

# ЗАВИСИМОСТЬ ПРОФИЛЯ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ МНОГОКВАНТОВЫХ КОГЕРЕНТНОСТЕЙ ОТ ПОРЯДКОВ

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

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

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

Поступила в редакцию 19 сентября 2014 г.

Развита модификация распространенной феноменологической модельной теории многоквантовых (МК) спектров ЯМР, предполагающей гауссову форму МК-спектра отдельного кластера коррелированных спинов. В отличие от упомянутой модели последовательно учтено распределение по размерам таких кластеров. Для получения распределения используются решения для амплитуд разложения по полному набору ортогональных операторов. Получены выражения, определяющие зависимость профиля интенсивностей МК-когерентностей от их номера  $n$  (порядка). Полная форма зависимости найдена с помощью численной реализации полученных выражений. Асимптотики для больших  $n$  (крылья спектра) получены аналитически методом перевала. Показано, что исследуемая зависимость имеет гауссовоподобный центр и экспоненциальные крылья. Полученные результаты соответствуют сделанным ранее расчетам для некоторых модельных систем и имеющимся экспериментальным данным.

DOI: 10.7868/S004445101505002X

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Бурное развитие, которое экспериментальные методы когерентной многоимпульсной спектроскопии ЯМР конденсированных сред претерпели в конце прошлого века, в конце концов привело к формированию и становлению многоквантовой (МК) спектроскопии ЯМР [1–3]. По-видимому, основными факторами, которые обеспечили примечательный успех этой новой деятельности, используемой для широкого круга приложений, оказались обнаруженные в процессе развития многоимпульсного ЯМР способы, оказавшиеся пригодными для практически неограниченных трансформаций спиновых гамильтонианов («спиновая алхимия»).

Значительный интерес к прикладным аспектам МК-спектроскопии связан, с одной стороны, с возможностями, открывающимися при использовании ее методов для исследования кластеров, локальных структур, жидких кристаллов и т. п. [4–6]. С другой

же стороны, на ядерных спиновых системах посредством методов, опирающихся на МК ЯМР, сейчас апробируются методы обработки квантовой информации и исследуется управление МК-когерентностями с целью создания квантового компьютера и реализации процессов квантовых вычислений (см., например, [7, 8]). Заметим, что пока как теоретические, так и экспериментальные исследования такого рода проводятся преимущественно на системах со сравнительно небольшим числом спинов (десятки спинов) либо на модельных системах, когда благодаря использованию компьютеров удастся добиться успеха в исследовании МК-спектров и динамики спиновой системы [6, 9, 10]. В то же время в последних наиболее продвинутых работах с целью изучения поведения больших квантовых регистров экспериментально удалось создать спиновые системы, содержащие по порядку величины  $10^4$  коррелированных ядерных спинов [11–14].

Здесь стоит отметить, что таким образом методы МК ЯМР позволили, пожалуй, впервые экспериментально наблюдать процесс увеличения числа коррелированно движущихся частиц при эволюции многочастичной динамической системы, что чрезвычай-

\*E-mail: andylun@orc.ru

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

но важно с общезначимой точки зрения, например, для развития статистической механики необратимых процессов. Начало обстоятельным теоретическим исследованиям такого рода было положено еще в работах «Брюссельской школы» И. Пригожина [15, 16] и, хотя и в несколько более прагматическом плане, в работах Н. Н. Боголюбова и его учеников в процессе разработки и при приложениях методов двухвременных функций Грина [17–20].

Все многообразие конкретных реализаций МК-спектроскопии [1–5, 11–14] сводится к облучению спиновой системы последовательностью радиочастотных импульсов, трансформирующих ее гамильтониан спин-спиновых взаимодействий в несекулярный (по отношению к равновесной намагниченности), под действием которого первоначальная намагниченность перекачивается в различные временные корреляционные функции (ВКФ) довольно сложной структуры от произведения различного числа ( $K$ ) спиновых операторов (многоспиновые корреляции). Иными словами, равновесная матрица плотности в сильном магнитном поле  $\rho_{eq}$  превращается в неравновесную матрицу плотности, которую удобно представить в виде суммы недиагональных элементов  $\rho_n$  с определенной разностью  $n$  магнитных квантовых чисел, получивших название многоквантовых когерентностей ( $n$  — порядок когерентности):

$$\rho(t) = \exp\{iHt\}\rho_{eq}\exp\{-iHt\} = \sum_n \rho_n^0(t). \quad (1a)$$

$$\rho_n^0(t) = \sum_{K=n}^{K=N} \sum_p g_{Knp}(t)|Knp\rangle,$$

где  $|Knp\rangle$  — базисный оператор, в котором  $K$  односпиновых операторов формируют произведения, связывающие различающиеся на  $n$  единиц зеемановские состояния. Индекс  $p$  нумерует разные базисные состояния с одинаковыми значениями  $K$  и  $n$ ;  $N$  — полное число спинов в системе. Появившиеся когерентности метаются с помощью фазового сдвига  $\varphi$ , пропорционального времени. Возникающий фазовый сдвиг пропорционален  $n\varphi$ , где  $n$  — целое число. Таким образом,  $K$ -спиновые корреляции в зависимости от  $n$  различают еще и по числу квантов ( $n \leq K$ ) [1–3]. Затем к системе прикладывается новая импульсная последовательность, изменяющая знак упомянутого несекулярного гамильтониана, и тем самым проводится «обращение времени» [21, 22], вследствие которого система развивается «вспять». Наблюдение зависимости от времени

эволюции и фазы  $\varphi$  позволяет построить одномерный или двумерный спектр Фурье.

В обычных многоквантовых экспериментах  $K$ -спиновые корреляции метят фазовым сдвигом вокруг оси  $z$ , т. е. сортируют их по числу квантов в базисе, в котором диагональны  $z$ -компоненты спиновых операторов (далее  $z$ -базис). Однако, как показано в работе [14], их можно метить и фазовым сдвигом, возникающим при вращении вокруг других осей, например  $x$ . Такие эксперименты позволили получить дополнительную информацию уже в случае несекулярного эффективного гамильтониана. Но, что особенно важно, измерение когерентностей в базисе, отличном от обычного  $z$ -базиса, позволяет изучать спиновую динамику под действием гамильтониана, сохраняющего  $z$ -проекции. Таким способом в работах [14] и аналогичных в  $x$ -базисе удалось наблюдать многоспиновую динамику в процессе спада свободной прецессии (ССП) в ЯМР твердого тела, обусловленную секулярной частью диполь-дипольного взаимодействия. Во всех базисах наблюдалась качественно сходная картина развития во времени многоспиновых корреляций.

Важнейшими характеристиками МК-спектроскопии, необходимыми как для прикладных (например, структурных) исследований, так и для понимания физики необратимых процессов, являются зависимости от времени амплитуд многоквантовых когерентностей, определяющих, в свою очередь, распределения интенсивностей когерентностей различного порядка в многоквантовом спектре. Руководствуясь простейшей статистической моделью [2], в эксперименте фактически эмпирически полагают гауссову форму для распределения когерентностей различного порядка:

$$g_n(\tau) \sim \text{Sp}\{\rho_n(\tau)\rho_{-n}(\tau)\} \sim \exp\left(-\frac{n^2}{N(\tau)}\right). \quad (1)$$

Дисперсия распределения в этой модели ( $N(\tau)/2$ ) определяется числом спинов  $N(\tau)$ , между которыми за время приготовления  $\tau$  установилась динамическая корреляция вследствие диполь-дипольного взаимодействия. Это число, получившее название числа коррелированных спинов или эффективного размера кластера, растет с увеличением времени приготовления  $\tau$ . Заметим, однако, что наблюдаемые экспериментально зависимости зачастую не описываются формулой (1) (см., например, [23, 24]). В то же время зависимость интенсивностей многоквантовых когерентностей от порядка является важнейшей характеристикой их динамики. Отсутствие адекватной теории этой динамики, понимания основ-

ных черт подобных явлений сдерживает и дальнейшее развитие экспериментальных исследований: с точки зрения эксперимента априорная информация об указанной зависимости позволяет, например, продвинуться в изучении большего числа коррелированных спинов (бóльших квантовых регистров).

В настоящей работе соответствующая теория, описывающая профиль интенсивностей МК-когерентностей в зависимости от порядков, формулируется для кристаллов с достаточно большим числом примерно эквивалентных соседей, окружающих некоторый выделенный (любой) спин в решетке. Отметим, что этому условию удовлетворяет большинство обычных твердых тел.

## 2. ГАМИЛЬТониан и основные уравнения для корреляционных функций

Секулярная часть межъядерных диполь-дипольных взаимодействий в немагнитных диамгнитных твердых телах, единственно ответственная за динамику спиновой системы, состоящей из легких ядер, например, таких как протоны или ядра  $^{19}\text{F}$ , в условиях ЯМР, имеет вид [25]

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

где

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

$\mathbf{r}_{ij}$  — вектор, соединяющий спины  $i$  и  $j$ ,  $\theta_{ij}$  — угол, образуемый вектором  $\mathbf{r}_{ij}$  и направлением постоянного внешнего магнитного поля,  $S_{\alpha i}$  —  $\alpha$ -компонента ( $\alpha = x, y, z$ ) векторного оператора спина в узле  $i$ . Здесь и ниже энергия выражается в частотных единицах.

При традиционных экспериментах, использующих магнитный резонанс, спиновая температура обычно существенно превосходит 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  $H_0$  описывается выражением [25]

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

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

Отметим, что гамильтониан (2) является базовым для «спиновой алхимии», преобразуясь под влиянием радиочастотных импульсов в другие гамильтонианы, представляющие интерес для исследователя. Например, в традиционном МК ЯМР [1–3], как правило, готовят эффективный гамильтониан вида

$$H_{eff} = (-1/4) \sum_{i \neq j} b_{ij} (S_{+i} S_{+j} + S_{-i} S_{-j}). \quad (3)$$

Однако в ряде публикаций (см., например, [14]) измерения интенсивностей когерентностей различного порядка в многоквантовом спектре в зависимости от времени были выполнены для образцов с обычным секулярным диполь-дипольным гамильтонианом (2). При этом было продемонстрировано, что поведение систем, описываемых гамильтонианами (2) и (3), а также и другими гамильтонианами, создающимися, например, посредством многоимпульсного сужения спектра ЯМР, фактически одинаково [12, 14]. Отмеченное совпадение обуславливается адекватностью условий для правомочности центральной предельной теоремы теории вероятности, по крайней мере, для кластеров, содержащих значительное число коррелированных спинов  $K$  [26]. В связи с указанным обстоятельством в настоящей работе мы будем проводить все вычисления с гамильтонианом (2), чтобы избежать излишней громоздкости.

Как известно [25], ССП, возникающий после приложения к равновесной ядерной спиновой системе  $\pi/2$ -импульса, пропорционален ВКФ, определяемой во вращающейся с ларморовской частотой системе координат соотношением

$$\begin{aligned}
 A_0(t) &= \frac{\text{Sp}\{S_x(t)S_x\}}{\text{Sp}\{S_x^2\}} = \frac{\text{Sp}\{S^+(t)S^-\}}{\text{Sp}\{S^+S^-\}}, \quad (4) \\
 A_0(t) &= \sum_{n=0}^{\infty} i^{2n} \frac{M_{2n}}{2n!} t^{2n}.
 \end{aligned}$$

Здесь  $\{M_n\}$  — моменты, т.е. коэффициенты разложения в ряд по степеням времени ССП, и поскольку температура очень высока по сравнению с межъядерным диполь-дипольным взаимодействием, лишь моменты четного порядка отличны от нуля;  $S_x = \sum_{i=1}^N S_{xi}$  — суммарная  $x$ -компонента спина системы. Зависимость  $S_x(t)$  задается уравнением Гейзенберга:

$$dS_x/dt = i[H, S_x] = iLS_x,$$

где  $L$  — оператор Лиувилля,  $N$  — полное число ядерных спинов в образце. В работе [27] было показано, что задача о вычислении ССП (3) полностью эквивалентна решению практически бесконечной (размерность порядка  $10^{23}$ ) системы дифференциальных уравнений:

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

с начальными условиями  $A_0(0) = 1$ ,  $A_n(0) = 0$ ,  $n \geq 1$ . Функции  $\{A_j(t)\}$  — «многочастичные» (многочастичные) ВКФ [27]:

$$\begin{aligned} A_j(t) &= \frac{\langle j | S_x(t) \rangle}{\langle j | j \rangle}, \\ |j\rangle &= (i)^j L^j |0\rangle - (i)^j \sum_{k=0}^{j-1} \frac{\langle k | \mathbf{L}^j | 0 \rangle}{\langle k | k \rangle} |k\rangle, \\ |0\rangle &= |S_x(0)\rangle. \end{aligned} \quad (5a)$$

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

$$L^j = \underbrace{[H, [H, \dots [H, \dots ]]]}_j.$$

В приведенных выражениях угловые скобки обозначают вычисление статистического среднего, что, вследствие принятого высокотемпературного приближения, означает просто вычисление следа [25, 27]. Параметры  $\{\nu_n^2\}$ , свойства которых и определяют решение системы, однозначно связаны с моментами линии поглощения [27]:  $\nu_n^2 = D_{n-1} D_{n+1} / D_n^2$ ;  $\{D_n\}$  — определители, имеющие вид

$$D_n = \begin{vmatrix} 1M_1 \dots M_n \\ M_1 M_2 \dots M_{n+1} \\ \dots \\ M_n M_{n+1} \dots M_{2n} \end{vmatrix}.$$

Для удобства приведем выражения для нескольких первых коэффициентов:

$$\begin{aligned} D_{-1} = D_0 &= 1, \quad D_1 = M_2, \quad D_2 = M_2(M_4 - M_2^2), \\ D_3 &= (M_4 - M_2^2)(M_2 M_6 - M_4^2), \\ \nu_0^2 = M_2 &= \frac{9}{4} \sum_j b_{ij}^2, \quad \nu_1^2 = \frac{M_4 - M_2^2}{M_2}, \end{aligned}$$

$$\nu_2^2 = \frac{M_2 M_6 - M_4^2}{(M_4 - M_2^2) M_2}.$$

Здесь и далее без ограничения общности [28] мы полагаем величину ядерного спина  $S = 1/2$ .

Наблюдаемая экспериментально интенсивность многоквантовых когерентностей определяется ВКФ:

$$\Gamma_\varphi(t, \tau) = \frac{\text{Sp}\{U^+(\tau)U_\varphi U(t)S_x U^+(t)U_\varphi^+ U(\tau)S_x\}}{\text{Sp}\{S_x^2\}}. \quad (6)$$

Здесь  $U(t)$  — оператор эволюции с гамильтонианом внутреннего взаимодействия  $H$  из (2) (или этого взаимодействия, трансформированного радиочастотными импульсами в некоторый новый несеккулярный эффективный гамильтониан, например  $H_{eff}$  из (3)),  $U_\varphi = \exp(i\varphi S_x)$  — оператор поворота на угол  $\varphi$  вокруг оси  $x$ . Для общности мы ввели обозначение  $\tau$  для эволюции с «обращенным временем». В дальнейшем в соответствии с экспериментальными условиями будем полагать  $t = \tau$  и  $\Gamma_\phi(t) \equiv \Gamma_\phi(t, t)$ .

Непосредственный расчет четырехспиновых ВКФ в (6) представляет весьма сложную и громоздкую задачу, обремененную к тому же для определения искоемых амплитуд необходимостью дополнительно выполнить преобразование Фурье:

$$g_n(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\phi \exp(in\phi) \Gamma_\phi(t),$$

что существенно усугубляет сложность проблемы. В связи с отмеченными обстоятельствами указанная задача к настоящему моменту была разрешена лишь для некоторых специфических моделей [6, 9, 10, 29], имеющих точное решение. При этом даже и в этих ситуациях приходилось при необходимости прибегать к численным расчетам для получения конечного результата.

### 3. РАЗЛОЖЕНИЕ ВКФ ПО ПОЛНОМУ НАБОРУ ОРТОГОНАЛЬНЫХ ОПЕРАТОРОВ И ИНТЕНСИВНОСТИ МНОГОКВАНТОВЫХ КОГЕРЕНТНОСТЕЙ

В работе [29] требуемая задача была разрешена нами для точно решаемой модели с бесконечным радиусом взаимодействия (все  $b_{ij} = b = \text{const}$  в гамильтониане (2)). В статье [30] мы ограничились вычислением второй производной по  $\varphi$  при  $\varphi = 0$  в формуле (6), т. е. вычислением второго момента ВКФ (6), отражающего общую скорость роста числа коррелированных спинов в МК-эксперименте в зависимости

от времени. Для решения этой весьма трудоемкой и громоздкой задачи в разложении четырехспиновой корреляционной функции по степеням времени нами были выделены и просуммированы главные последовательности вкладов (диаграмм) в приближении решеток большой пространственной размерности ( $d \rightarrow \infty$ ,  $d$  — размерность пространства). Для решения же поставленной во Введении задачи мы воспользуемся исследованием амплитуд разложения  $S_x(t)$  по полной системе ортонормированных операторов (5а) [27]:

$$S_x(t) = \sum_{j=0}^{\infty} A_j(t)|j\rangle. \quad (7)$$

Подобные разложения неоднократно использовались в неравновесной статистической механике и ранее (см., например, [30–35]) для описания разнообразных ВКФ. Легко видеть, что соотношение (7) может быть переписано и иначе: в виде суммы операторов таким образом, что каждое слагаемое этой суммы будет относиться к кластеру с  $K$  спинами (ср. с формулой (1а)):

$$S_x(t) = \sum_{K=1}^{\infty} \rho_K(t). \quad (8)$$

Отметим, что вклады в ортогональный оператор с номером  $j$  в формуле (7) может, очевидно, содержать максимально  $j + 1$  спиновых операторов, а соответственно, и  $j + 1$  индексов суммирования по решетке [30]. В самом деле, переход от оператора  $|j - 1\rangle$  к оператору  $|j\rangle$  сопровождается выполнением коммутации с гамильтонианом (2), что каждый раз сопровождается добавлением не больше одного спинового оператора (решеточного индекса). Разумеется, оператор  $|j\rangle$  содержит и вклады с меньшим числом спинов (решеточных индексов). Поэтому, если номер  $j \geq K$ , этот вектор также может дать вклады в  $K$ -спиновый кластер. Этими вкладами, однако, в силу их малости можно пренебречь. Дело в том, что при малых временах они возрастают со временем пропорционально  $t^j$ . При больших же временах ( $t > T_2 = 1/M_2^{1/2} \propto 1/Z^{1/2}$ , где  $Z$  — число примерно эквивалентных ближайших соседей) функции  $A_j(t)$  быстро затухают. Поэтому с ростом номера их амплитуда уменьшается как  $A_j(t) \sim Z^{-j/2}$ . Таким образом, из сопоставления соотношений (7) и (8) по крайней мере для систем, содержащих большое число соседей, можно полагать, что

$$\rho_K(t) \approx A_{K-1}(t)|K - 1\rangle. \quad (9)$$

Подставим сумму (8) в ВКФ (6). Теперь получим, что

$$\Gamma_{\varphi}(t) = \frac{\text{Sp} \left\{ U_{\varphi} \sum_K \rho_K(t) U_{\varphi}^+ \sum_j \rho_j(t) \right\}}{\text{Sp} \{ S_x^2 \}}. \quad (10)$$

Поскольку при большом числе эквивалентных ближайших соседей справедливо соотношение (9) (см. [30]), в выражении (10) останутся только слагаемые с  $K = j$  из-за того, что оператор поворота  $U_{\varphi}$  не изменяет числа спиновых операторов в векторе. Тогда получим

$$\Gamma_{\varphi}(t) = \sum_K \Gamma_{\varphi,K}(t), \quad (11a)$$

где

$$\Gamma_{\varphi,K}(t) = \frac{\text{Sp} \{ U_{\varphi} \rho_K(t) U_{\varphi}^+ \rho_K(t) \}}{\text{Sp} (S_x^2)}. \quad (11)$$

При  $\varphi = 0$  найдем, что

$$P(K, t) \equiv \Gamma_{0,K}(t) = \frac{A_{K-1}^2(t) \langle K - 1 | K - 1 \rangle}{\text{Sp} (S_x^2)}, \quad (12)$$

причем выполняется условие

$$\Gamma_{\varphi=0}(t) = \sum_{K=1}^{\infty} \Gamma_{\varphi=0,K}(t) = \sum_{K=1}^{\infty} P(K, t) = 1.$$

Новое обозначение в формуле (12) введено для того, чтобы подчеркнуть, что  $P(K, t)$  фактически представляет собой распределение по числу кластеров с  $K$  спинами. Представляя в формуле (11)  $\rho_K(t)$  (9) в виде суммы элементов с определенным порядком когерентности,

$$\rho_K(t) = \sum_n \rho_{Kn}(t), \quad \rho_{Kn}(t) = A_{K-1}(t) |K - 1\rangle_n,$$

найдем

$$\begin{aligned} \Gamma_{\varphi,K}(t) &= \sum_n \frac{\text{Sp} \{ \exp(i\varphi n) \rho_{Kn}(t) \rho_{K(-n)}(t) \}}{\text{Sp} (S_x^2)} = \\ &= \Gamma_{0,K}(t) \sum_n \exp(i\varphi n) g_{Kn}, \end{aligned} \quad (13)$$

где

$$g_{Kn} = \frac{\langle K - 1 | K - 1 \rangle_n}{\langle K - 1 | K - 1 \rangle}. \quad (14)$$

При этом в (13) мы учли, что вклад в след от слагаемых, когерентность второго оператора которых отлична от  $-n$ , равен нулю. Таким образом, соотношение (13) задает требуемый ряд Фурье, коэффициентами которого являются искомые интенсивности МК-когерентностей.

Следуя традиционной феноменологической модели [1, 2], положим гауссову форму (1) для распределения когерентностей различного порядка кластера с  $K$  спинами в виде

$$g_{Kn} = \frac{1}{\sqrt{\pi K}} \exp\left(-\frac{n^2}{K}\right). \quad (15)$$

Таким образом, учитывая формулы (11а) и (13), найдем

$$g(n, t) = \sum_K \Gamma_{0,K}(t) g_{Kn}. \quad (16)$$

После подстановки в (16) соотношений (12) и (15) окончательно получим

$$g(n, t) = \sum_{K=1}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{\pi K}} \exp\left(-\frac{n^2}{K}\right) P(K, t). \quad (17)$$

#### 4. ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТИ МНОГОКВАНТОВЫХ КОГЕРЕНТНОСТЕЙ ОТ ПОРЯДКА

Если для расчета профиля когерентностей в зависимости от порядка действовать в соответствии с рецептом, предписываемым формулой (17), следует найти функцию распределения по числу кластеров с  $K$  спинами,  $P(K, t)$ , или согласно (12) амплитуды  $A_j(t)$  и параметры  $\{\nu_j^2\}$ . Их строгий расчет чрезвычайно сложен и к настоящему времени выполнен лишь для нескольких простых модельных систем. Для общего случая в работах [33, 36] указывается лишь соотношение между формой крыла спектра Фурье ВКФ  $A_0(t)$

$$\Phi(\omega) \propto \exp\left\{-|\omega/\omega_0|^{2/\lambda}\right\} \quad (18)$$

и зависимостью величин параметров  $\{\nu_j^2\}$  от их номера  $j$ :

$$\nu_j^2 \propto \omega_0^2 j^\lambda. \quad (19)$$

Здесь показатель степени  $\lambda$  (the growth rate [33, 36]) характеризует средний асимптотический рост последовательности  $\{\nu_j^2\}$ , а  $\omega_0$  — единица частотной шкалы рассматриваемой модели [33, 36]. Поправки в (19) с меньшими показателями степени определяют вид предэкспоненциального множителя в (18).

Экспериментальные измерения показали, что крылья спектров ЯМР и спектров других корреляционных функций в кристаллах [37–41] хорошо описываются простой экспоненциальной функцией, которой соответствует  $\lambda = 2$  в (18). С другой стороны, квадратичная зависимость параметров (19) была получена по первым восьми известным

моментам в работах [36, 42]. Наконец, в случае  $\lambda = 2$  из теории [30] следует экспоненциальный рост со временем среднего размера кластера коррелированных спинов, что хорошо согласуется с результатами, полученными в МК-экспериментах [11–14, 24].

Теоретические корреляционные функции с крыльями спектра, описываемыми простой экспоненциальной функцией, были получены в приближении самосогласованного флуктуирующего поля (СФП), которое является развитием статистической теории Андерсона [25]. Андерсон показал, что при большом числе соседей флуктуирующая резонансная частота спина может быть описана гауссовым случайным процессом. На этом основании Блум и Хаббард [43] для парамагнитной спиновой системы с изотропным взаимодействием Гейзенберга предложили уравнение

$$\Gamma_1(t) = \exp\left\{-\int_0^t (t-\tau)\Gamma_1(\tau) d\tau\right\}, \quad (20)$$

где

$$\Gamma_1(t) = \Gamma_x(t) = \Gamma_y(t) = \Gamma_z(t), \quad (21)$$

$$\Gamma_\alpha(t) = \frac{\text{Sp}\{S_{\alpha i}(t)S_{\alpha i}\}}{\text{Sp}\{S_{\alpha i}^2\}}, \quad \alpha = x, y, z,$$

— автокорреляционные функции разных проекций одного из спинов, совпадающие вследствие изотропии гамильтониана. Время в формуле (20) и в последующих формулах настоящего раздела измеряется в единицах обратного корня квадратного из второго момента рассматриваемой функции  $A_0(t)$ . Физическое содержание уравнения (20) в том, что спин вращается в изменяющемся во времени локальном поле, созданном окружающими спинами, корреляционная функция которого выражена через автокорреляционные функции отдельных спинов. Уравнение (20) имеет простое решение

$$A_0(t) = \frac{1}{\text{ch}^2(t/\sqrt{2})}, \quad (22)$$

образ Фурье которого имеет вид

$$\Phi(\omega) = \frac{1}{\text{sh}(\pi\omega/\sqrt{2})}. \quad (23)$$

Легко видеть, что продолжая  $A_0(t) = \Gamma_1(t)$  (5) в комплексную плоскость переменной  $t$ , мы обнаружим полюсы второго порядка в точках мнимой оси, удовлетворяющих условию

$$t_k = \frac{i\pi(2k+1)}{\sqrt{2}}, \quad k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (24)$$

Гамильтониан секулярной части диполь-дипольного взаимодействия (2) анизотропен по отношению к спиновым компонентам, параллельным и перпендикулярным направлению внешнего магнитного поля. В приближении СФП автокорреляционные функции  $\Gamma_\alpha(t)$  этих спиновых компонент будут описываться уравнениями разного вида. Первый вариант таких уравнений был выведен в работах Боркманса–Волгрейфа [44]. Нами [45] показано, что приближение СФП является строгим в пределе решеток большой размерности  $d \rightarrow \infty$ , и уточнены самосогласованные уравнения. Установлено, что ближайšie особые точки их решений являются полюсами второго порядка, и найдены их координаты на оси мнимого времени [37, 45]. При переходе от бесконечномерных решеток к трехмерным координаты особых точек увеличиваются в первую очередь вследствие сильной корреляции в движении соседних спинов, выраженной в необходимости учета многократных взаимодействий соседних спинов и петель из связей в решеточных суммах для моментов. Найденные особые точки определяют экспоненциальные крылья корреляционных функций. Результаты расчета соответствующих поправок к координате особой точки [46] показали хорошее согласие с экспериментальным крылом спектра ЯМР [40].

Поскольку диполь-дипольное взаимодействие является дальнедействующим взаимодействием, разработан более физически прозрачный способ учета сильных корреляций в движении близких спинов [47–50]. Область вокруг выделенного (любого) спина разделена на две части: ближние и дальние спины. Ближние спины образуют так называемую «ячейку», число спинов в которой зависит от ориентации кристалла в магнитном поле [47, 48]. При учете коррелированного движения спинов ячейки найдена функция  $A_{0(int)}(t)$ , которая хорошо описывает осцилляции ССП [51], ответственные за центральную часть спектра ЯМР. Движения далеких спинов предложено считать независимыми от спинов ячейки и на этом основании полный ССП был записан в виде произведения вкладов от двух областей [47]:

$$A_0(t) = A_{0(int)}(t)A_{0(ext)}(t), \quad (25)$$

где

$$A_{0(ext)}(t) = \exp \left\{ -a^2 \int_0^t (t - \tau)k(\tau) d\tau \right\} \quad (26)$$

— компонента ССП, обусловленная спинами далекого окружения и описанная на основе статистиче-

ской теории Андерсона [25]. Движение каждого спина далекого окружения, в свою очередь, определяется преимущественно взаимодействием спина со спинами его ячейки и корреляционная функция поля от далеких спинов  $k(t)$  может быть выражена самосогласованным образом через автокорреляционные функции спинов. Тем самым функция (26) обеспечивает правильные крылья спектра ЯМР и неограниченный рост параметров (19) с  $\lambda = 2$ , тогда как осциллирующая функция  $A_{0(int)}(t)$  от спинов ячейки обладает конечным спектром, а соответствующие ей параметры  $\nu_j$ , начиная с некоторого номера, перестают увеличиваться (замораживаются) [35, 49, 50].

Линейному росту параметров (19) при  $\lambda = 1$ ,

$$\nu_j^2 = (j + 1)\nu_0^2, \quad (27)$$

соответствует гауссова частотная зависимость (18). Такая ситуация имеет место в точно решаемой модели с фиксированной константой диполь-дипольного взаимодействия, не зависящей от углов и расстояний (модель Ван дер Ваальса), для которой было найдено [29]:

$$A_0(t) = \exp(-t^2/2). \quad (28)$$

Кроме того, гауссова зависимость найдена в  $xx$ -цепочке спинов для автокорреляционной функции поперечных спиновых компонент [52]. При этом автокорреляционные функции  $z$ -компоненты в цепочке описываются функциями Бесселя и имеют ограниченный спектр и «замороженные» параметры  $\nu_j$ .

Перейдем теперь к анализу профилей МК-спектров, соответствующих разным случаям возрастания параметров (19). Как было показано выше, в реальных системах характерен квадратичный рост. К сожалению, у уравнений для автокорреляционных функций в случае анизотропного диполь-дипольного взаимодействия неизвестны аналитические решения, поэтому в качестве примера, позволяющего провести анализ, возьмем функцию (22), для которой известны [34] амплитуды

$$A_j(t) = \frac{1}{\text{ch}^2(t/\sqrt{2})} \frac{\text{th}^j(t/\sqrt{2})}{j!} \quad (29)$$

и параметры

$$\nu_j^2 = (j + 1)(j + 2)\nu_0^2. \quad (30)$$

С учетом нормировки (см. формулу (12)) найдем

$$P(K, t) = \frac{(\text{th}^2(t/\sqrt{2}))^{K-1} K}{\text{ch}^4(t/\sqrt{2})}. \quad (31)$$

При выводе (31) использовано общее соотношение [27]

$$\frac{\langle K-1 || K-1 \rangle}{\text{Sp}(S_x^2)} = \prod_j^{K-2} \nu_j^2. \quad (32)$$

После подстановки (31) в (17) получим

$$g(n, t) = \sum_{j=0}^{\infty} P(j+1, t) \frac{\exp\{-n^2/(j+1)\}}{\sqrt{2\pi(j+1)}} \approx \int_0^{\infty} dj P(j+1, t) \frac{\exp\{-n^2/(j+1)\}}{\sqrt{2\pi(j+1)}}. \quad (33)$$

Отметим, что, поскольку суммирование в формуле (33) начинается не от единицы, а от нуля, число  $K$  мы заменили на  $j+1$ . Начало отсчета суммирования с нуля позволяет перейти к «традиционной» форме интеграла в (33).

Хотя суммы в выражении (33) и могут быть достаточно просто рассчитаны численно (результаты расчетов будут приведены ниже), приближенная замена суммы на интеграл, справедливая, по крайней мере, для больших  $K$ , проведена для получения асимптотической оценки выражения (33) в аналитической форме. Эта оценка может быть получена методом перевала [53]. Таким образом, для рассматриваемого случая найдем экспоненциальную форму крыльев многоквантового спектра в зависимости от порядка когерентности:

$$g(n, t) \propto \frac{\overline{K}(n^2/2)^{1/2}}{\text{ch}^4(t/\sqrt{2})} \exp\left(-2|n|/\sqrt{\overline{K}}\right). \quad (34)$$

Здесь  $\overline{K} = \text{sh}^2(t/\sqrt{2})$  — средний размер кластера коррелированных спинов.

В качестве второго примера с квадратичным ростом параметров (19) возьмем функцию

$$A_0(t) = \frac{1}{\text{ch}(t)}, \quad (35)$$

для которой

$$P^{(1)}(K) = \frac{(\text{th}^2(t))^{K-1}}{\text{ch}^2(t)}. \quad (36)$$

После подстановки (36) в (17) получим

$$g^{(1)}(n, t) = \sum_{j=0}^{\infty} P^{(1)}(j+1) \frac{\exp\{-n^2/(j+1)\}}{\sqrt{2\pi(j+1)}} \approx \int_0^{\infty} dj P^{(1)}(j+1) \frac{\exp\{-n^2/(j+1)\}}{\sqrt{2\pi(j+1)}}. \quad (37)$$

Оценка выражения (37) методом перевала дает

$$g^{(1)}(n, t) \propto \frac{(\overline{K}/2)^{1/2}}{\text{ch}^2 t} \exp\left(-\frac{2|n|}{\sqrt{\overline{K}}}\right), \quad (38)$$

т. е. экспоненциальную зависимость от  $n$ , как и в предыдущем случае. Здесь  $\overline{K} = \text{sh}^2(t)$ .

Наконец, приведем соответствующую оценку для «гауссова» случая (27), (28), для которого

$$A_j(t) = \frac{t^j}{j!} \exp\left(-\frac{t^2}{2}\right), \quad (39)$$

$$P^{(2)}(K, t) = \frac{t^{2(K-1)}}{(K-1)!} \exp(-t^2). \quad (40)$$

МК-спектр  $g^{(2)}(n, t)$  задан выражением (37) с соответствующей заменой  $P^{(1)}$  на  $P^{(2)}$ . Теперь методом перевала для больших значений  $K$  получаем

$$g^{(2)}(n, t) \propto \frac{1}{\exp(t^2)} \exp\left\{-\frac{2|n|}{1 + 1/\ln(|n|/\overline{K})} - 0.5|n| \left[1 + \frac{1}{\ln(|n|/\overline{K})}\right] \ln \frac{|n|}{2e\overline{K}}\right\} \quad (41)$$

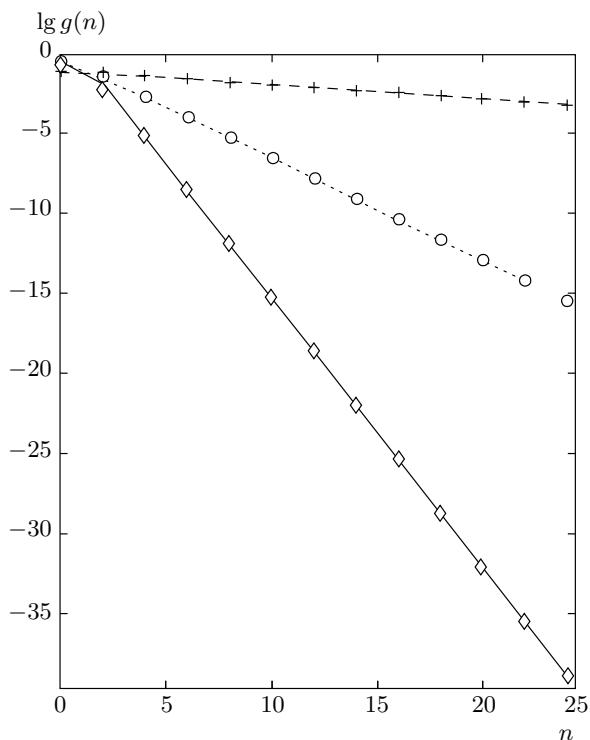
— зависимость  $\exp(-0.5|n| \ln |n|)$ , которая не является экспоненциальной, но весьма близка к экспоненциальной. Здесь  $\overline{K} = t^2$ .

Проведенные численные расчеты позволили определить погрешность при замене суммирований в формулах типа (33), (37) интегрированием и определить значения  $n$ , при которых происходит переход к экспоненциальной асимптотике. Для каждой из трех указанных выше функций ( $1/\text{ch}^2(t/\sqrt{2})$ ,  $1/\text{ch}(t)$  и  $\exp(-t^2/2)$ ) расчеты проводились при трех значениях времени: 0.2, 1 и 3 в единицах обратного значения корня из второго момента. Некоторые из результатов расчета приведены на рис. 1–3. Укажем, что во всех случаях суммы адекватно аппроксимировались интегралом, однако стоит отметить, что наилучшее согласие достигалось при больших значениях временного параметра. Это же относится и к переходу спектра к асимптотическому экспоненциальному режиму.

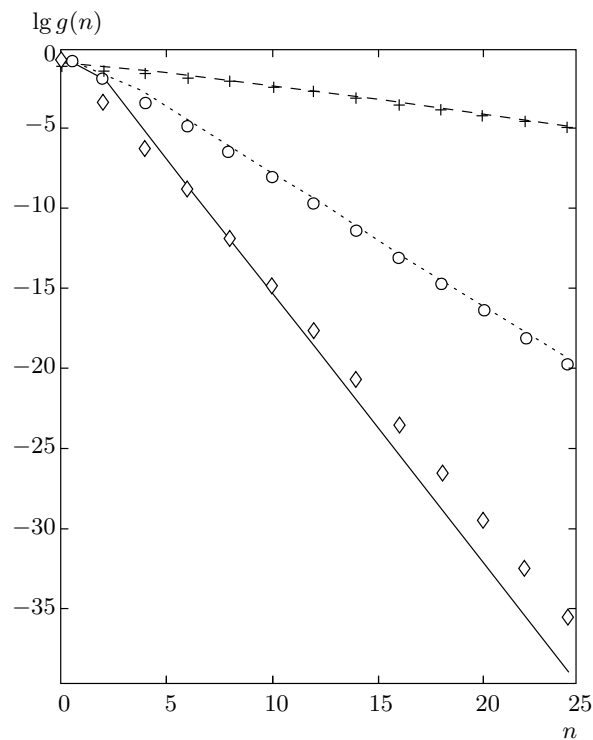
## 5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из аналитических вычислений и проведенных численных расчетов, зависимость профиля интенсивностей многоквантовых когерентностей от порядка, имея гауссовоподобный центр, довольно быстро выходит на крылья, имеющие экспоненциальную форму (см. рис. 2). Близкая по форме зависимость предсказывалась для некоторых модельных систем, например полостей наноразмеров [6, 10],





**Рис. 1.** Сопоставление результатов численного расчета с помощью интегрирования и суммирования в соотношениях (33) и (37). Сплошная кривая — суммирование в выражении (33). Ромбы — интегрирование в этом же выражении. Время (в единицах корня из второго момента) равно 0.2. Пунктирная кривая — суммирование в выражении (37). Кружки — интегрирование в этом же выражении. Время равно 1. Штриховая кривая — суммирование в выражении (37). Крестики — интегрирование в этом же выражении. Время равно 3



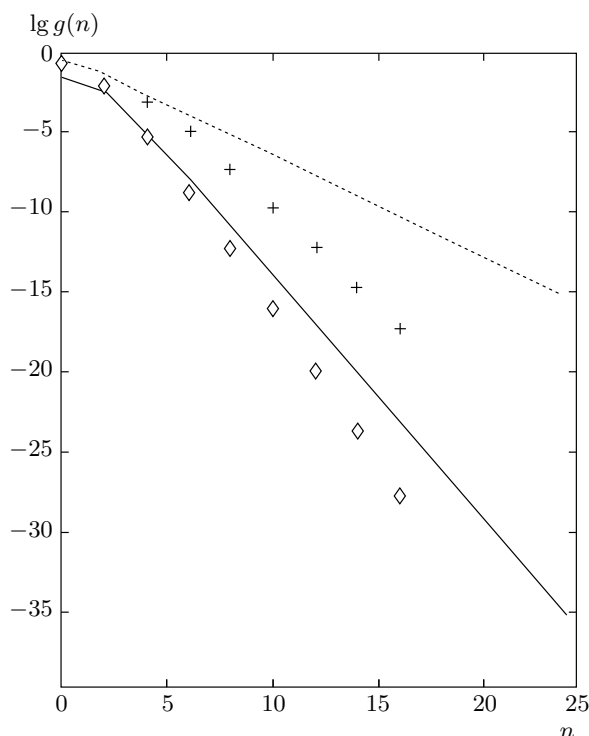
**Рис. 2.** Сопоставление результатов, полученных для спектра методом перевала и полным суммированием. Сплошная линия — расчет по точной формуле (33) (суммирование), ромбы — результат использования метода перевала (34). Время равно 0.2. Пунктирная кривая — расчет по точной формуле (33) (суммирование), кружки — результат использования метода перевала (34). Время равно 1. Штриховая кривая — расчет по точной формуле (33) (суммирование), крестики — результат использования метода перевала (34). Время равно 3

а также для точно решаемой модели с бесконечным радиусом взаимодействия [29, 54]. По-видимому, экспоненциальная зависимость крыльев многоквантового спектра от порядка наблюдалась и экспериментально в работах [23, 24].

Из изложенного видно, что фундаментальную ответственность за процесс формирования крыльев интересующего нас здесь спектра несут спины далекого по отношению к выделенному (любому) спину окружения. Разумеется, основные процессы развиваются из-за сложных пертурбаций в ячейке каждого из спинов, следствием которых является появление быстро растущих фазовых (по всей вероятности) корреляций, захватывающих довольно обширные пространственные области кристалла, что, в свою очередь, и обеспечивает, в частности, процесс

экспоненциального разрастания кластеров коррелированных спинов со временем [11–14, 30].

Как указывалось в работах [50], близость значений константы экспоненциального затухания компоненты ССП, обусловливаемой спинами далекого окружения, и константы экспоненциального роста числа коррелированных спинов, а также потеря зависимости формы ВКФ от начальных условий, наблюдавшаяся экспериментально в работе [55] по крайней мере для ВКФ низшего порядка, не являются случайными обстоятельствами и следуют из экспоненциальной хаотизации динамической системы вследствие ее неустойчивости [16]. Как многократно подчеркивалось в литературе (см., например, [16] и ссылки в этой работе), связь между статистической механикой и физикой хаотических систем —



**Рис. 3.** Сравнение формы спектра (17) при использовании функции распределения (31) и гауссовой функции (40). Сплошная линия — распределение (31), ромбы — (40). Время равно 0.2. Пунктирная кривая — распределение (31), крестики — (40). Время равно 1

одна из наиболее принципиальных, но и противоречивых проблем современной теоретической физики. Дело в том, что статистическая механика опирается на вероятностные (статистические) законы, характерные для микроскопической шкалы многочастичной системы. В то же время связь этих законов с истинной (в математическом смысле) теорией хаоса, хорошо обоснованной и проверенной для систем с малым числом степеней свободы и апеллирующей к теории устойчивости Ляпунова, до сих пор совершенно не ясна: в системах с макроскопическим числом степеней свободы крайне трудно разделить влияние хаотизации, привносимой в систему «истинным» хаосом, и хаотизации, являющейся следствием многочастичности системы. Одно из наиболее характерных проявлений этого режима — взаимное соответствие экспоненциально затухающей компоненты ССП и экспоненциального роста числа коррелированных спинов при развитии многоквантовых многоспиновых когерентностей в условиях МК ЯМР, являющееся проявлением динамической неустойчивости в подобных системах.

Величина константы роста (затухания) является показателем Ляпунова, что соответствует известному факту: для динамической системы эти константы всегда сосуществуют парами  $(-\lambda_i, \lambda_i)$  [16]. В рассматриваемой в настоящей работе задаче эта же константа и эта же ВКФ (21) играют главную роль при изучении основных динамических процессов, описание которых необходимо для проведения интересующего нас здесь исследования, а их учет и использование реализуются в адекватном описании исследуемого спектра. Таким образом, универсальный (вне зависимости от кристаллической структуры [6, 10–12, 24, 54] исследуемого объекта) характер зависимости профиля интенсивностей многоквантовых когерентностей от порядка, возможно, также является следствием развития динамического хаоса в парамагнитной спиновой системе.

### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Baum, M. Munovitz, A. N. Garroway, and A. Pines, *J. Chem. Phys.* **83**, 2015 (1985).
2. M. Munovitz and A. Pines, *Adv. Chem. Phys.* **6**, 1 (1987).
3. Р. Эрнст, Дж. Боденхаузен, А. Вокаун, *ЯМР в одном и двух измерениях*, Мир, Москва (1990).
4. P.-K. Wang, J.-P. Ansermet, S. L. Rudaz et al., *Science* **234**, 35 (1986).
5. J. Baum and A. Pines, *J. Amer. Chem. Soc.* **108**, 7447 (1986).
6. S. I. Doronin, A. V. Fedorova, E. B. Fel'dman, and A. I. Zenchuk, *J. Chem. Phys.* **131**, 104109 (2009).
7. J.-S. Lee and A. K. Khitrin, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 150504 (2005).
8. J.-S. Lee and A. K. Khitrin, *J. Chem. Phys.* **122**, 041101 (2005).
9. Е. И. Кузнецова, Э. Б. Фельдман, *ЖЭТФ* **129**, 1006 (2006).
10. E. B. Fel'dman, *Appl. Magn. Res.* **45**, 797 (2014).
11. H. G. Krojanski and D. Suter, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 150503 (2006).
12. H. G. Krojanski and D. Suter, *Phys. Rev. A* **74**, 062319 (2006).
13. G. A. Alvarez and D. Suter, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 230403 (2010).

14. H. Cho, T. D. Ladd, J. Baugh, D. G. Cory, and C. Ramanathan, *Phys. Rev. B* **72**, 054427 (2005).
15. Р. Балеску, *Равновесная и неравновесная статистическая механика*, т. 2, Мир, Москва (1978).
16. P. Gaspard, *Proc. Symposium Henri Poincare*, ed. by P. Gaspard, M. Henneaux, and F. Lambert, International Solvay Institute for Physics and Chemistry, Brussels, 97 (2007).
17. Н. Н. Боголюбов, С. В. Тябликов, *ДАН СССР* **126**, 53 (1959).
18. Д. Н. Зубарев, *УФН* **71**, 71 (1960).
19. С. В. Тябликов, *Методы квантовой теории магнетизма*, Наука, Москва (1975).
20. Ю. Г. Рудой, в кн. *Статистическая физика и квантовая теория поля*, с. 97; *ibid* Ю. А. Церковников, с. 187; *ibid* Н. М. Плакида, с. 205, под ред. Н. Н. Боголюбова, Наука, Москва (1973).
21. R. H. Schneder and H. Schmiedel, *Phys. Lett. A* **30**, 298 (1969).
22. W. K. Rhim, A. Pines, and J. S. Waugh, *Phys. Rev. B* **3**, 684 (1971).
23. S. Lacelle, S. Hwang, and B. Gerstein, *J. Chem. Phys.* **99**, 8407 (1993).
24. G. A. Alvarez and D. Suter, *Phys. Rev. A* **84**, 012320 (2011).
25. А. Абрагам, *Ядерный магнетизм*, гл. 4, 10, Изд-во иностр. лит., Москва (1963).
26. В. Е. Зобов, А. А. Лундин, *ЖЭТФ* **139**, 519 (2011).
27. F. Lado, J. D. Memory, and G. W. Parker, *Phys. Rev. B* **4**, 1406 (1971).
28. А. А. Лундин and V. E. Zobov, *J. Magn. Res.* **26**, 229 (1977).
29. В. Е. Зобов, А. А. Лундин, *ТМФ* **141**, 1737 (2004).
30. В. Е. Зобов, А. А. Лундин, *ЖЭТФ* **130**, 1047 (2006).
31. M. H. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1579 (1984).
32. M. H. Lee and J. Hong, *Phys. Rev. B* **32**, 7734 (1985).
33. J. M. Liu and G. Müller, *Phys. Rev. A* **42**, 5854 (1990).
34. M. H. Lee, I. M. Kim, W. P. Cummings, and R. Dekeyser, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 3187 (1995).
35. В. Л. Боднева, А. А. Лундин, А. А. Милютин, *ТМФ* **106**, 370 (1996).
36. M. Böhm, H. Leschke, M. Henneke et al., *Phys. Rev. B* **49**, 5854 (1994).
37. А. А. Лундин, А. В. Макаренко, and V. E. Zobov, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 10131 (1990).
38. М. И. Булгаков, А. Д. Гулько, Ф. С. Джепаров и др., *Письма в ЖЭТФ* **58**, 614 (1993).
39. Н. В. Заварницкий, И. С. Солодовников, *ЖЭТФ* **114**, 1006 (1998).
40. В. Е. Зобов, М. А. Попов, Ю. Н. Иванов, А. И. Лифшиц, *ЖЭТФ* **115**, 285 (1999).
41. В. Е. Зобов, А. А. Лундин, О. Е. Родионова, *ЖЭТФ* **120**, 619 (2001).
42. J. Jensen, *Phys. Rev. B* **52**, 9611 (1995).
43. M. Blume and J. Hubbard, *Phys. Rev. B* **1**, 3815 (1970).
44. P. Borckmans and D. Walgraef, *Physica* **35**, 80 (1967); *Phys. Rev.* **167**, 282 (1968); *Phys. Rev. B* **7**, 563 (1973).
45. В. Е. Зобов, *ТМФ* **77**, 426 (1988); **84**, 111 (1990).
46. В. Е. Зобов, М. А. Попов, *ЖЭТФ* **124**, 89 (2003); *ТМФ* **136**, 463 (2003).
47. А. А. Лундин, Б. Н. Провоторов, *ЖЭТФ* **70**, 2201 (1976).
48. А. А. Лундин, А. В. Макаренко, *ЖЭТФ* **87**, 999 (1984); А. А. Лундин, *ЖЭТФ* **102**, 352 (1992).
49. В. Л. Боднева, А. А. Лундин, *ЖЭТФ* **135**, 1142 (2009).
50. В. Л. Боднева, А. А. Лундин, *ЖЭТФ* **143**, 1217 (2013); *ТМФ* **179**, 267 (2014).
51. M. Engelsberg and I. J. Lowe, *Phys. Rev. B* **12**, 3547 (1975).
52. U. Brandt and K. Jacoby, *Z. Phys. B* **25**, 181 (1976).
53. Г. Джеффрис, Б. Свирлс, *Методы математической физики*, т. 3, гл. 21, Мир, Москва (1970).
54. А. А. Лундин, *Письма в ЖЭТФ* **91**, 395 (2010).
55. E. G. Sorte, B. V. Fine, and B. Saam, *Phys. Rev. B* **83**, 064302 (2011).