

# РАСПАД МНОГОСПИНОВЫХ МНОГОКВАНТОВЫХ КОГЕРЕНТНЫХ СОСТОЯНИЙ В ЯМР ТВЕРДОГО ТЕЛА

*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 22 июня 2010 г.

Для описания процесса распада многоспиновых многоквантовых когерентных состояний в твердом теле предлагается модель, основанная на адиабатическом приближении Андерсона, широко используемом для описания различных аспектов динамических явлений в обычной радиоспектроскопии. Функция релаксации когерентных состояний представлена в виде произведения двух функций, соответствующих прецессии спинов в двухкомпонентном локальном поле, имеющем коррелированную и некоррелированную составляющие. Полученные теоретические результаты объясняют экспериментальные данные, опубликованные в ряде работ, хорошо согласуясь с последними.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Динамическое поведение многоспиновых многоквантовых (МК) когерентных состояний, возникающих при облучении ядерной спиновой подсистемы вещества, находящегося в конденсированной фазе, определенной последовательностью радиочастотных (РЧ) импульсов лежит в основе МК-спектроскопии ЯМР твердого тела [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 стороны, с совершенствованием методов МК-спектроскопии появилась возможность экспериментально изучать развитие многоспиновых корреляций с течением времени, наблюдая возникающие когерентные состояния с помощью МК ЯМР [5–10]. Процесс возникновения и распространения многочастичных корреляций представляет фундаментальный интерес для статистической механики необратимых процессов [11]. Наконец, многочастичные спиновые корреляции могут служить «квантовым регистром» (см., например, работы [5–9]) для

квантовых вычислений. «Приготовленными» когерентными состояниями в ядерной спиновой системе можно управлять с помощью последовательностей РЧ-импульсов, иницируя протекание различных процессов, например, процессов обработки квантовой информации при реализации квантовых алгоритмов.

Одним из основных факторов, которые могут воспрепятствовать появлению достаточно большого квантового регистра, является релаксация (затухание) упоминавшихся многоспиновых МК временных корреляционных функций (ВКФ) вследствие спин-спиновых взаимодействий. Таким образом, в динамике когерентных МК-состояний конкурирующими по существу являются два процесса: возникновение упоминавшихся ВКФ и их релаксация. Если скорость возникновения когерентных состояний существенно превосходит их скорость релаксации, то создание достаточно большого квантового регистра возможно. В противном случае — нет.

Как видно из изложенного, одной из центральных (но и наиболее сложных) проблем в области МК-спиновой динамики является проблема релаксации МК-состояний в зависимости от времени, квантового числа и размера регистра. В работах [5–8] эти зависимости были исследованы экспериментально на протонах в адамантане, а в работе [9] — на фото-

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

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

ре в  $\text{CaF}_2$ . Релаксация МК-состояний в этих работах обуславливалась либо секулярной частью межъядерного диполь-дипольного взаимодействия, либо этим взаимодействием, ослабленным последовательностями РЧ-импульсов (см. ниже).

Первое чисто феноменологическое описание некоторых результатов работы [5], опирающееся на перевод в экспоненциальные ВКФ формальных разложений до второго порядка по степеням времени, дано в работе [12]. При этом функция, описывающая распад когерентных состояний, феноменологически разбивалась на сумму двух функций, одна из которых описывает динамику спинов в среднем поле, а вторая — динамику спинов в некоррелированном (полностью случайном) поле. Несмотря на полученное удовлетворительное согласие с экспериментом (построены зависимости скоростей потери когерентности от квантового числа  $M$  (см. ниже) и числа спинов в кластере с данным значением  $M$ ), в рассматриваемой однородной системе при высоких температурах крайне трудно физически мотивированно обосновать разбиение искомой ВКФ на сумму (двух) функций. Вместе с тем разделение вкладов в диполь-дипольное локальное магнитное поле давно используется при объяснении динамики ядерной спиновой системы твердого тела. Так например, разделение локального поля ( $\omega$  в частотных единицах) на некотором выделенном (любом) спине на две компоненты,  $\omega = \omega_1 + \omega_2$  ( $\omega_1$  от ближайших соседей (ячейки) и  $\omega_2$  от более далеких спинов (далекое окружение)), впервые позволило дать объяснение характерным особенностям сигнала свободной прецессии (фурье-образ спектра поглощения ЯМР) в твердом теле [13]. Действительно, пусть  $\omega_1$  и  $\omega_2$  — два статистически независимых вклада в случайное локальное поле с функциями распределения соответственно в форме прямоугольника,  $P_1(\omega_1)$ , и гауссовой функции,  $P_2(\omega_2)$ . Тогда  $P(\omega) = P_1(\omega_1)P_2(\omega_2)$ , и для сигнала свободной прецессии получаем результат

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

который хорошо описывает эксперимент [14]. Подход, изложенный здесь в упрощенном виде, основан на адиабатическом приближении Андерсона [14, 15]. В дальнейшем он был существенно развит и успешно применялся к решению ряда задач спиновой ди-

намики. Как мы видим, в рассматриваемом подходе разделение вкладов в локальное поле приводит к произведению соответствующих корреляционных функций, а не к сумме.

В настоящей работе на основе модификации упомянутой выше популярной модели Андерсона решаем сформулированную задачу о релаксации МК-состояний. В разд. 2 описана рассматриваемая ядерная система и метод наблюдения МК-состояний. В разд. 3 приведена теория распада когерентных МК-состояний под действием секулярной части диполь-дипольного взаимодействия, а в разд. 4 рассматривается затухание МК-состояний в ситуации, когда в течение периода релаксации ядерная спиновая система развивается под действием не секулярного диполь-дипольного взаимодействия, а существенно ослабленного взаимодействия, полученного из секулярной части диполь-дипольного взаимодействия с помощью облучения ядерной спиновой системы специально сконструированными последовательностями РЧ-импульсов. В разд. 5 проведено обсуждение полученных результатов и сравнение их с экспериментальными данными. Наконец, в Приложении приведен формальный вывод одной из наиболее существенных формул основного текста.

## 2. ДИНАМИКА КОГЕРЕНТНЫХ МК-СОСТОЯНИЙ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

Как известно [14], основной причиной уширения линий ЯМР в немагнитических диамагнитных твердых телах является секулярная часть межъядерных диполь-дипольных взаимодействий, которая и определяет полностью динамику ядерной спиновой системы:

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

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  $\mathbf{r}_{ij}$  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 ин-

интерес для исследователя [16]. Например, в традиционной МК-спектроскопии ЯМР исходный гамильтониан трансформируют в эффективный гамильтониан [17, 18]:

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

несекулярный по отношению к внешней намагниченности. Под его воздействием на так называемом подготовительном периоде длительностью  $\tau$  первоначальная намагниченность «перекачивается» в различные ВКФ довольно сложной структуры, зависящие от произведения различного числа  $Q$  спиновых операторов, которые будем называть кластерами. Иными словами, равновесная высокотемпературная матрица плотности в сильном постоянном магнитном поле  $H_0$ , имеющая вид [14]

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

где  $k$  — 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 магнитных квантовых чисел  $M$ , получивших название когерентных МК-состояний ( $M$  — порядок когерентности):

$$\begin{aligned} \rho(\tau) &= \exp(-iH_{eff}\tau) \rho_{eq} \exp(iH_{eff}\tau) = \\ &= \sum_M \rho_M(\tau), \end{aligned} \quad (3)$$

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

где  $|Q, M, p, \{i\}\rangle$  — базисный оператор, в котором  $Q$  односпиновых операторов формируют произведение, связывающие 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. Кластером здесь называется группа спинов, для которой суммируемое выражение не пренебрежимо мало. Индекс « $p$ » нумерует разные базисные

состояния с одинаковыми значениями  $Q$  и  $M$ . Появившиеся за время приготовления  $\tau$  когерентные состояния метаются с помощью фазового сдвига  $\varphi$ , пропорционального времени [17, 18]. 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, 17–19]. Далее эти когерентные состояния релаксируют в течение времени  $t$  под действием секулярного диполь-дипольного (или его же, но усредненного импульсной последовательностью [16]) 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» [20, 21], благодаря чему порядок вновь «перекачивается» 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  $t$ .

Следует особо отметить, что наблюдение МК-состояний возможно лишь при выполнении определенных условий, вследствие которых все вклады в когерентность данного порядка появляются (после периода восстановления (смешивания)) с одинаковой фазой [17]. В связи с принципиальной важностью этого обстоятельства обсудим указанный аспект МК-спектроскопии подробно.

Амплитуда и фаза парциальной намагниченности полностью определяются предысторией развития спиновой системы. Так, если на подготовительном периоде развитие системы происходит под действием гамильтониана (2) (соответствующий пропагатор  $U(\tau) = \exp(-iH_{eff}\tau)$ ), а в течение периода смешивания  $\tau'$  развитие происходит под действием некоторого, вообще говоря другого гамильтониана  $H'_{eff}$  (соответствующий пропагатор  $V(\tau') = \exp(-iH'_{eff}\tau')$ ), то полная амплитуда намагниченности описывается выражением [17]

$$\begin{aligned} \Gamma_0(\tau, t, \tau') &\propto \text{Sp}\{S_z \rho(\tau, t, \tau')\} \propto \\ &\propto \text{Sp}\{S_z V^\dagger(\tau') \exp[-iH_d(t)] U^\dagger(\tau) S_z U(\tau) \times \\ &\quad \times \exp[iH_d(t)] V(\tau')\}. \end{aligned}$$

Вычислим след этого выражения в базисе собственных функций секулярного диполь-дипольного га-

мильтониана (1), обозначив их через  $|i\rangle, |j\rangle$ . Записав комплексные матричные элементы в виде

$$P_{ij}(\tau) = \langle i|U^\dagger(\tau)S_zU(\tau)|j\rangle,$$

$$Q_{ij}(\tau') = \langle i|V^\dagger(\tau')S_zV(\tau')|j\rangle,$$

получим

$$\Gamma_0(\tau, t, \tau') \propto \sum_{i,j} P_{ij}(\tau)Q_{ji}(\tau') \exp[-i(\omega_i - \omega_j)t].$$

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

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

(а именно эта ситуация и реализуется с помощью обращения времени), то наблюдаемый сигнал приобретает вид ряда Фурье по когерентным состояниям различного порядка [17]:

$$\Gamma_0(\tau, y, \tau') \propto \sum_n \sum_{i,j} |P_{ij}|^2 \exp(in\varphi) \exp[-i(\omega_i - \omega_j)t].$$

Таким образом, при описанном выше развитии событий каждое из парциальных когерентных состояний включает в себя вклады от всех когерентных состояний данного порядка, различаясь с соседними по фазе на  $\pm\varphi$ .

Руководствуясь простейшей статистической моделью [17, 18], в эксперименте полагают гауссову форму распределения когерентных состояний различного порядка в многоквантовом спектре:

$$g_M(\tau) \propto \exp[-M^2/N(\tau)].$$

Дисперсия распределения в этой модели,  $N(\tau)/2$ , определяется числом спинов  $N(\tau)$ , между которыми за время приготовления  $\tau$  установилась динамическая корреляция вследствие взаимодействия (2). Это число, получившее название числа коррелированных спинов или эффективного размера кластера, растет с увеличением времени приготовления  $\tau$ . При описании эксперимента в разд. 5 будем использовать для этой величины обозначение  $K$ .

### 3. РЕЛАКСАЦИЯ МК-СОСТОЯНИЙ ПОД ВЛИЯНИЕМ СЕКУЛЯРНОЙ ЧАСТИ МЕЖЪЯДЕРНОГО ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Рассмотрим 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 могут сопровождаться и изменениями параметров  $M, Q, p$  и  $\{i\}$ . Однако если кластер достаточно большой, то при не слишком больших временах можно пренебречь изменениями числа  $M$  (гамильтониан (1) коммутирует с зеемановским), дипольной энергии и остальных чисел. В связи с этим для дальнейшего анализа целесообразно воспользоваться моделью Андерсона [14, 15] (адиабатическое приближение), в соответствии с которой будем полагать, что у операторной компоненты матрицы плотности меняется только фаза:

$$\rho(M, Q, p, l, \{i\}|t) = |M, Q, p, l, \{i\}\rangle \times \exp\left[-i \int_0^t dt_1 \omega(M, Q, p, l, \{i\}|t_1)\right]. \quad (4)$$

Здесь  $l$  — число операторов  $S_{zk}$  в операторе  $|M, Q, p, l, \{i\}\rangle$ . Если ограничиться рассмотрением не слишком больших времен, то продольную компоненту локального поля, собственно по преимуществу и определяющую фазовую релаксацию, можно полагать статической [22]. Тогда для кластера, содержащего  $n$  операторов  $S_{+k}$  и  $m$  операторов  $S_{-k}$  ( $M = n - m$ ), получим

$$\rho(M, Q, p, l, \{i\}|t) \propto \Gamma_{\{i\}0M}(t) = \prod_j \exp\left[-i \left( \sum_{\substack{k=1 \\ k \in \{i\}}}^n b_{kj} - \sum_{\substack{q=1 \\ q \in \{i\}}}^m b_{qj} \right) 2S_{zj}t\right]. \quad (5)$$

Индексы « $k$ » и « $q$ » в правой части выражения (5) нумеруют только спины рассматриваемого кластера, а индекс « $j$ » нумерует спины, не принадлежащие избранному кластеру.

Локальное дипольное магнитное поле, действующее на каждый из спинов кластера, распадается на две составляющие: некоторое среднее, примерно одинаковое для всех спинов кластера, т. е. не зависящее

от номера спина в кластере (его, например, создают для плотных кластеров спины, расстояние до которых велико по сравнению с размерами кластера), и составляющая, зависящая от номера спина кластера. Разумеется, в силу высокотемпературного приближения наиболее вероятным значением каждого из полей будет нулевое. Теперь соотношение (5) можно переписать в виде

$$\Gamma_{\{i\}0M}(t) = \prod_{j,j'} \exp\left(-ih_{\{i\}j}^0 M 2S_{zj} t\right) \times \exp\left[-i\left(\sum_{k=1}^n b_{kj'} - \sum_{q=1}^m b_{qj'}\right) 2S_{zj'} t\right]. \quad (6)$$

Здесь полагаем

$$h_{\{i\}j}^0 = \frac{1}{m+n} \left(\sum_{k=1}^n b_{kj} + \sum_{q=1}^m b_{qj}\right) \quad (7)$$

— среднее поле, создаваемое «далекими» спинами, одинаковое на каждом из спинов  $k$  и  $q$  рассматриваемого кластера. Индекс « $j$ » нумерует спины, дающие вклад в компоненту поля, не зависящую от номера спина кластера, а « $j'$ » — в зависящую.

В каждое из произведений (6) основной вклад вносят различные спины, так что их вклады в фазовую релаксацию независимы. Выполняя усреднение по операторам  $\{S_{zj}\}, \{S_{zj'}\}$ , т. е. вычисляя след, найдем

$$\Gamma_{\{i\}0M}(t) = \prod_j \cos(Mh_{\{i\}j}^0 t) \times \prod_{kj'} \cos(b_{kj'} t) \prod_{qj'} \cos(b_{qj'} t). \quad (8)$$

Как обычно, при большом числе примерно эквивалентных соседей, окружающих каждый спин в решетке и кластер в целом (в принципе, число соседей  $Z \rightarrow \infty$ ), заменим произведения косинусов в формуле (8) гауссовыми функциями [14, 23]. Таким образом имеем

$$\Gamma_{\{i\}0M}(t) \approx \exp(-a_{\{i\}}^2 M^2 t^2) \exp\left[-(m+n)B_{\{i\}}^2 t^2/2\right],$$

где

$$2a_{\{i\}}^2 = \sum_j b_{ij}^2, \quad B_{\{i\}}^2 = \sum_{j'} b_{ij'}^2.$$

Более формальный вывод этого соотношения, без использования наглядных образов близких и далеких спинов, приведен в Приложении.

Вообще говоря, при больших временах следует учесть и зависимость от времени  $z$ -компонент

спинов кластера вследствие флип-флоп-процессов (вклады этих процессов в автокорреляционные функции спинов рассматривались в работе [23]), что повлечет дополнительное затухание в сравнении с задаваемым формулой (8). Поэтому далее заменим  $m+n$  на  $m+n+l = Q$ . Кроме того, коэффициенты  $B_{\{i\}}^2, 2a_{\{i\}}^2$  должны существенно зависеть, например, от геометрии кластера  $\{i\}$ . Плотный кластер имеет больше эквивалентных далеких соседей, тогда как в рыхлом (древopodobном) кластере каждый из спинов содержит большее число примерно эквивалентных соседей из числа спинов, не принадлежащих кластеру. Поэтому для получения окончательного выражения величину  $\Gamma_{\{i\}0M}(t)$  следует умножить на амплитуду МК-состояния и усреднить по расположению спинов кластера  $\{i\}$  на решетке. Как в известном случае усреднения по ориентациям кристаллитов в порошке, надо усреднять саму экспоненту, а не ее показатель. Кроме того, нужно усреднить по числу спинов  $Q$  в кластере. Поскольку мы не в состоянии адекватно учесть эти (да и другие) тонкие детали, выражение для парциальной намагниченности окончательно запишем в виде

$$\Gamma_{0M}(t) = \exp(-a^2 M^2 t^2) \exp(-Kb^2 t^2/2), \quad (9)$$

где  $K, a^2$  и  $b^2$  будем полагать далее некоторыми константами, определяемыми из экспериментальных данных.

Для скорости затухания (величины, обратной времени затухания в  $e$  раз) из (9) находим

$$\frac{1}{bt_e} = \sqrt{\frac{K}{2} \left(1 + \frac{2a^2 M^2}{Kb^2}\right)}. \quad (10)$$

Для получения полного сигнала поперечной намагниченности парциальные составляющие из соотношения (9) следует просуммировать. Заменяя суммирование интегрированием, что справедливо для не слишком больших времен ( $a^2 t^2 + 1/K \ll 6$ ) и следуя статистической теории [18], получаем

$$\Gamma_0(t) = \int_0^\infty dM \Gamma_{0M}(t) \frac{2}{\sqrt{\pi K}} \exp\left(-\frac{M^2}{K}\right) = \frac{1}{\sqrt{a^2 K t^2 + 1}} \exp\left(-\frac{Kb^2 t^2}{2}\right). \quad (11)$$

#### 4. РЕЛАКСАЦИЯ КОГЕРЕНТНЫХ СОСТОЯНИЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭФФЕКТИВНОГО ГАМИЛЬТониАНА

Если на временном интервале свободной эволюции к системе прикладывается импульсная последовательность, усредняющая дипольный гамильтониан [16], соотношения (4) и (5) в принципе остаются в силе, хотя связь функционала  $\{\omega\}$  из формулы (4) с дипольными константами существенно усложняется. Например, для последовательности MREV-8 дипольный вклад из гамильтониана (1) трансформируется в гамильтониан [16]

$$\overline{H}_d^{(2)} = \frac{\tau_p^2}{18} [(H_{dx} - H_{dy}), [H_{dy}, H_{dx}]]. \quad (12)$$

Здесь  $\tau_p$  — временной интервал, разделяющий импульсы,

$$\begin{aligned} H_{dx} &= \exp\left(-\frac{i\pi S_y}{2}\right) H_d \exp\left(\frac{i\pi S_y}{2}\right), \\ H_{dy} &= \exp\left(-\frac{i\pi S_x}{2}\right) H_d \exp\left(\frac{i\pi S_x}{2}\right), \end{aligned} \quad (13)$$

$S_x$  и  $S_y$  — соответственно  $x$ - и  $y$ -компоненты полного спина системы. Отметим, что наряду с основным гамильтонианом (12) после воздействия указанной выше последовательности остаются и различные перекрестные вклады в гамильтониан, связанные с неидеальностью импульсного воздействия на систему [16].

Как и в предыдущем разделе, можно разделить локальное поле, действующее на спин кластера, на две составляющие, одна из которых практически постоянна для всех спинов кластера (обусловленная, например, далекими спинами), а вторая различна для различных спинов (обусловлена, например, ближними соседями). При большом числе эквивалентных спинов, входящих в каждую из групп, определяющим является вклад в релаксацию при небольших временах. Последний описывается [16] вторым моментом гауссоподобной односпиновой ВКФ (второй момент которой связан со вторым моментом спектра обычного ЯМР), обусловленным диполь-дипольным взаимодействием (1):

$$\overline{M}_2(\text{MREV-8}) = \varepsilon M_2, \quad \varepsilon = 0.065 M_2^2 \tau_p^4. \quad (14)$$

Таким образом, выражение (9) для парциальной намагниченности оказывается справедливым, с той лишь разницей, что параметры  $a$  и  $b$  уменьшатся в соответствии с масштабным множителем  $\varepsilon$

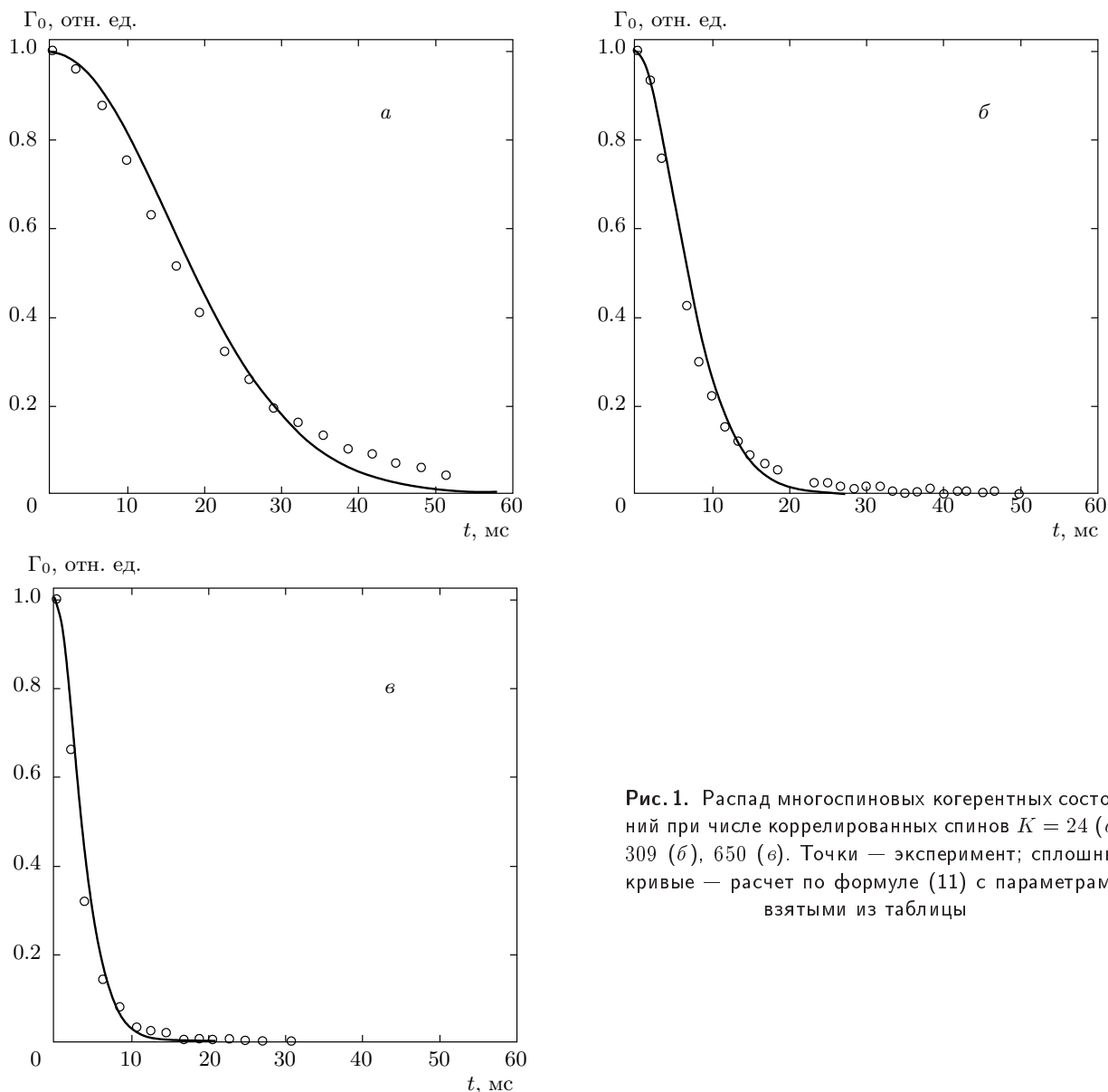
( $a_p^2 = \varepsilon a^2$ ,  $b_p^2 = \varepsilon b^2$ ). Помимо этого возможно и некоторое изменение отношения  $a^2/b^2$ , поскольку взаимодействие (12), вообще говоря, не парное, а много-частичное.

#### 5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ИХ СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

Для сопоставления представленной выше теории с экспериментальными результатами, опубликованными в работах [5–7], и, соответственно, для объяснения полученных в этих работах данных, точки экспериментальной зависимости скорости распада когерентных состояний от порядка  $M$  при разном среднем числе вовлеченных спинов (разном размере  $K$  кластера) (см. рис. 5 из работы [5]) были сканированы и оцифрованы. Аппроксимация этих кривых формулой (10) с помощью нелинейного регрессионного анализа позволила определить константы  $a$  и  $b$ , входящие в (10). Результаты приведены в таблице. Следует отметить, что поскольку для больших значений  $M$  погрешность эксперимента очень резко возрастала (см. рис. 5 из работы [5]), при проведении регрессионного анализа мы использовали только по девять точек (центральную и по четыре в каждую сторону) каждой из кривых.

Найденные нами таким образом значения  $a$  и  $b$  позволили далее с помощью соотношения (11) удовлетворительно описать экспериментальные зависимости затухания когерентных состояний от времени для различных размеров  $K$  кластера [5]. На рис. 1 приведены примеры сравнения экспериментальных результатов с теоретическими. Сравнительно небольшое расхождение между теорией и экспериментом при больших временах обусловлено следующими причинами.

Приближение не зависящих от времени локальных магнитных полей (формула (5)) достаточно хорошо лишь при малых временах, при которых ВКФ (9) убывает в  $\varepsilon$  раз, тогда как изменение вкладов от отдельных спинов (сомножители в формуле (8)) на этом временном интервале в  $K$  раз меньше. Если же интересоваться спадом когерентностей при больших временах, следует учесть временную зависимость частоты в выражении (4). В модели Андерсона при большом числе  $Z$  соседей поле описывается гауссовым случайным процессом  $\xi(t)$ , т. е.  $\omega(t) = \omega_0 \xi(t)$ . При этом выражение (9) для обычного диполь-дипольного взаимодействия [14] заменится на следующее:



**Рис. 1.** Распад многоспиновых когерентных состояний при числе коррелированных спинов  $K = 24$  (а), 309 (б), 650 (в). Точки — эксперимент; сплошные кривые — расчет по формуле (11) с параметрами, взятыми из таблицы

$$\Gamma_{0M}(t) = \exp[-2a^2 M^2 \Phi_d(t)] \times \exp[-Kb^2 \Phi_d(t)], \quad (15)$$

где

$$\Phi_d(t) = \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \langle \xi(t_1) \xi(t_2) \rangle.$$

При малых временах  $t \leq \tau_c$  ( $\tau_c$  — время корреляции) ВКФ из (15) остаются гауссовой функцией времени, а при  $t > \tau_c$  становятся экспоненциальными:

$$\Gamma_{0M}(t) = \exp(-2a^2 M^2 \tau_c t) \exp(-Kb^2 \tau_c t). \quad (16)$$

Далее, найденные нами значения  $a$  и  $b$ , позволили построить зависимость, отражающую возрастание скорости потери когерентности (обратное время спада в  $e$  раз функции  $\Gamma_0(t)$  из соотношения (11)), от числа  $K$  коррелированных спинов. При этом уравнение для искомого времени  $t_e$ ,

$$t_e^2 K b^2 + \ln(K a^2 t_e^2 + 1) = 2, \quad (17)$$

решалось численно. Найденная зависимость приведена на рис. 2 в дважды логарифмическом масштабе. Прямая проведена с помощью метода наименьших квадратов. Полученное уравнение прямой име-

**Таблица.** Результаты регрессионного анализа зависимостей скорости потери когерентности от «квантовости»  $M$  и числа  $K$  коррелированных спинов на основе формулы (10)

$K, (\tau, \text{мс})$	$\frac{Kb^2}{2}, \text{мс}^{-2}$	$a^2, \text{мс}^{-2}$
26 (240)	1490.7	46
41 (300)	2117.4	63
71 (360)	3088	85
116 (420)	4821	109
189 (480)	7658	122
309 (540)	12398	133
477 (600)	17582	190
650 (660)	23145	205

ет вид

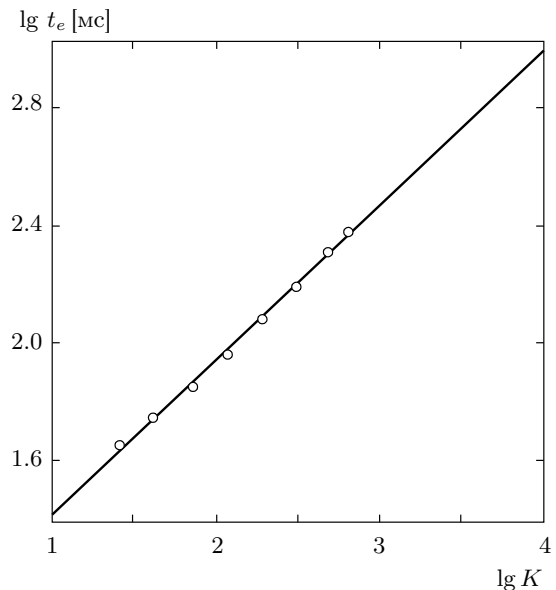
$$y = 0.528x + 0.886. \tag{18}$$

Рассчитанные с помощью уравнения (18) значения  $y = \lg t_e$  находятся в хорошем согласии с результатом эксперимента [5], см. рис. 2, как по величине, так и по виду зависимости от  $x = \lg K$ . Тем самым изложенный подход позволил связать результаты для двух различных измерений скоростей релаксации: для когерентных состояний с определенным числом  $M$  и суммарную. Отметим, что аналогичная корневая зависимость наблюдалась также и в  $\text{CaF}_2$  [9].

Наконец, при наличии в течение периода свободной эволюции усредняющих импульсных последовательностей временную зависимость  $\omega(t)$  можно описать аналогичным образом. Однако поскольку гамильтониан (12) представляет собой четырехчастичное взаимодействие, порождаемая им зависимость от времени будет содержать степени случайной величины вплоть до кубической:

$$\overline{\omega}_{eff}^{(2)}(t) = \overline{\omega}_{eff,0}^{(2)} [C_1 \xi(t) + C_2 \xi^2(t) + C_3 \xi^3(t)]. \tag{19}$$

Модификация модели Андерсона с учетом квадратичного вклада рассматривалась в работе [24]



**Рис. 2.** Зависимость скорости распада многоспиновых когерентных состояний от числа коррелированных спинов. Точки — результат решения уравнения (17) с параметрами, взятыми из таблицы; сплошная прямая проведена методом наименьших квадратов (формула (18))

применительно к сужению линии ЯМР сильным РЧ-полем в условиях магического угла. Здесь, однако, для нас важно лишь то, что, как и показано в [24], в случае квадратичного гауссова процесса выход на экспоненциальную форму спада (16) происходит раньше, чем в случае ВКФ (15), что соответствует экспериментальным результатам (см. рис. 3 в работе [6]).

Как уже отмечалось в предыдущем разделе, в случае воздействия на систему в период свободной эволюции сужающей импульсной последовательностью происходит лишь уменьшение скорости релаксации функций  $\Gamma_0(t)$  в соответствии с масштабным множителем  $\varepsilon^{-1}$ , который может составлять многие десятки (см. формулу (14)). Форма же их при временах, на которых спад соответствующих ВКФ происходит в  $\varepsilon$  раз, гауссова. Таким образом, в рамках изложенной выше теории находит объяснение и другой важный экспериментальный результат из работы [6]. В этой статье, в частности, исследовались зависимости скоростей релаксации когерентных состояний (потери когерентности) от числа спинов  $K$  в кластере как для чисто диполь-дипольного взаимодействия (1) в период свободной эволюции, так и при приложении к образцу (нескольких вариан-



тов) сужающих импульсных последовательностей, приводящих к эффективному гамильтониану, аналогичному задаваемому формулой (14). Как видно из рис. 4 работы [6], указанные зависимости скоростей релаксации как при дипольной эволюции, так и при воздействии на спиновую систему сужающих последовательностей полностью синбатны, различаясь лишь по скорости затухания примерно в 50 раз.

Таким образом, найденная зависимость скорости потери когерентности близкая к зависимости  $\sqrt{K}$  подтверждает, что характер соответствующих временных зависимостей близок к гауссовым, что, в свою очередь, свидетельствует о независимости динамики отдельных спинов большого коррелированного кластера на периоде свободной эволюции (о наличии большого числа независимых вкладов в динамику). В работе [12] с целью объяснения наблюдавшейся экспериментально упомянутой выше зависимости скорости потери когерентности от числа коррелированных спинов  $K$  предполагалось, что каждый из спинов кластера релаксирует независимо от других спинов, причем функция релаксации каждого из спинов кластера является гауссовой. В то же время следует подчеркнуть, что на самом деле для больших значений  $K$ , как видно из изложенного, конкретная форма релаксационной зависимости для каждого из спинов несущественна. Важна лишь четность соответствующей функции в зависимости от времени. Об остальном «позаботится» центральная предельная теорема. Именно поэтому наблюдаются корневые зависимости скоростей релаксации не только при дипольной эволюции, но и в условиях воздействия на спиновую систему сужающих последовательностей.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как следует из изложенного, небольшая модификация модели Андерсона, широко используемой в радиоспектроскопии, позволяет весьма удовлетворительно качественно и количественно описать физические явления, наблюдаемые в процессе релаксации квантового регистра. Таким образом, несмотря на присущие модели Андерсона издержки, связанные с некоторой «феноменологичностью» описания, она может принести заметную пользу при изучении релаксационных явлений в когерентных спиновых системах.

Благодарим В. А. Ацаркина, Ф. С. Дженарова, Э. Б. Фельдмана за обсуждение результатов работы,

В. В. Демидова за помощь в оцифровке экспериментальных результатов, В. В. Ерёмину и И. О. Глебова за обсуждение некоторых проблем нелинейного регрессионного анализа.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Выполняя в выражении (5) усреднение по операторам  $\{S_{zj}\}$ , т. е. вычисляя след, найдем

$$\Gamma_{\{i\}0M}(t) = \prod_j \cos \left[ \left( \sum_{\substack{k=1 \\ k \in \{i\}}^n b_{kj} - \sum_{\substack{q=1 \\ q \in \{i\}}^m b_{qj} \right) t \right]. \quad (\text{A.1})$$

При расчете затухания когерентностей следует выполнить усреднение выражения (A.1) по всевозможным вариантам расположения  $n$  операторов  $S_{+k}$  и  $m$  операторов  $S_{-k}$  на кластере при условии  $M = n - m$ . Для проведения усреднения введем параметр  $\mu_i$ , принимающий значения « $\pm$ » в соответствии со знаком оператора  $S_{\pm i}$ , стоящего в узле  $i$ ,

$$\Gamma_{\{i\}0M}(t) = \left\langle \prod_j \cos \left\{ t \sum_{i=1}^{K'} \mu_i b_{ij} \right\} \right\rangle_{\{\mu_i\}}, \quad (\text{A.2})$$

и выполним усреднение по случайным величинам  $\mu_i$  при условии  $\sum_{i=1}^{K'} \mu_i = M$ , где  $K' = m + n$ . Как обычно, при большом числе примерно эквивалентных соседей, окружающих каждый спин в решетке (и кластер в целом; в принципе, число соседей  $Z \rightarrow \infty$ ) заменим произведения косинусов в формуле (A.2) гауссовыми функциями [14, 15, 22]. Спад гауссовой функции определяется корреляционной функцией второго порядка, равной члену второго порядка в разложении (A.2):

$$\begin{aligned} \left\langle \left( \sum_j \frac{t^2}{2} \left( \sum_{i=1}^{K'} \mu_i b_{ij} \right)^2 \right) \right\rangle_{\{\mu_i\}} &= \\ &= \frac{t^2}{2} \sum_j \sum_{i=1}^{K'} b_{ij}^2 \langle \mu_i^2 \rangle + \\ &+ \frac{t^2}{2} \sum_j \sum_{q=1}^{K'} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq q}}^{K'} b_{qj} b_{ij} \langle \mu_i \mu_q \rangle. \quad (\text{A.3}) \end{aligned}$$

Подставив  $\langle \mu_i^2 \rangle = 1$ ,  $\langle \mu_i \mu_q \rangle = (M^2 - K')/(K')^2$  в (A.3), для гауссовой функции находим

$$\Gamma_{\{i\}0M}(t) = \exp \left\{ \frac{t^2}{2} \sum_j \sum_{i=1}^{K'} b_{ij}^2 + \frac{t^2}{2} (M^2 - K') \times \right. \\ \left. \times \sum_j \left( \frac{1}{K'} \sum_{i=1}^{K'} b_{ij} \right)^2 \right\}. \quad (\text{A.4})$$

Временное разложение (A.3) с учетом (A.4) можно переписать в виде, аналогичном форме, предложенной в Приложении работы [12]:

$$\frac{t^2}{2} K' B_{\{i\}}^2 + \frac{t^2}{2} (M^2 - K') B_{\{i\}}^2 P_{\{i\}} = \\ = \frac{t^2}{2} K' (1 - P_{\{i\}}) B_{\{i\}}^2 + \frac{t^2}{2} M^2 P_{\{i\}} B_{\{i\}}^2, \quad (\text{A.5})$$

где

$$B_{\{i\}}^2 = \frac{1}{K'} \sum_j \sum_{i=1}^{K'} b_{ij}^2, \\ B_{\{i\}}^2 P_{\{i\}} = \sum_j \left( \frac{1}{K'} \sum_{i=1}^{K'} b_{ij} \right)^2.$$

Далее, на основании выражения, подобного (A.5), в работе [12] записывается сумма корреляционных функций с параметром  $P$  перед экспонентой, тогда как в настоящей работе получается произведение (A.4) с параметром  $P$  в показателе экспоненты. Другие различия связаны с тем, что в [12] кластер предполагается плотным, поэтому суммирование проводится только внутри кластера (индексы  $k$  и  $j$  в формуле (A.13) из Приложения работы [12]). В то же время мы не выдвигаем заранее предположений о топологии кластера. Кластер может быть и рыхлым (дерево), поэтому индекс  $j$  относится к окружению кластера, а  $i$  — к кластеру. Полученное здесь выражение (A.5), в отличие от выражения из работы [12], следует усреднить по расположению спинов кластера на решетке  $\{i\}$ .

## 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 et al., *Science* **234**, 35 (1986).
3. J. Baum and A. Pines, *J. Amer. 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. Capprlaro, 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*, Мир, Москва, т. 2 (1978).
12. A. Fedorov and L. Fedichkin, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 3217 (2006).
13. А. А. Лундин, Б. Н. Провоторов, *ЖЭТФ* **70**, 1047 (1976).
14. А. Абрагам, *Ядерный магнетизм*, Изд-во иностр. лит., Москва (1963), гл. 4.
15. P. W. Anderson and P. R. Weiss, *Rev. Mod. Phys.* **25**, 269 (1953).
16. У. Хеберлен, М. Меринг, *ЯМР высокого разрешения в твердых телах*, Мир, Москва (1980).
17. J. Baum, M. Munovitz, A. N. Garroway, and A. Pines, *J. Chem. Phys.* **83**, 2015 (1985).
18. M. Munovitz and A. Pines, *Adv. Chem. Phys.* **6**, 1 (1987).
19. S. Lacelle, *Adv. Magn. Opt. Res.* **16**, 173 (1991).
20. R. H. Schneder and H. Schmiedel, *Phys. Lett. A* **30**, 298 (1969).
21. W. K. Rhim, A. Pines, and J. S. Waugh, *Phys. Rev. B* **3**, 684 (1971).
22. J. R. Klauder and P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **125**, 912 (1962).
23. А. А. Лундин, А. В. Макаренко, and В. Е. Зобов, *J. Phys. C* **2**, 10131 (1990).
24. В. Е. Зобов, М. А. Попов, *ЖЭТФ* **108**, 324 (1995).