,

$$A_0^{(3)} = \frac{\gamma_0}{\pi} \int_{-2}^2 \cos(\omega \nu_3 t) \frac{\sin(\varphi(\omega))}{P_6(\omega)} d\omega,$$

$$A_1^{(3)} = \frac{1}{\gamma_1 \nu_3 \pi} \int_{-2}^2 \sin(\omega \nu_3 t) \frac{\sin(2\varphi(\omega))}{P_6(\omega)} d\omega,$$

$$\begin{aligned} A_n^{(3)} &= \frac{1}{\nu_1^2 \nu_3^{n-2} \pi} \int_{-2}^2 \frac{\exp(i\omega \nu_3 t)}{P_6(\omega)} \times \\ &\times \left\{ \frac{1}{\gamma_1 \gamma_2} \sin((n+1)\varphi(\omega)) + \left(\frac{3}{\gamma_1 \gamma_2} - \frac{\gamma_0}{\gamma_2} - \frac{1}{\gamma_1} - 1 \right) \times \right. \\ &\times \sin((n-1)\varphi(\omega)) + \\ &+ \left(\frac{3}{\gamma_1 \gamma_2} - \frac{\gamma_0}{\gamma_2} - \frac{2}{\gamma_1} + \gamma_0 - 1 \right) \sin((n-3)\varphi(\omega)) + \\ &\left. + \left(\frac{1}{\gamma_1 \gamma_2} - \frac{1}{\gamma_1} \right) \sin((n-5)\varphi(\omega)) \right\} d\omega. \end{aligned}$$

Здесь

$$\begin{aligned} P_6(\omega) &= \left(\frac{1}{\gamma_1^2 \gamma_2^2} - \frac{1}{\gamma_1^2 \gamma_2} \right) \omega^6 + \\ &+ \left(\frac{1}{\gamma_1^2} - \frac{2}{\gamma_1 \gamma_2} + \frac{1}{\gamma_1} - \frac{2\gamma_0}{\gamma_1 \gamma_2} \left(\frac{1}{\gamma_2} - 1 \right) \right) \omega^4 + \\ &+ \left(1 - \gamma_0 \left(\frac{2}{\gamma_1} - \frac{2}{\gamma_2} + 1 \right) + \frac{\gamma_0^2}{\gamma_2} \left(\frac{1}{\gamma_2} - 1 \right) \right) \omega^2 + \gamma_0^2, \\ \gamma_0 &= \frac{\nu_0^2 \nu_2^2}{\nu_1^2 \nu_3^2}, \quad \gamma_1 = \frac{\nu_1^2}{\nu_2^2}, \quad \gamma_2 = \frac{\nu_2^2}{\nu_3^2}. \end{aligned}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Балеску, *Равновесная и неравновесная статистическая механика*, т. 2, Мир, Москва, (1978); P. Gaspard, *From Dynamical System Theory to Nonequilibrium Thermodynamics, Symposium Henri Poincare, Proceedings*, ed. by P. Gaspard, M. Henneaux F. Lambert, International Solvay Institute for Physics and Chemistry, Brussels (2007), p. 97.
2. А. Абрагам, *Ядерный магнетизм*, Изд-во иностр. лит., Москва (1963), гл. 4, 10.
3. В. Е. Зобов, А. А. Лундин, О. Е. Родионова, *ЖЭТФ* **120**, 619 (2001).
4. J. Baum, M. Munovitz, A. N. Garroway, and A. Pines, *J. Chem. Phys.* **83**, 2015 (1985).
5. M. Munovitz and A. Pines, *Adv. Chem. Phys.* **6**, 1 (1987).

6. Р. Эрнст, Дж. Боденхаузен, А. Вокаун, *ЯМР в одном и двух измерениях*, Мир, Москва (1990).
7. P.-K. Wang, J.-P. Ansermet, S. L. Rudaz et al., *Science* **234**, 35 (1986).
8. G. A. Alvarez and D. Suter, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 230403 (2010).
9. G. A. Alvarez and D. Suter, *Phys. Rev. A* **84**, 012320 (2011).
10. В. Е. Зобов, А. А. Лундин, *ЖЭТФ* **140**, 1150 (2011).
11. H. G. Krojanski and D. Suter, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 150503 (2006); H. G. Krojanski and D. Suter, *Phys. Rev. A* **74**, 062319 (2006).
12. H. Cho, T. D. Ladd, J. Baugh, D. G. Cory, and C. Ramanathan, *Phys. Rev. B* **72**, 054427 (2005); G. Cho, P. Cappiello, D. G. Cory, and C. Ramanathan, *Phys. Rev. B* **74**, 224434 (2006).
13. В. Е. Зобов, А. А. Лундин, *ЖЭТФ* **139**, 519 (2011).
14. S. I. Doronin, E. B. Fel'dman, and F. I. Zenchuk, *J. Chem. Phys.* **134**, 034102 (2011).
15. В. Л. Боднева, А. А. Лундин, А. В. Милютин, *ТМФ* **106**, 452 (1996).
16. F. Lado, J. D. Memory, and G. W. Parker, *Phys. Rev. B* **4**, 1406 (1971).
17. А. А. Лундин, Б. Н. Провоторов, *ЖЭТФ* **70**, 2201 (1976).
18. А. А. Лундин, А. В. Макаренко, *ЖЭТФ* **87**, 999 (1984); А. А. Лундин, *ЖЭТФ* **102**, 352 (1992).
19. M. Engelsberg and I. J. Lowe, *Phys. Rev. B* **12**, 3547 (1975).
20. А. А. Лундин, *ЖЭТФ* **110**, 1378 (1996).
21. D. Ruelle, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 405 (1986).
22. В. Е. Зобов, А. А. Лундин, *ЖЭТФ* **130**, 1047 (2006).
23. А. А. Lundin and V. E. Zobov, *J. Magn. Res.* **26**, 229 (1977).
24. S. J. K. Jensen and E. H. Hansen, *Phys. Rev. B* **13**, 1903 (1976).