

МНОГОКВАНТОВАЯ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЯ И УПРАВЛЕНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЕМ КВАНТОВОЙ ИНФОРМАЦИИ В СПИНОВЫХ СИСТЕМАХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

В. Е. Зобов^{a*}, *А. А. Лундин*^{b**}

^a *Институт физики им. Л. В. Киренского, Сибирского отделения Российской академии наук — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН
660036, Красноярск, Россия*

^b *Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,
117977, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 10 апреля 2022 г.,
после переработки 15 мая 2022 г.
Принята к публикации 16 мая 2022 г.

Многоквантовая (МК) спектроскопия ЯМР твердого тела позволяет наблюдать за ростом многоспиновых корреляций и тем самым за распространением квантовой информации в исследуемом объекте. Недавно в работе [11] было предложено управлять этим процессом с помощью привносимого в эффективный гамильтониан контролируемого возмущения, вызывающего деградацию кластеров коррелированных спинов со скоростью, определяемой числом спинов K в кластере. Однако это возмущение может приводить также и к деградации, скорость которой определяется порядком когерентности M . В предлагаемой работе для исследования влияния малого привнесенного возмущения было использовано разложение по ортогональным операторам, позволившее учесть распределение кластеров по размерам. При расчетах была реализована простая модель с известными амплитудами разложения по полному набору ортогональных операторов при отсутствии возмущения. Выполнены численные расчеты зависимостей от «времени приготовления» МК-спектров, их вторых моментов и значений порядков когерентностей, при которых МК-спектры уменьшаются в e раз, а также средних размеров \bar{K} кластера коррелированных спинов. Показано, что зависящий от порядка когерентности вклад в деградацию изменяет форму МК-спектра. В частности, при увеличении времени приготовления может происходить стабилизация МК-спектра при сохранении роста \bar{K} . Вследствие изменения формы МК-спектра изменятся соотношения его характеристик с числом \bar{K} по сравнению с таковыми для функции Гаусса (традиционно используемой для обработки экспериментов). Эти изменения необходимо учитывать при изучении с помощью МК-спектроскопии распространения квантовой информации.

DOI: 10.31857/S0044451022110189
EDN: LBFTIB

1. ВВЕДЕНИЕ

Активное развитие многоквантовой (МК) спектроскопии ЯМР, появившейся как следствие интенсивного развития многоимпульсного ЯМР [1], началось в конце 70-х–начале 80-х годов в качестве мощного, а часто и фактически незаменимого средства для практического исследования структуры макро-

молекул (например, белков), кластеров и локальных структур, размещенных на поверхностях [2] жидких кристаллов [3], полостей наноразмеров [4] и т.п. В основе МК-спектроскопии лежит наблюдение за поведением многоспиновых/многоквантовых когерентных состояний. Эти состояния возникают под действием внутренних взаимодействий в условиях облучения ядерной спиновой подсистемы вещества, находящегося в конденсированном состоянии, определенной последовательностью радиочастотных импульсов [1, 5, 6].

Появившаяся возможность экспериментального изучения с помощью МК-спектроскопии ЯМР развития с течением времени многоспиновых корреля-

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

** E-mail: yaandyun2012@yandex.ru

ций оказалась востребована в статистической физике необратимых процессов [7] и при изучении физических процессов, необходимых для развития квантовой информатики (создания квантовых регистров) [8]. Дело в том, что система ядерных магнитных моментов (спинов) твердого тела, наблюдаемая методами ЯМР, служит хорошим примером замкнутой системы, а, как известно, в замкнутой системе квантовая информация сохраняется со временем [8]. При этом изначально локализованная в одночастичных (односпиновых) состояниях эта информация перераспределяется по множеству степеней свободы, что может быть отображено появлением временных корреляционных функций (ВКФ) весьма сложной структуры.

Распространение («растекание») квантовой информации по многочастичной системе называется скремблингом (scrambling) (см., например, [9–11]). Для теоретического описания указанных процессов (скремблинга), как правило, используются четырехоператорные ВКФ, относящиеся к классу ВКФ с английской аббревиатурой ОТОС (out-of-time-order correlator) (см., например, [12–15]):

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

Здесь $V(0)$ и $W(0)$ — два коммутирующих оператора, а зависимость от времени определяется обычным унитарным оператором с гамильтонианом системы в показателе. Угловые скобки $\langle \dots \rangle_{\beta}$ означают статистическое среднее. ОТОС ВКФ, связанные с информационной энтропией, содержат конкретную информацию о наиболее интимных процессах, происходящих в многочастичной системе: о многочастичном запутывании, локализации в системе многих тел, развитии квантового хаоса и так далее, вплоть до некоторых аспектов физики черных дыр [12, 13, 15] (например, излучении Хоукинга). Следует отметить, что при экспериментальных исследованиях МК ЯМР многоспиновых систем имеет ряд заметных преимуществ по сравнению с другими многочастичными системами, такими как ультрахолодные нейтральные атомы [12] или ионы, захваченные в ловушки [13]. Дело в том, что используемые (возникающие естественным путем при экспериментах) в МК-спектроскопии ВКФ принадлежат к классу ОТОС, т. е. это четырехчастичные ВКФ, содержащие (по определению) этап эволюции, обращенный во времени [16, 17]. Следует сказать, что среди набора различных четырехчастичных ВКФ типа ОТОС, возникающих в МК ЯМР, весьма существенную роль играет второй момент МК-спектра [18, 19], что обуславливается двумя обстоятельствами.

Его величина определяет нижнюю границу критерия Фишера [20–22] для квантовой информации, представляющего меру запутанности. Кроме того, второй момент МК-спектра — величина, непосредственно измеряемая в эксперименте и, следовательно, позволяющая экспериментально определять соответствующую ему ВКФ ОТОС [23].

Построение последовательной теории формы МК-спектра ЯМР твердых тел и скольконибудь строгий расчет соответствующих ВКФ представляет собой чрезвычайно сложную многочастичную и до сих пор очень мало исследованную задачу. В традиционной статистической модели [5, 6] при помощи простейшей алгебраической оценки числа переходов между уровнями больших кластеров для распределения когерентностей различного порядка M в МК-спектре было получено распределение Гаусса

$$G_M(T) = \frac{1}{\sqrt{\pi \bar{K}(T)}} \exp\left(-\frac{M^2}{\bar{K}(T)}\right). \quad (1)$$

Второй момент (дисперсия) распределения в этой модели $\bar{K}(T)/2$ определяется средним числом спинов $\bar{K}(T)$, между которыми за время приготовления T установилась динамическая корреляция. Это число, получившее название числа коррелированных спинов или эффективного (среднего) размера кластера, растет с увеличением времени приготовления T .

В работе [19] нами было показано, что для трехмерных ядерных спиновых систем с секулярным диполь-дипольным взаимодействием (или с эффективным двухспиновым/двухквантовым взаимодействием (см. ниже)) второй момент МК ЯМР, определяющий число коррелированных спинов, растет в идеальном случае (при отсутствии каких-либо возмущений) экспоненциально со временем T . Полученные в [19] результаты позволили, в частности, объяснить экспериментальные данные работ [24–28] по наблюдению возникновения кластеров коррелированных спинов, содержащих примерно 10^5 частиц.

В реальной ситуации рост кластеров коррелированных спинов ограничивается вследствие различных процессов, вызывающих деградацию кластеров. Для их исследования в работах [11, 27, 29, 30] в эффективный гамильтониан на подготовительном периоде добавлялось возмущение, величина которого задавалась самими экспериментаторами. Было обнаружено, что при увеличении возмущения рост числа \bar{K} с ростом времени T замедляется и может вообще останавливаться. На этой основе ав-

торы [11] предложили метод управления ростом числа \bar{K} и, тем самым, развили способ управления распространением квантовой информации с помощью контролируемого возмущения. Для описания указанных процессов, сопровождающих развитие кластеров, была предложена модель [31], в основу которой положены уравнения для амплитуд кластеров разного размера, заимствованные из работы [32]. В рамках модели предполагался диффузионный рост кластера (что, вообще говоря, не является корректным, см. [19]), а скорость его деградации определялась исключительно размером кластера.

Следует указать, что обычно в экспериментах среднее число коррелированных спинов \bar{K} извлекается из ширины наблюдаемого МК-спектра при предположении, что вследствие слабости внешних возмущений это можно сделать в соответствии с соотношениями, полученными для идеального случая. Описанная методика использовалась и для обработки экспериментальных результатов авторами [11, 27, 29]. Необходимо отметить, что сделанное предположение, тем не менее, нуждается в обосновании, поскольку возмущение может изменять саму форму МК-спектра. Так, например, в работе [24] было экспериментально установлено, что скорость деградации кластера зависит не только от его размера, но и от порядка когерентности. Проведенные нами ранее в работах [33–35] вычисления и оценки показали, что быстрое затухание спектральных компонент с большими порядками когерентностей может привести при увеличении времени T к стабилизации МК-спектра, несмотря на продолжающийся рост числа коррелированных спинов \bar{K} . Таким образом, этот опущенный в работах [11, 31] физический механизм деградации существенно влияет на наблюдаемый размер кластера и его надлежит исследовать в процессе совершенствования развиваемых методов управления распространением квантовой информации.

В настоящей работе с помощью разложения искоемых ВКФ по бесконечному набору ортогональных операторов и использования некоторых известных фактов для традиционных модельных систем [19, 35–37] получены ряды по растущему числу спинов в кластере для \bar{K} , для МК-спектра и различных его характеристик. Учтены оба физических механизма деградации кластера: как зависящий от числа спинов в кластере, так и зависящий от его порядка когерентности. Для различных значений параметров, входящих в окончательные выражения, выполнены численные расчеты.

Статья имеет следующую структуру: в разд. 2 приведены общие формулы и ряды для идеального случая, когда возмущения, приводящие к деградации кластера, отсутствуют. В разд. 3 получены выражения, в которых учтены процессы деградации кластеров. В разд. 4 приведены результаты численных расчетов и их обсуждение. Раздел 5 — краткое заключение. Наконец, в Приложении рассмотрены особенности расчета для кластеров с малым числом спинов.

2. ГАМИЛЬТониАН И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ

Секулярная часть межъядерных диполь-дипольных взаимодействий в немагнитных диаманитных 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 [38]

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

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

При 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 временных корреляционных функций (ВКФ) в высокотемпературном приближении. Равновесная высокотемпературная матрица плотности в сильном постоянном магнитном поле H_0 описывается выражением [38]

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

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

Гамильтониан (2) является базовым для «спиновой алхимии», преобразуясь под влиянием радиочастотных импульсов в другие гамильтонианы,

представляющие интерес для исследователя [1]. Например, в традиционном МК ЯМР [1–6] гамильтониан (2), как правило, превращается в двухспиновый/двухквантовый гамильтониан H_{DQ} вида

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

Под действием несекулярного (по отношению к равновесной намагниченности) гамильтониана (3) первоначальная намагниченность передается в различные ВКФ довольно сложной структуры, зависящие от произведения различного числа (K) спиновых операторов (многоспиновые корреляции). Иными словами, равновесная матрица плотности в сильном магнитном поле ρ_{eq} превращается в неравновесную матрицу плотности, которую удобно представить в виде суммы недиагональных элементов ρ_M с определенной разностью M магнитных квантовых чисел, получивших название многоквантовых когерентностей (M — порядок когерентности):

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

$$\rho_M(t) = \sum_{K=|M|}^{K=N} \sum_{\{i\}} \sum_q g_{KMq\{i\}}(t) |KMq\{i\}\rangle,$$

где $|KMq\{i\}\rangle$ — базисный оператор, в котором K односпиновых операторов формируют произведение, связывающие различающиеся на M единиц зеемановские состояния. Индекс q нумерует разные базисные состояния с одинаковыми значениями K и M . В момент времени $t = T$ появившиеся когерентности метаются с помощью фазового сдвига φ . Возникающий фазовый сдвиг пропорционален $M\varphi$, где M — целое число. Таким образом, K спиновые корреляции в зависимости от M различают еще и по числу квантов ($M \leq K$) [1, 3, 5, 6]. Затем к системе прикладывается новая импульсная последовательность, изменяющая знак упомянутого несекулярного гамильтониана (3) и, тем самым, проводится «обращение времени» [39, 40], вследствие которого система развивается «вспять». В момент времени $t = 2T$ наблюдается эхо Лашмидта, амплитуда которого $\Gamma(\varphi, T)$ зависит от φ и может быть записана в следующем виде:

$$\Gamma(\varphi, T) = \frac{\text{Tr}\{U_2^+(T) U_\varphi U_1(T) S_z U_1^+(T) U_\varphi^+ U_2(T) S_z\}}{\text{Tr}\{S_z^2\}}, \quad (4)$$

где $U_{1(2)}(t)$ — оператор эволюции с «работающим гамильтонианом (например, H_{DQ} из формулы (3))».

Индекс 1 означает прямое эволюционное развитие со временем, 2 — обратное, $U_\varphi = \exp(i\varphi S_z)$ — оператор поворота на угол φ вокруг оси z , S_z — z -компонента полного спина ядерной системы. Амплитуда эха $\Gamma(\varphi, T)$ измеряется с помощью $\pi/2$ -импульса, поворачивающего намагниченность в плоскость, перпендикулярную внешнему магнитному полю. Проводится многократное повторение эксперимента с разными значениями фазовых сдвигов φ облучающих импульсов для каждой длительности T подготовительного периода. Двумерный спектр МК ЯМР $G_M(T)$, являющийся функцией двух переменных: M и T , может быть получен с помощью преобразования Фурье от ВКФ $\Gamma(\varphi, T)$ по переменной φ .

Существенной характеристикой МК-спектра является его второй момент [11, 18, 19, 21, 23, 31], для которого посредством соотношения (4) находим:

$$\langle M^2 \rangle = \sum_M M^2 G_M(T) = -d^2 \Gamma(\varphi, T) d\varphi^2 \Big|_{\varphi=0} = \frac{\text{Tr}\{[S_z, U_1(T) S_z U_1^+(T)] [U_2(T) S_z U_2^+(T), S_z]\}}{\text{Tr}\{S_z^2\}}. \quad (5)$$

Как ВКФ (4), так и (5) принадлежат к классу ОТОС, рассмотренному во Введении.

Для решения сформулированной задачи по расчету формы МК-спектра и среднего размера кластера коррелированных спинов целесообразно, как показано в работе [35], воспользоваться разложением зависящих от времени спиновых операторов по полной системе ортонормированных операторов [41]:

$$S_z(t) = \sum_{j=0}^{\infty} A_j(t) |j\rangle \quad (6)$$

и исследовать изменения амплитуд этого разложения

$$A_j(t) = \frac{\langle j | S_z(t) \rangle}{\langle j | j \rangle} \quad (7)$$

вследствие возмущения. Подобные разложения неоднократно использовались в неравновесной статистической механике и ранее (см., например, [19, 42–46]) для описания разнообразных ВКФ. Угловые скобки отражают взятие скалярного произведения [41], т. е. фактически — вычисление статистического среднего. Последнее в условиях высокотемпературного приближения означает просто вычисление следа от соответствующего произведения операторов. При ортогонализации обычно

используется процедура Грама–Шмидта [19, 37, 41, 47]. Приведем несколько векторов:

$$\begin{aligned} |0\rangle &= S_z, \quad |1\rangle = i[H, |0\rangle], \\ |j+1\rangle &= i[H, |j\rangle] + \nu_{j-1}^2 |j-1\rangle \text{ при } j \geq 1, \quad (8) \\ \nu_j^2 &= \langle j+1 | j+1 \rangle / \langle j | j \rangle. \end{aligned}$$

Поскольку каждая коммутация с гамильтонианом двухспинового взаимодействия добавляет максимум один спиновый оператор в произведение спиновых операторов, из которых состоит вектор $|j\rangle$, будем рассматривать ортогональный оператор $|j\rangle$ в качестве оператора, представляющего кластер из $K = j + 1$ спинов. Такое представление (см., например, [35, 37, 45, 48]) обосновано при наличии большого числа соседей, окружающих каждый (любой) спин в решетке, адекватного для большинства обычных твердых тел (адамантан, флюорит и пр.). В этом приближении МК-спектр в отсутствие возмущений запишем в виде суммы МК-спектров g_{KM} (см. Приложение) от кластеров разного размера [35, 37]:

$$G_M(T) = \sum_{K=|M|}^{\infty} g_{KM} P(K, T), \quad (9)$$

где

$$P(K, T) = A_{K-1}^2(T) \langle K-1 | K-1 \rangle / \text{Tr}(S_z^2) \quad (10)$$

фактически представляет собой распределение по числу кластеров с $K = j + 1$ спинами, поскольку для него выполняется условие

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

В принятом представлении средний размер кластера, равный удвоенному второму моменту МК-спектра (9), описывается рядом

$$\bar{K}(T) = \sum_{K=1}^{\infty} KP(K, T). \quad (11)$$

Для плотных спиновых систем, таких как адамантан или флюорит, для которых характерен экспоненциальный рост \bar{K} , воспользуемся хорошо известным выражением для искомых амплитуд [19, 35, 36]:

$$\begin{aligned} A_0(t) &= \frac{1}{\text{ch}^2(t/\sqrt{2})}, \\ A_j(t) &= \frac{1}{\text{ch}^2(t/\sqrt{2})} \frac{\text{th}^j(t/\sqrt{2})}{j!}. \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь и ниже время выражено в единицах обратного второго момента $(1/\sqrt{m_2})$ функции $A_0(t)$. Для указанных амплитуд имеем

$$P(K, T) = \frac{(\text{th}^2(T/\sqrt{2}))^{K-1} K}{\text{ch}^4(T/\sqrt{2})}, \quad (13)$$

$$\bar{K}(T) = 1 + 2 \text{sh}^2(T/\sqrt{2}). \quad (14)$$

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

Как уже отмечалось выше, при отсутствии каких-либо внешних возмущений следует ожидать неограниченный рост \bar{K} с временной зависимостью весьма близкой к экспоненциальной [19]:

$$\bar{K}(t) = \exp(at). \quad (15)$$

Неидеальность радиочастотных импульсов, разбросы полей, примешивание к основному гамильтониану других возмущающих гамильтонианов [10, 11, 27, 29] приводят к неполному обращению времени и вызывают деградацию кластеров вследствие появления потери когерентности (релаксации). Отмеченные процессы тормозят рост величины \bar{K} . На этом основании в работе [11] было предложено управлять ростом числа коррелированных спинов \bar{K} с помощью контролируемого малого возмущения, добавляемого к H_{DQ} на этапе приготовления:

$$H_1 = (1 - p)H_{DQ} + pH_{dd}. \quad (16)$$

Здесь H_{dd} и H_{DQ} — гамильтонианы, заданные формулами (2) и (3), $|p| \ll 1$.

В [11] число \bar{K} извлекали из ширины экспериментального МК-спектра, полагая, что при наличии возмущения можно воспользоваться соотношениями, полученными в идеальном случае. Последнее, однако, требует (как мы отмечали во введении) обоснования, поскольку возмущение может изменять форму МК-спектра.

Так, в статье [24] было экспериментально установлено, что взаимодействие H_{dd} вызывает релаксацию компонент МК-спектра, скорость которой зависит как от \bar{K} , так и от M . В работе [49] мы показали, что эта релаксация обусловлена локальными дипольными полями и представляема произведением двух сомножителей от двух вкладов в локальное поле:

$$\exp(-\bar{K}B^2t_d^2/2) \exp(-A^2M^2t_d^2). \quad (17)$$

Здесь t_d — длительность интервала эволюции, расположенного между подготовительным интервалом

и интервалом смешивания. Параметр B^2 характеризует некоррелированный вклад в локальное поле на каждом из спинов кластера, не зависящий от локального поля на других спинах. Параметр же A^2 характеризует среднее по кластеру поле, коррелированно действующее на все спины кластера. Отметим, что величины констант A и B и их соотношение может изменяться в широких пределах, поскольку это зависит от вида возмущения и свойств спиновой системы. Первый из сомножителей действительно может привести к ограничению размеров растущих кластеров. Его проявление рассматривалось в работах [29, 31]. Влияние второго сомножителя проявилось, в частности, в наблюдавшемся в [26] сужении МК-спектра. Результат воздействия второй компоненты формулы (17) реализуется более сложным путем. Ниже рассмотрим ее влияние на спектр и размер кластера.

Поскольку возмущение в (16) предполагается малым ($p \ll 1$), будем учитывать его действие феноменологически, добавляя релаксационный множитель к распределению $P(K, T)$ в соотношении (9) и полагая, что возмущение не повлияет непосредственно на ВКФ $\{A_j(t)\}$ и вектора $\{|j\rangle\}$. Этот множитель в соответствии с результатами работ [33–35, 49] возьмем в виде произведения двух сомножителей:

$$\Gamma_{KM}(T) = \exp(-Kp^2B^2t_T^2/2) \exp(-p^2A^2M^2t_T^2) = F_K(t)F_M(t), \quad (18)$$

$$t_T^2 = \langle (T-t)^2 \rangle = \int_0^T (T-t)^2 R(t) dt. \quad (19)$$

Здесь символ $\langle \dots \rangle$ обозначает усреднение по моменту «возникновения» когерентности, t_T — среднее время возникновения когерентности на промежутке $[0, T]$, $R(t)$ — некоторая плотность вероятности, характеризующая процесс возникновения когерентностей:

$$R(t) = (dK(t)/dt)/K(T), \quad K(T) = K.$$

Релаксационный множитель формулы (18) отличен от формулы (17) вследствие разницы схем соответствующих экспериментов. В ситуации, описываемой соотношением (17), рост кластера среднего размера \bar{K} под действием H_{DQ} и его затухание под действием H_{dd} происходят последовательно. Тогда как в случае, задаваемом соотношением (18), на подготовительном периоде оба процесса происходят параллельно. При этом учитывается, что растут кластеры разного размера K и у каждого такого класте-

ра свой релаксационный множитель (18). При экспоненциальном росте числа коррелированных спинов в кластере с $K(T) = K$, найдем для него:

$$K(t) = \exp(a_K t), \quad a_K = \frac{1}{T} \ln K, \quad (20)$$

$$\langle (T-t)^2 \rangle = \frac{2}{a_K^2} - \frac{2T}{a_K K(T)} - \frac{T^2}{K(T)}. \quad (21)$$

Соотношения (18)–(21) получены при пренебрежении вкладом от начального значения числа спинов в кластере. Затухание с учетом начального значения $K(0) = 1$ рассмотрено в Приложении.

Таким образом, с учетом протекания процессов деградации кластеров форма МК-спектра может быть записана в виде следующего ряда [35]:

$$G_M(T) = \sum_{K=|M|}^{\infty} g_{KM} F_M(T) F_K(T) P(K, T) / N_1(T). \quad (22)$$

Здесь $N_1(t)$ — нормировочный множитель,

$$N_1(T) = \sum_M \sum_{K=|M|}^{\infty} g_{KM} F_M(T) F_K(T) P(K, T). \quad (23)$$

Для среднего размера кластера $\bar{K}(T)$ с учетом затухания вместо ряда (11) получаем ряд

$$\bar{K}(T) = \sum_{K=1}^{\infty} K F_K(T) F_{\langle M \rangle}(K, T) P(K, T) / N_2(T), \quad (24)$$

где

$$N_2(T) = \sum_{K=1}^{\infty} F_K(T) F_{\langle M \rangle}(K, T) P(K, T) \quad (25)$$

— нормировочный множитель, а

$$F_{\langle M \rangle}(K, T) = \sum_{M=-K}^{M=K} g_{KM} F_M(T) \quad (26)$$

— затухание кластера из K спинов, усредненное по M .

Выбирая для больших кластеров g_{KM} в виде функции Гаусса

$$g_{KM} = \frac{1}{\sqrt{\pi K}} \exp\left(-\frac{M^2}{K}\right) \quad (27)$$

и заменяя в (26) суммирование на интегрирование, найдем среднее по M затухание кластера из K спинов (мы пренебрегаем граничными эффектами):

$$F_{\langle M \rangle}(K, T) = \int_{-\infty}^{\infty} g_{KM} F_M(T) dM = [1 + Kp^2 A^2 \langle (T-t)^2 \rangle]^{-1/2}, \quad (28)$$

и второй момент МК-спектра для кластера из K спинов:

$$\langle M^2 \rangle_K = \int_{-\infty}^{\infty} M^2 g_{KM} F_M(T) dM = K [1 + Kp^2 A^2 \langle (T-t)^2 \rangle]^{-3/2} / 2. \quad (29)$$

После корректного учета затухания малых кластеров (см. Приложение) и соотношения (28) для среднего размера кластера $\bar{K}(T)$ приходим к выражению

$$\bar{K}(T) = \exp(-p^2 A^2 T^2) \frac{P(1, T)}{N_3(T)} + \sum_{K=2}^{\infty} K F_K(T) [1 + Kp^2 A^2 \langle (T-t)^2 \rangle]^{-1/2} \times \frac{P(K, T)}{N_3(T)}, \quad (30)$$

$$N_3(T) = \exp(-p^2 A^2 T^2) P(1, T) + \sum_{K=2}^{\infty} F_K(T) [1 + Kp^2 A^2 \langle (T-t)^2 \rangle]^{-1/2} \times P(K, T), \quad (31)$$

где $N_3(t)$ — нормировка.

В то же время для второго момента МК-спектра $G_M(T)$ (22) в принятом выше приближении и при учете соотношения (29) ряд получается другим:

$$\langle M^2 \rangle = \frac{1}{2} \exp(-p^2 A^2 T^2) \frac{P(1, T)}{N_3(T)} + \frac{1}{2} \sum_{K=2}^{\infty} K F_K(T) [1 + Kp^2 A^2 \langle (T-t)^2 \rangle]^{-3/2} \times \frac{P(K, T)}{N_3(T)}. \quad (32)$$

Следовательно, при наличии процессов деградации, зависящих от M , ряды для среднего числа спинов $\bar{K}(T)$ (30) и второго момента $\langle M^2 \rangle$ (32) не совпадают. Они различаются показателями степеней

у множителя $[1 + Kp^2 A^2 \langle (T-t)^2 \rangle]$ во вкладе в сумму кластера из K спинов. В первом случае этот показатель равен $-1/2$ (от средней деградации кластера), а во втором случае равен $-3/2$ (от второго момента кластера).

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

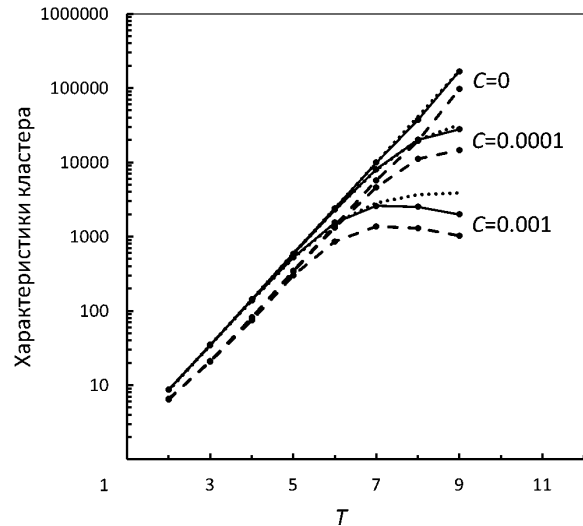


Рис. 1. Зависимости характеристик среднего кластера коррелированных спинов от «времени приготовления» T . Время приведено в единицах $1/\sqrt{m_2}$. $\bar{K} = 2\langle M^2 \rangle$ — сплошные линии, M_e^2 (формула (34)) — штриховые линии. Пунктирными линиями показаны зависимости \bar{K} , рассчитанные по формуле (35). На рисунке представлены результаты расчетов для параметра $\alpha = 0$ и трех значений параметра C

Полученные в предыдущем разделе соотношения представляют собой решение поставленной задачи об изменении формы МК-спектра и среднего размера кластера коррелированных спинов вследствие присутствующего возмущения. Поскольку в общем виде ряды просуммировать не удастся, нами были проведены численные расчеты. Рассчитывались МК-спектры (22), их вторые моменты $\langle M^2 \rangle$ (32) и средние размеры кластеров $\bar{K}(T)$ (30) для различных значений времени приготовления T и параметров, характеризующих затухание:

$$C = p^2 B^2 / m_2, \quad \alpha = A^2 / B^2. \quad (33)$$

Суммирование рядов по числу вовлекаемых спинов K заменялось интегрированием по K от $K = 2$ до $K = 10^5 - 10^6$. По рассчитанным

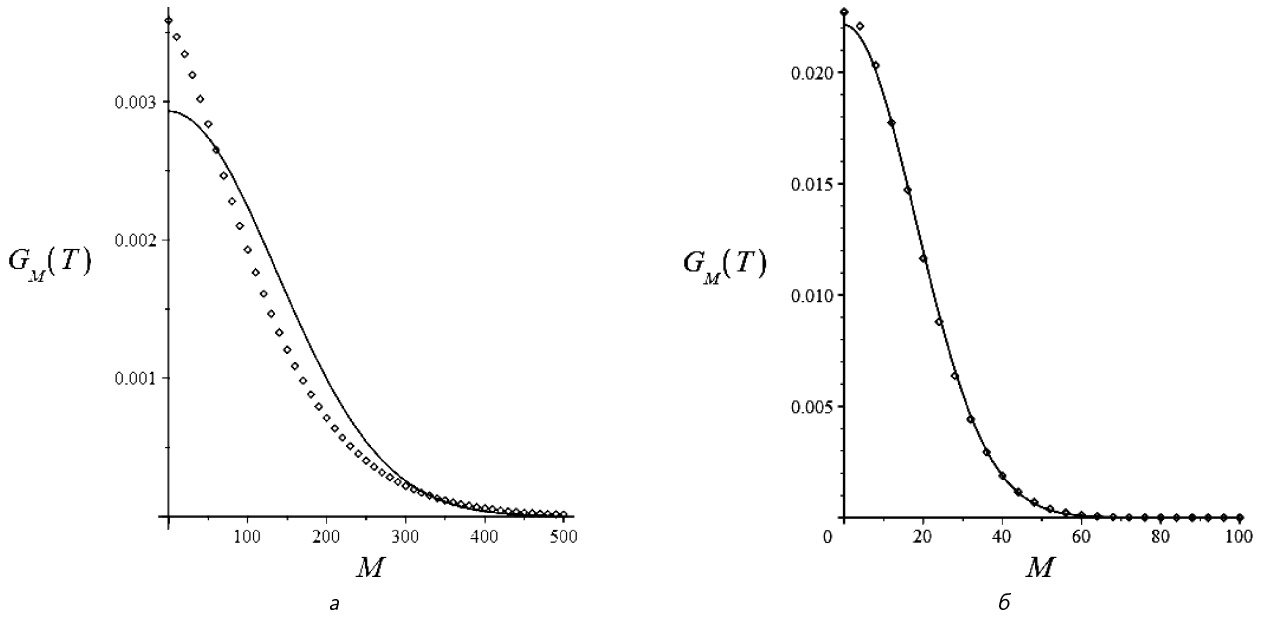


Рис. 2. а) Спектр МК ЯМР при времени приготовления $T = 8/\sqrt{m_2}$ и при значении параметра $C = 0$. Приведена только правая половина. Спектр симметричен относительно вертикальной оси. Точки — результаты расчета по формуле (22). Сплошная линия — функция Гаусса $G_M(T) = (2\pi\langle M^2 \rangle)^{-1/2} \exp(-M^2/(2\langle M^2 \rangle))$, построенная при значении $2\langle M^2 \rangle = 37093.7m_2$, рассчитанном по формуле (32). б) То же, что на рис. 2а, при $C = 0.0001$, $\alpha = 10$ и $2\langle M^2 \rangle = 650.16m_2$

МК-спектрам (22) были найдены значения когерентностей M_e , при которых МК-спектр уменьшается в e раз. Дело в том, что обычно при экспериментах предполагается гауссовский характер МК-спектра (1), для которого именно посредством этой величины определяют средний размер кластера:

$$\bar{K}_e = M_e^2. \tag{34}$$

Результаты расчетов приведены на рис. 1–3.

На рис. 1 приведены результаты расчета для ситуации, когда деградация кластера, зависящая от порядка когерентности M , отсутствует. Этому соответствует значение $\alpha = 0$. В указанном случае ряды (30) и (32) совпадают, а значит, и $\bar{K} = 2\langle M^2 \rangle$. Зависимости M_e^2 от времени приготовления T повторяют зависимости \bar{K} от T , но с некоторым смещением (в логарифмических координатах). Смещение произошло изза того, что форма МК-спектра (22), являющаяся суммой гауссовских функций, отличается от простой гауссовской функции, как это видно на рис. 2а. Отметим, что форма МК-спектра при полном отсутствии процессов деградации (идеальная ситуация, при которой $C = 0$) была исследована нами в работе [37]. Было показано, что спектр хорошо описывается простой экспонентой, наблюдавшейся ранее в экспериментах [29].

На рис. 1 видно, что при $C = 0$ наблюдается экспоненциальный рост \bar{K} в зависимости от T , описываемый формулой (14). Включение сторонних возмущений, вызывающих деградацию кластера, зависящую от вовлекаемого числа спинов K , приводит к замедлению роста числа \bar{K} при больших временах T и влечет остановку роста. В работе [35] при условии $\langle (T - t)^2 \rangle = 2/a^2$ мы получили для этого случая формулу (переписанную здесь при условии $a^2 = 2m_2$ и в используемых сейчас обозначениях):

$$\bar{K}(T) = 1 + 2 \frac{\text{sh}^2(T/\sqrt{2}) \exp(-C/2)}{1 + \text{sh}^2(T/\sqrt{2})(1 - \exp(-C/2))}. \tag{35}$$

Соответствующие зависимости показаны на рис. 1 пунктирными линиями при трех значениях параметра C , и они качественно правильно описывают замедление роста числа \bar{K} при больших временах T . Расчеты с более полным (детализированным) учетом всех слагаемых соотношения (21) для $\langle (T - t)^2 \rangle$, учитывающем его зависимость от K и T , приводят к большему ограничению величины \bar{K} при больших временах T .

При наличии деградации (затухания), зависящей от порядка когерентности M и изменяющей форму МК-спектра, вид характеристик кластеров в зависимости от времени T существенно изменяется, как это следует из рис. 3а, 3б, 3в. А именно: с ростом

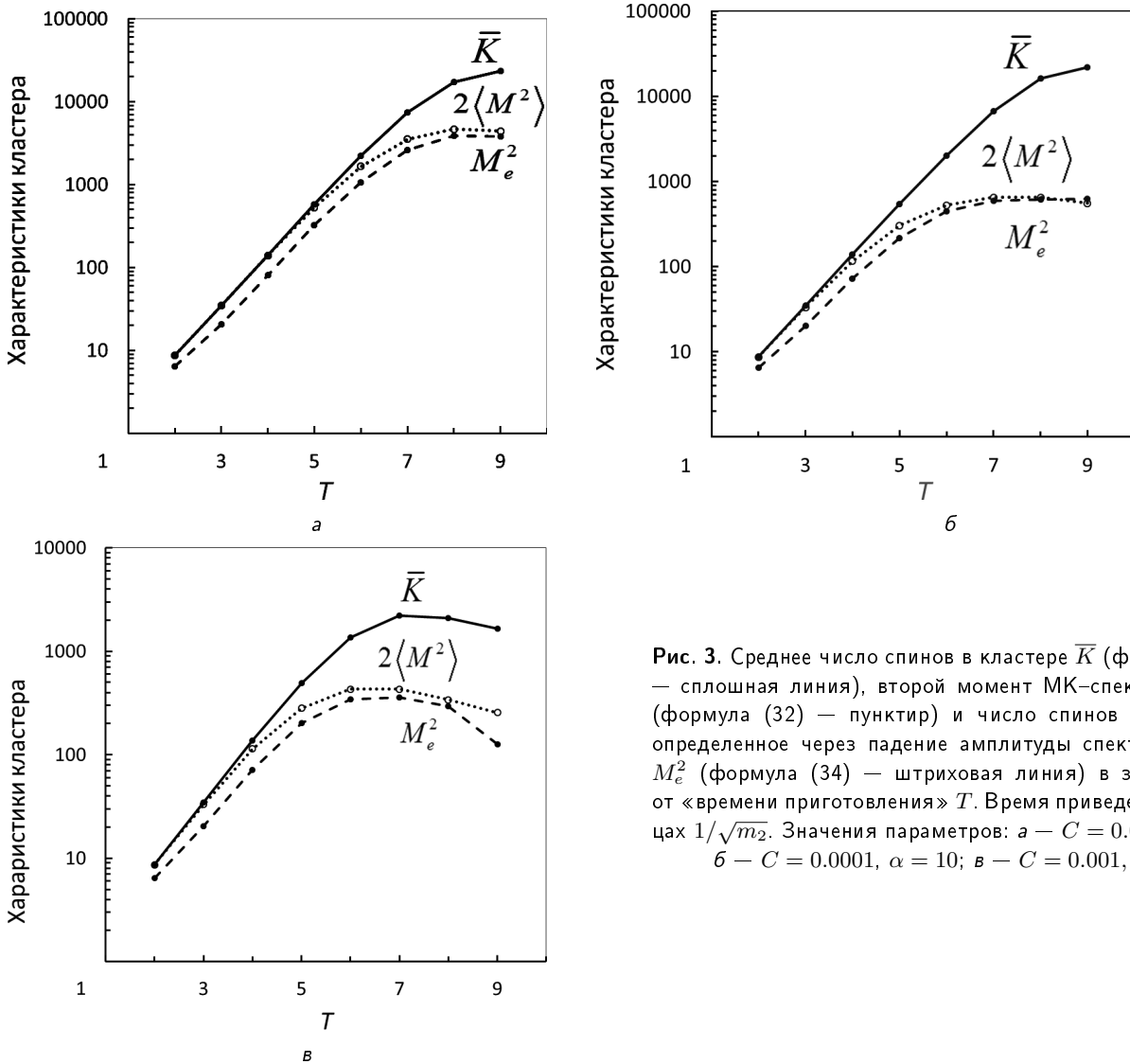


Рис. 3. Среднее число спинов в кластере \bar{K} (формула (30) — сплошная линия), второй момент МК-спектра $2\langle M^2 \rangle$, (формула (32) — пунктир) и число спинов в кластере, определенное через падение амплитуды спектра в e раз M_e^2 (формула (34) — штриховая линия) в зависимости от «времени приготовления» T . Время приведено в единицах $1/\sqrt{m_2}$. Значения параметров: а — $C = 0.0001, \alpha = 1$; б — $C = 0.0001, \alpha = 10$; в — $C = 0.001, \alpha = 1$

времени T расходятся кривые для среднего размера кластера, определенного двумя способами:

1. по формуле (30) как среднее по изменяющемуся со временем T распределению кластеров по их величине $K(\bar{K})$;

2. по формуле (34) через суммарный (средний) МК-спектр (22) кластеров разного размера $K(M_e^2)$.

Кроме того, удвоенный второй момент МК-спектра при малых временах T равен \bar{K} , тогда как при больших временах его значение приближается к M_e^2 . Подобное поведение второго момента связано с изменением формы МК-спектра. Как следует из рис. 2б, при $\alpha = 10, c = 10^{-4}$ форма МК-спектра приближается к гауссовой форме, ширина которой отличается от \bar{K} и близка к M_e^2 . Наконец, приведенные на рис. 3а, 3б, 3в зависимости демонстрируют существование интервала времени приготовления T ,

при которых МК-спектр стабилизируется, а его характеристики M_e^2 и $\langle M^2 \rangle$ перестают расти, тогда как рост среднего размера кластера \bar{K} продолжается.

Таким образом, выполненные расчеты демонстрируют информацию о декогеренции и скремблинге, получаемую из МК-спектров ЯМР в рамках развитой теории. Так, в отсутствие декогеренции в результате процессов скремблинга происходит неограниченный экспоненциальный рост, пропорциональный $\text{sh}^2(aT)$, ширины МК-спектра с увеличением времени приготовления T . Процессы декогеренции ограничивают этот рост при $T \rightarrow \infty$ некоторой предельной шириной МК-спектра, качественная зависимость которой от величин параметров может быть представлена приближенной формулой [35]: $1/(p^2 B^2 / 2a^2 + 2p^2 A^2 / a^2)$.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развиваемая модель позволила исследовать влияние деградации кластеров, вызванной контролируемым возмущением на подготовительном периоде, на средний размер кластера коррелированных спинов, форму МК-спектра и его второй момент. Каждая из рассчитываемых величин была представлена в виде суммы взвешенных вкладов от кластеров разного размера. Веса представляют собой произведения вероятности появления кластера с когерентностью M и числом спинов K на функцию, описывающую деградацию. Учтены оба определенных нами ранее физических механизма деградации кластера: скорость первого определяется числом спинов в кластере, а второго — порядком когерентности. Первый из механизмов приводит к непосредственному замедлению роста числа \bar{K} с ростом времени T и даже остановки роста числа коррелированных спинов \bar{K} (локализации), как это обсуждалось в работах [11, 29–31] при обосновании способа управления распространением квантовой информации посредством контролируемого возмущения. Второй механизм изменяет форму МК-спектра и может приводить к стабилизации последнего. Результаты проведенных расчетов подтвердили предсказываемый нами ранее [33–35] эффект, состоящий в том, что при стабилизации МК-спектра рост \bar{K} может продолжиться. Таким образом, при применении МК-спектроскопии к изучению распространения квантовой информации недостаточно измерить ширину МК-спектра. Необходимо выяснить соотношение скоростей двух механизмов деградации кластеров, вызванных возмущением в исследуемом объекте.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (регистрационный номер 1021051201992–1).

ПРИЛОЖЕНИЕ

В настоящем приложении более детально рассмотрим вклад от кластеров небольших размеров.

1) Затухание с учетом начального значения $K(0) = 1$.

$$F_K(T) = \exp\left\{-\frac{p^2 B^2}{2} \left[K(0)T^2 + \int_0^T \frac{dK(t)}{dt} (T-t)^2 dt \right]\right\} = \exp(K(0)p^2 B^2 T^2/2 - K(T)p^2 B^2 t_T^2/2). \quad (A.1)$$

Поскольку начальный вклад $\exp(K(0)p^2 B^2 T^2/2)$ входит общим множителем для каждого слагаемого из рядов (22) и (24) (и соответствующих рядов для нормировочных множителей (23) и (25)), после нормировки он сокращается. Для первых членов рядов (22) и (24) с $K = 1 = K(0)$ не происходит роста кластера в процессе эволюции. Для них $dK(t)dt = 0$ и деградация (затухание) отсутствует, т. е. $F_{K=1}(T) = 1$.

2) В статистической модели МК-спектра для величины g_{KM} была получена простая формула [6]:

$$g_{KM} = \begin{cases} \frac{1}{N_g} \binom{2K}{K-M}, & M \neq 0, \\ \frac{1}{2N_g} [\binom{2K}{K} - 2^K], & M = 0, \end{cases} \quad (A.2)$$

где

$$N_g = 4^K - \frac{1}{2} \left[\binom{2K}{K} + 2^K \right]$$

— нормировочный множитель. Здесь $\binom{n}{k}$ означает комбинаторный множитель: число сочетаний C_n^k . При $K = 1$ соотношение (A.2) приводит к дублету. При $K = 2$ величина g_{KM} состоит из пяти линий. Для больших кластеров биномиальную форму МК-спектра, задаваемую соотношением (A.2), заменяют функцией Гаусса

$$g_{KM} = \frac{1}{\sqrt{\pi K}} \exp\left(-\frac{M^2}{K}\right). \quad (A.3)$$

3) Рассмотрим ряд (22) для формы МК-спектра при разных значениях M . При $M = 0$ согласно (A.2) $g_{10} = 0$ и ряд начинается со слагаемого, для которого $K = 2$:

$$G_{M=0}(T) = \sum_{K=2}^{\infty} g_{K0} F_K(T) P(K, T) / N_1(T).$$

Здесь учтено, что $F_{M=0}(T) = 1$.

При $M = \pm 1$ ряд начинается с значения $K = 1$:

$$G_{M=1}(T) = \frac{1}{2} F_{M=1}(T) F_{K=1}(T) P(1, T) / N_1(T) + \sum_{K=2}^{\infty} g_{K1} F_{M=1}(T) F_K(T) P(K, T) / N_1(T).$$

Здесь $F_{K=1}(T) = \exp(-p^2 B^2 T^2/2)$ — начальный вклад, $F_{M=1}(T) = \exp(-p^2 A^2 T^2)$. В соответствии

с предположением нашей статьи [49] это вклады от ближайших и дальних спинов на единственном спине кластера.

При $M \geq 2$ ряд начинается с $K = M \geq 2$.

С учетом сказанного выше в рядах (22), (30) и (32) мы выделяем первое слагаемое, а при $K \geq 2$ выбираем g_{KM} в виде функции Гаусса. В функции $F_K(T)$ из формулы (A.1) начальный вклад исключается, поскольку он входит общим множителем для каждого члена ряда и сокращается при нормировке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Эрнст, Дж. Боденхаузен, А. Вокаун, *ЯМР в одном и двух измерениях*, Мир, Москва (1990).
2. P.K. Wang, J.P. Ansermet, S. L. Rudaz, Z. Wang, S. Shore, Ch. P. Slichter, and J. M. Sinfelt, *Science* **234**, 35 (1986).
3. J. Baum and A. Pines, *J. A. Chem. Soc.* **108**, 7447 (1986).
4. S. I. Doronin, A. V. Fedorova, E. B. Fel'dman, and A. I. Zenchuk, *J. Chem. Phys.* **131**, 104109 (2009).
5. J. Baum, M. Munovitz, A. N. Garroway, and A. Pines, *J. Chem. Phys.* **83**, 2015 (1985).
6. M. Munovitz, A. Pines, *Adv. Chem. Phys.* **6**, 1 (1987).
7. Р. Балеску, *Равновесная и неравновесная статистическая механика*, Т. 2, Мир, Москва (1978).
8. Д. Прескилл, *Квантовая информация и квантовые вычисления*, Т. 1. НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», М. Ижевск (2008).
9. В. Е. Зобов, А. А. Лундин, *ЖЭТФ* **158**, 300 (2020).
10. C. M. Sanchez, A. K. Chattah, and H. M. Pastawski, *Phys. Rev. A* **105**, 052232 (2022).
11. F. D. Domínguez, M. C. Rodríguez, R. Kaiser, D. Suter, and G. A. Álvarez, *Phys. Rev. A* **104**, 012402 (2021).
12. S. H. Shenker and D. Stanford, *J. High Energy Phys.* **3**, 067 (2014).
13. D. E. Parker, X. Cao, A. Avdoshkin, T. Scaffidi, and E. Altman, *Phys. Rev. X* **9**, 041017 (2019).
14. Q. Wang and F. PerezBernal, *Phys. Rev. A* **100**, 062113 (2019).
15. Y. Gu, A. Kitaev, and P. Zhang, *J. High Energy Phys.* **2022**, 133 (2022).
16. C. Gross and I. Bloch, *Science* **357**, 995 (2017).
17. R. Blatt and C. F. Roos, *Nature Phys.* **8**, 277 (2012).
18. A. K. Khitrin, *Chem. Phys. Lett.* **274**, 217 (1997).
19. В. Е. Зобов, А. А. Лундин, *ЖЭТФ* **130**, 1047 (2006).
20. M. Gattner, Ph. Hauke, and A. M. Rey, *Phys. Rev. Lett.* **120**, 040402 (2018).
21. S. I. Doronin, E. B. Fel'dman, and I. D. Lazarev, *Phys. Rev. A* **100**, 022330 (2019).
22. S. I. Doronin, E. B. Fel'dman, and I. D. Lazarev, *Phys. Lett. A* **406**, 127458 (2021).
23. K. X. Wei, P. Peng, O. Shtanko, I. Marvian, S. Lloyd, C. Ramanathan, and P. Cappelaro, *Phys. Rev. Lett.* **123**, 090605 (2019).
24. H. G. Krojanski and D. Suter, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 090501 (2004).
25. H. G. Krojanski and D. Suter, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 150503 (2006).
26. H. G. Krojanski and D. Suter, *Phys. Rev. A* **74**, 062319 (2006).
27. G. A. Alvarez and D. Suter, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 230403 (2010).
28. G. Cho, P. Cappelaro, D. G. Cory, and C. Ramanathan, *Phys. Rev. B* **74**, 224434 (2006).
29. G. A. Alvarez and D. Suter, *Phys. Rev. A* **84**, 012320 (2011).
30. G. A. Alvarez, D. Suter, and R. Kaiser, *Science* **349**, 846 (2015).
31. F. D. Domínguez and G. A. Álvarez, *Phys. Rev. A* **104**, 062406 (2021).
32. D. Levy and K. Gleason, *J. Phys. Chem.* **96**, 8125 (1992).
33. В. Е. Зобов, А. А. Лундин, *ЖЭТФ* **140**, 1150 (2011).
34. A. A. Lundin and V. E. Zobov, *Appl. Magn. Res.* **47**, 701 (2016).
35. V. E. Zobov and A. A. Lundin, *Appl. Magn. Res.* **52**, 879 (2021).
36. M. H. Lee, I. M. Kim, W. P. Cummings, and R. Dekeyser, *J. Phys.: Condens. Matt.* **7**, 3187 (1995).
37. А. А. Лундин, В. Е. Зобов, *ЖЭТФ* **147**, 885 (2015).
38. А. Абрагам, *Ядерный магнетизм*, ИИЛ, Москва, (1963), гл. 4, 10.

39. R. H. Schneder and H. Schmiedel, *Phys. Lett. A* **30**, 298 (1969).
40. W. K. Rhim, A. Pines, and J. S. Waugh, *Phys. Rev. B* **3**, 684 (1971).
41. F. Lado, J. D. Memory, and G. W. Parker, *Phys. Rev. B* **4**, 1406 (1971).
42. M. H. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1579 (1984).
43. M. H. Lee and J. Hong, *Phys. Rev. B* **32**, 7734 (1985).
44. J. M. Liu and G. Müller, *Phys. Rev. A* **42**, 5854 (1990).
45. В. Л. Боднева, А. А. Лундин, А. А. Милютин, *ТМФ* **106**, 370 (1996).
46. M. Böhm, H. Leschke, M. Henneke, et al., *Phys. Rev. B* **49**, 5854 (1994).
47. В. А. Ильин, Г. Д. Ким, *Линейная алгебра и аналитическая геометрия*, Издательство МГУ, Москва (2008), гл. XIII.
48. А. А. Лундин, В. Е. Зобов, *Химическая физика* **40**, 41 (2021).
49. В. Е. Зобов, А. А. Лундин, *ЖЭТФ* **139**, 519 (2011).