

РАЗВИТИЕ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ФОРМЫ СПЕКТРОВ МНОГОКВАНТОВОГО ЯМР В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

© 2024 г. В. Е. Зобов¹, А. А. Лундин^{2*}

¹Институт физики им. Л.В. Киренского Федерального исследовательского центра “Красноярский научный центр”
Сибирского отделения Российской академии наук, Красноярск, Россия

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 10.10.2023;
после доработки 10.11.2023;
принята в печать 20.11.2023

Развиваемая в работе статистическая модель, позволяет с помощью разложения искоемых временных корреляционных функций по бесконечному набору ортогональных операторов и использования некоторых известных фактов из физики традиционных модельных систем рассчитать форму (профиль) спектров многоквантового ЯМР (зависимость амплитуд соответствующих многоквантовых когерентностей от их порядков). Полученное выражение содержит ряды по растущему числу спинов в кластерах коррелированных спинов в зависимости от времени. Учтено влияние возможной деградации указанных кластеров на форму спектров. Для различных значений параметров, входящих в окончательные выражения, выполнены аналитические и численные расчеты. Представленная теория адекватно описывает результаты численных расчетов многоквантовых спектров и экспериментов: трансформацию Гауссова профиля в экспоненциальный при увеличении порядка когерентности M , т.е. при переходе от центра спектра к крылу, зависимость скорости релаксации многоквантового спектра от M , а также его сужение и стабилизацию МК спектра под действием возмущения.

Ключевые слова: спин, радиоспектроскопия, многоквантовый ЯМР, парамагнетик, квантовые технологии, спиновая динамика, многоспиновые корреляции.

DOI: 10.31857/S0207401X24100016

1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из основополагающих задач в различных областях практически любой спектроскопической деятельности является исследование и описание формы наблюдаемых спектров. Причины, побуждающие к этому, имеют весьма существенную как прикладную, так и теоретическую значимость (см. ниже). Разумеется, не является в этом отношении исключением и спектроскопия магнитного резонанса (радиоспектроскопия). Так, первые попытки понять причины, определяющие зависимость формы линии поглощения ЯМР от агрегатного состояния вещества, были сделаны еще непосредственно первооткрывателями [1]. И, если причины возникновения узких лорентцевых спектров, наблюдавшихся в жидкостях, были быстро поняты и связаны с гораздо более интенсивным движением частиц по сравнению с харак-

терным временем межъядерных спин-спиновых взаимодействий T_2 ($T_2 \gg \tau$), где τ — характерное для жидкости время корреляции частиц, то теория формы спектров поглощения ЯМР в твердом теле не смотря на значительный прогресс, до сих пор не является завершённой вследствие сложного многочастичного характера задачи (см., например, [2–4] и приведенную там библиографию). Тем не менее, форма спектров поглощения ЯМР или их Фурье-образов — сигналов свободной прецессии (ССП) с первых дней после открытия ЯМР и по настоящее время являются, важным источником информации о структуре вещества, подвижности в нем, электронно-ядерных взаимодействиях и электронном строении, фазовых переходах и т.п. Это обеспечило широчайшие практические приложения обычного ЯМР — от исследований в области физики и химии конденсированного состояния до биологии и медицины [5–7].

Многоквантовая (МК) спектроскопия ЯМР, появилась вследствие интенсивного развития метода многоимпульсного ЯМР [6], в конце 70-х — начале 80-х годов прошлого века и активно применялась для практического исследования структуры макромолекул (например, белков), кластеров и локальных структур, размещенных на поверхностях [8], жидких кристаллов [9], полостей наноразмеров [10] и т.п. В основе МК — спектроскопии лежит наблюдение за поведением многоспиновых-многоквантовых когерентных состояний.

Многоквантовыми когерентностями называют коррелированные (когерентные) состояния квантовой системы, между которыми возможны переходы с изменением магнитного квантового числа больше чем на единицу. Обычно в МК — спектроскопии ЯМР это изменение отсчитывается от основного, заполненного состояния системы с полным спином, равным 0, при высоких температурах. Величина изменения магнитного (спинового) квантового числа называется порядком когерентности. В твердых телах отдельные спины становятся коррелированными друг с другом посредством диполь-дипольного взаимодействия (см. ниже). Возникают многоквантовые когерентные состояния под действием внутренних взаимодействий в условиях облучения ядерной спиновой подсистемы вещества, находящегося в конденсированном состоянии, определенной последовательностью радиочастотных импульсов [6, 11, 12]. Под МК-спектром обычно понимается распределение интенсивностей спектральных компонент в зависимости от порядка когерентности (зависимость профиля интенсивностей многоквантовых когерентностей от их порядков).

Исследования процессов возникновения и распространения корреляций играют существенную роль в статистической физике необратимых процессов (см., например, [13]), а появившаяся возможность экспериментального изучения с помощью МК-спектроскопии ЯМР эволюции во времени многоспиновых корреляций актуальна для фундаментальных исследований. Эта же возможность оказалась востребована и при изучении физических процессов, необходимых для развития квантовой информатики (создания квантовых регистров) [14]. Дело в том, что система ядерных магнитных моментов (спинов) твердого тела, наблюдаемая методами ЯМР, служит хорошим при-

мером замкнутой системы, а, как известно, в замкнутой системе квантовая информация сохраняется со временем [14]. 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.

Вышеуказанное обстоятельство радикально осложняет проблему описания спектров МК-ЯМР даже в сравнении с обычными спектрами поглощения. Дело в том, что распространение (“растекание”) информации по многочастичной системе, сопровождающее формирование МК-спектра и называемое скремблингом (scrambling) [15–17]) требует для теоретического описания указанных процессов (скремблинга) использования четырехоператорных ВКФ (в отличие от двухоператорных при обычном ЯМР), относящихся к классу ОТОС (out-of-time-order correlator) (см., например, [18–20]):

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

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 т. д., [18, 20, 21].

Хотя впервые подобные ВКФ появились еще в работе А.И. Ларкина и Ю.Н. Овчинникова [16], связанной с квазиклассическим подходом к теории сверхпроводимости, стоит отметить, что при экспериментальных исследованиях ВКФ такого типа МК ЯМР многоспиновых систем имеет ряд заметных преимуществ по сравнению с другими используемыми многочастичными системами, такими, как, например, ультрахолодные нейтральные атомы [22] или ионы, захваченные в ловушки [23]. 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 [22, 23]. Следует сказать, что среди набора различных четырехчастичных ВКФ типа ОТОС, возникающих в МК ЯМР, весьма существенную роль играет второй момент МК-спектра [24–26], что обуславливается двумя обстоятельствами. Его величина определяет нижнюю границу критерия Фишера [27–29] 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 типа ОТОС [30].

Построение последовательной теории формы МК-спектра ЯМР твердых тел и строгий расчет соответствующих ВКФ представляет собой чрезвычайно сложную многочастичную и до сих пор очень малоисследованную задачу. Однако целесообразно отметить, что на определенном этапе развития теории формы спектра поглощения обычного магнитного резонанса существенную роль сыграла статистическая теория, использовавшая теорию случайных процессов и содержащая феноменологические элементы для качественного описания поведения сложной многочастичной системы (см., например [31, 32]).

В МК-спектроскопии вначале руководствовались простейшей комбинаторной моделью [11, 12] и фактически эмпирически полагали гауссову форму для распределения когерентностей различного порядка. В дальнейшем, однако, была предложена практически столь же эмпирическая модель [33], позволяющая интерпретировать наблюдаемый при экспериментах экспоненциальный профиль МК-когерентностей.

В настоящей работе ставится задача развития статистической модели, позволяющей с помощью разложения искомым ВКФ по бесконечному набору ортогональных операторов и использования некоторых известных фактов из физики традиционных модельных систем, рассчитать форму МК-спектров. Полученные выражения содержат ряды по растущему числу спинов в кластерах коррелированных спинов в зависимости от времени. Учтено влияние возможной деградации указанных кластеров на форму спектров. Для различных значений параметров, входящих в окончательные выражения, выполнены аналитические и численные расчеты. Результаты расчетов согласуются с экспериментальными данными.

2. ДИНАМИКА МНОГОКВАНТОВЫХ КОГЕРЕНТНОСТЕЙ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ И ОТОБРАЖАЮЩИЕ ЕЕ ВРЕМЕННЫЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ

Секулярная часть межъядерных диполь-дипольных взаимодействий в неметаллических диамагнитных твердых телах, единственно ответственная за динамику спиновой системы, состоящей из легких ядер (например таких, как ядра ^1H или ^{19}F) в условиях ЯМР имеет вид [5]

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

где $b_{ij} = \gamma^2 \hbar (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}) / 2r_{ij}^3$, $\vec{r}_{ij}$ — вектор, соединяющий спины i и j , θ_{ij} — угол, образуемый вектором $\vec{r}_{ij}$ 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 далее энергия выражается в частотных единицах. В случае кристаллических решеток, включающих более тяжелые элементы, существенную роль, в частности, могут играть косвенные межъядерные спин-спиновые взаимодействия, происходящие через электронные оболочки ядер [5].

В традиционных экспериментах, использующих магнитный резонанс, спиновая температура обычно значительно превосходит энергию зеemanовского и других взаимодействий в спиновой системе. В связи с этим мы, как обычно, ограничимся исследованием временных корреляционных функций в высокотемпературном приближении. Равновесная высокотемпературная матрица плотности в сильном постоянном магнитном поле H_0 описывается выражением [5]

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

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

Гамильтониан (1) является базовым для “спиновой алхимии”, который под влиянием радиочастотных импульсов преобразуется в другие гамильтонианы, представляющие интерес для исследователя [6]. Например, в традиционном МК ЯМР [6, 8–12] гамильтониан (1), как правило, превращают в двухспиновый-двухквантовый гамильтониан H_{DQ} вида:

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

Под действием несекулярного (по отношению к равновесной намагниченности) гамильтониана (2) 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 произведения, 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 $M\phi$, где M – целое число. Таким образом, K -спиновые корреляции в зависимости от M различают еще и по числу квантов ($M \leq K$) [6, 9, 11, 12]. Затем к системе прикладывается новая последовательность радиочастотных импульсов, изменяющая знак упомянутого несекулярного гамильтониана (2) и тем самым производится «обращение времени» [34, 35], вследствие которого система развивается «вспять». В момент времени $t = 2T$ наблюдают эхо Лошмидта. Исторически сложилось так, что под эхом Лошмидта понимается спиновое эхо, возникающее по прошествии нескольких интервалов времени T_2 вследствие изменения знака “управляющего” развитием спиновой системы гамильтониана. В пионерской работе [35] появление этого эха связывалось с “парадоксом Лошмидта”. Амплитуда намагниченности возникающего эха, $\Gamma(\phi, T)$, зависит от угла ϕ и может быть записана в следующем виде:

$$\Gamma(\phi, T) =$$

$$= \text{Sp}\{U_2^+(T) U_\phi U_1(T) S_z U_1^+(T) U_\phi^+ U_2(T) S_z\} / \text{Sp}\{S_z^2\}, \quad (3)$$

где $S_z = \sum_{i=1}^N S_{zi}$, $U_{1(2)}(t)$ – оператор эволюции с “ра-

ботающим гамильтонианом”, в идеальном случае – это $H_1 = H_{DQ}$ из формулы (2), тогда как при наличии возмущения (далее см. в тексте формулу (26)) $H_1 = (1 - p)H_{DQ} + pH_{dd}$, в обоих случаях $H_2 = H_{DQ}$. $U_\phi = \exp(i\phi S_z)$ – оператор поворота на угол ϕ вокруг оси z . Амплитуда эха $\Gamma(\phi, T)$ измеряется с помощью $\pi/2$ -импульса, поворачивающего намагниченность в плоскость, перпендикулярную внешнему магнитному полю. Производится многократное повторение эксперимента с различными 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 $\Gamma(\phi, T)$ по переменной ϕ .

Временные корреляционные функции (3) принадлежат к классу ОТОС, упомянутому во Введении, однако при обработке результатов экспериментов исследователи тем не менее руководствуются простейшей “комбинаторной” моделью [12] и полагают, что распределения когерентностей различного порядка имеют гауссову форму:

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

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 [12, 24, 25]. Это число, получившее название числа коррелированных спинов или эффективного (среднего) размера кластера, растет с увеличением времени приготовления T . Заметим, что наблюдаемые экспериментально зависимости зачастую не описываются приведенной выше формулой. В то же время зависимость интенсивностей амплитуд многоквантовых когерентностей от порядка является важнейшей характеристикой их динамики. Отсутствие адекватной теории этой динамики, понимания основных 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).

Для решения предлагаемой задачи по расчету формы МК-спектра и обсуждения в связи с этим его зависимости от роста (и характера этого роста) кластера коррелированных спинов целесообразно, как показано в работе [36], воспользоваться разложением зависящих от времени спиновых операторов по полной системе ортонормированных операторов [37]:

$$S_z(t) = \sum_{j=0}^{\infty} A_j(t) |j\rangle. \quad (4)$$

Легко видеть, что соотношение (4) 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 приведенной выше формулой для $\rho_M(t)$):

$$S_z(t) = \sum_{K=1}^{\infty} \rho_K(t) \quad (4a)$$

и исследовать изменения амплитуд этого разложения

$$A_j(t) = \frac{\langle j | S_z(t) \rangle}{\langle j | j \rangle} \quad (5)$$

вследствие возмущения. Подобные разложения неоднократно использовались в неравновесной статистической механике и ранее (см., например, [25, 37–43]) для описания разнообразных ВКФ. Угловые скобки отражают взятие скалярного произведения [37], 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 [25, 37, 44]. Приведем выражения для нескольких векторов:

$$\begin{aligned} |0\rangle &= S_z, \\ |1\rangle &= i[H, |0\rangle], \quad |j+1\rangle = i[H, |j\rangle] + v_{j-1}^2 |j-1\rangle \\ &\text{при } j \geq 1, \\ v_j^2 &= \langle j+1 | j+1 \rangle / \langle j | j \rangle. \end{aligned} \quad (6)$$

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, состоящий только из $K = j + 1$ спинов. Такое представление [4, 36, 40, 45, 46] обосновано при наличии большого числа соседей, окружающих каждый (любой) спин в решетке, адекватного для большинства обычных твердых тел (например, алмаantan, флюорит и пр.). Разумеется, оператор $|j\rangle$ содержит и вклады с меньшим числом спинов (решеточных индексов). Поэтому, если номер $j \geq K$, то 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 растут со временем пропорционально t^j . При больших временах ($t > T_2$, а $T_2 = 1/M_2^{1/2}$ они пропорциональны $1/Z^{1/2}$, где Z — число примерно эквивалентных ближайших соседей (M_2 — второй момент спектра поглощения ЯМР). Функции $A_j(t)$ быстро затухают, поэтому с ростом номера их амплитуда падает как $A_j(t) \sim Z^{-j/2}$. Таким образом [4, 36, 40, 45, 46], по крайней мере для систем, содержащих большое число соседей, можно полагать, что

$$\rho_K(t) \cong A_{K-1}(t) |K-1\rangle. \quad (7)$$

Подставим сумму (4a) в ВКФ (3). Теперь получим,

$$\Gamma_\varphi(t) = \text{Sp}\{U_\varphi \sum_K \rho_K(t) U_\varphi^\dagger \sum_j \rho_j(t)\} / \text{Sp}\{S_x^2\}. \quad (8)$$

Поскольку при большом числе эквивалентных ближайших соседей справедливо соотношение (7), (см. [25]), в выражении (8) останутся только слагаемые с $K=j$, так как оператор поворота U_φ не меняет числа спиновых операторов в векторе. Тогда получим

$$\Gamma_\varphi(t) = \sum_K \Gamma_{\varphi,K}(t), \quad (9)$$

где

$$\Gamma_{\varphi,K}(t) = \text{Sp}\{U_\varphi \rho_K(t) U_\varphi^\dagger \rho_K(t)\} / \text{Sp}(S_x^2). \quad (9a)$$

При $\varphi = 0$ найдем

$$P(K, t) = \Gamma_{0,K}(t) = A_{K-1}^2(t) \langle K-1 | K-1 \rangle / \text{Sp}(S_z^2), \quad (10)$$

причем выполняется следующее условие:

$$\Gamma_{\varphi=0}(t) = \sum_{K=1}^{\infty} \Gamma_{\varphi=0,K}(t) = \sum_{K=1}^{\infty} P(K, t) = 1. \quad (10a)$$

Новое обозначение в формуле (10) введено для того, чтобы подчеркнуть, что функция $P(K, t)$ фактически представляет собой распределение по числу кластеров с K спинами. В формуле (9a) представим функцию $\rho_K(t)$ в виде суммы элементов с определенным порядком когерентности

$$\rho_K(t) = \sum_M \rho_{KM}(t), \quad \rho_{KM}(t) = A_{K-1}(t) |K-1\rangle_M.$$

найдем, что

$$\begin{aligned} \Gamma_{\varphi,K}(t) &= \\ &= \sum_M \text{Sp}\{\exp(i\varphi M) \rho_{KM}(t) \rho_{K(-M)}(t)\} / \text{Sp}(S_x^2) = \\ &= \Gamma_{0,K}(t) \sum_M \exp(i\varphi M) g_{KM}, \end{aligned} \quad (11)$$

где

$$g_{KM} = \langle K-1 | K-1 \rangle_M / \langle K-1 | K-1 \rangle. \quad (12)$$

При этом в выражении (11) мы учли, что вклад в след от слагаемых, когерентность второго оператора которых отлична от « $-M$ », равен нулю.

Таким образом, соотношение (11) задает требуемый ряд Фурье, коэффициентами которого являются искомые амплитуды многоквантовых когерентностей. Следовательно, в описанном приближении МК-спектр при отсутствии возмущений, создаваемых, например, несовершенством аппаратуры, может быть записан в виде суммы МК-спектров, g_{KM} , от кластеров разного размера в соответствии с их весовым вкладом [36, 46]:

$$G_M(T) = \sum_{K=|M|}^{\infty} g_{KM} P(K, T). \quad (13)$$

Здесь функция $P(K, T)$, задаваемая формулой (10), фактически представляет собой распределение по числу кластеров с $K=j+1$ спинами, и для неё выполняется условие $\sum_{K=1}^{\infty} P(K, T) = 1$ (см. соотношение (10a)). Для отдельного кластера, следуя комбинаторному алгоритму работы [12], придем

$$g_{KM} = \frac{1}{\sqrt{\pi K}} \exp\left(-\frac{M^2}{K}\right). \quad (14)$$

Соответственно, теперь можно определить среднее количество спинов в кластере (средний

размер кластера), который возникает за период времени T , посредством второго момента спектра (13):

$$\bar{K}(T) = 2 \langle M^2 \rangle = 2 \sum_M M^2 G_M(T) = \sum_{K=1}^{\infty} K P(K, T).$$

Для плотных спиновых систем, таких как алмаantan или флюорит, для которых характерен экспоненциальный рост величины $\bar{K}$ [25, 47–50], воспользуемся хорошо известным и адекватным (в частности, с точки зрения описания эксперимента) выражением для искомых амплитуд разложения из соотношений (5), (7) (см. [25, 36, 41]):

$$A_0(t) = \frac{1}{\text{ch}^2(t/\sqrt{2})}; \quad A_j(t) = \frac{1}{\text{ch}^2(t/\sqrt{2})} \frac{\text{th}^j(t/\sqrt{2})}{j!}. \quad (15)$$

(Здесь и далее время выражено в единицах, определяемых обратным корнем из второго момента $(1/(m_2)^{1/2})$ функции $A_0(t)$). Для указанных амплитуд получаем

$$P(K, T) = \frac{(\text{th}^2(T/\sqrt{2}))^{K-1} K}{\text{ch}^4(T/\sqrt{2})}, \quad (16)$$

и, таким образом, в этом приближении для среднего размера кластера найдем

$$\bar{K}_0(T) = 1 + 2sh^2(T/\sqrt{2}), \quad (17)$$

что при больших временах ($T \gg 1$) соответствует экспоненциальному росту кластера среднего размера:

$$\bar{K}_0(T) \sim \exp(\sqrt{2}T) / 2. \quad (17a)$$

3. ФОРМА СПЕКТРА МНОГОКВАНТОВОГО ЯМР В ОТСУТСТВИЕ ПОТЕРЬ КОГЕРЕНТНОСТИ

В то время как МК-спектры малых молекул (кластеров) могут быть рассчитаны на компьютере, для больших спиновых систем необходимо применять приближенные статистические методы. Совершенно очевидно, что именно крупные кластеры ($K \gg 1$) будут вносить основной вклад в МК-спектр, определяемый суммой (13) при больших значениях времени T . Для кластеров больших размеров удобно перейти от дискретной переменной K к непрерывной. Используя формулу (17), позволяющую выразить гиперболические функции в соотношении (16) через функцию $\bar{K}_0(T)$, формулы преобразования гиперболических функций и второй замечательный предел

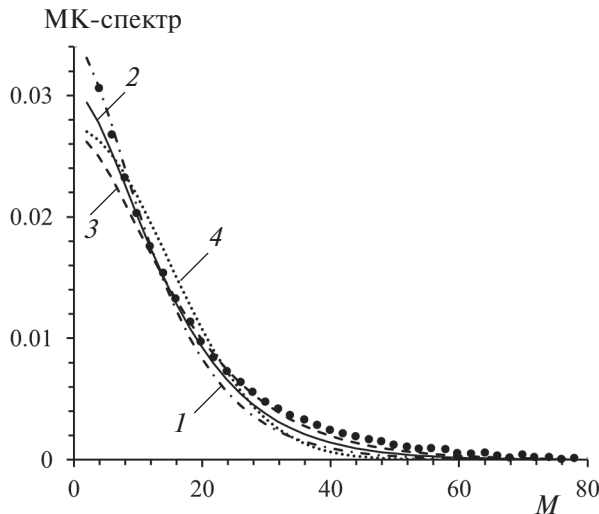


Рис. 1. Сравнение экспериментального МК-спектра [53] (темные кружки) при $p=0$ и $T=11\tau_0$ ($\tau_0=57.6 \mu\text{s}$) с результатами теоретических расчетов: расчет по формуле $G_M(T) = \left(1 + 2\sqrt{2M^2/\bar{K}}\right) \exp(-2\sqrt{2M^2/\bar{K}})/\sqrt{2\bar{K}}$ при $\bar{K}=428$ (1), 550 (2) и 700 (3); кривая 4 – расчет по формуле Гаусса $G_M(T) = \exp(-M^2/\bar{K})/\sqrt{\pi\bar{K}}$ при $\bar{K}=428$. Приведены только правые половины спектров.

($\lim_{x \rightarrow \infty} (1 + 1/x)^x = e \approx 2.718...$) получим для больших значений K выражение следующего вида:

$$P(K, T) = K \left(\frac{2}{\bar{K}_0 + 1} \right)^2 \left(\frac{\bar{K}_0 - 1}{\bar{K}_0 + 1} \right)^{K-1} \approx \\ \approx K \left(\frac{1}{r} \right)^2 \exp\left(-\frac{K-1}{r}\right) \sim K \left(\frac{1}{r} \right)^2 \exp\left(-\frac{K}{r}\right). \quad (18)$$

В соотношении (18) введен параметр, $r = (\bar{K}_0 + 1)/2 = \text{ch}^2(T/\sqrt{2})$, характеризующий скорость спада функции распределения с ростом размера кластера. Для больших кластеров далее в тексте мы будем полагать $r \approx \bar{K}_0/2$. Заменив сумму в формуле (13) на интеграл с равным нулю нижним пределом. (что справедливо во всяком случае для больших кластеров) и вычислив его [51], найдем

$$G_M(T) = \left(\frac{1}{r} \right)^2 \int_0^\infty \exp\left(-\frac{K}{r} - \frac{M^2}{K}\right) \sqrt{K/\pi} dK = \\ = \frac{1}{2\sqrt{r}} \left(1 + 2|M|/\sqrt{r} \right) \exp\left(-2|M|/\sqrt{r}\right). \quad (19)$$

При переходе от суммы (13) к интегралу (19) мы сохранили функцию Гаусса при малых значениях K . Хотя в этом и нет особого физического смысла, это дает математические преимущества при распространении начала интегрирования до

значения $K=0$. Действительно, на интервале $(0, M)$ подынтегральная функция монотонно растет с увеличением K , поэтому для величины интеграла по этому интервалу имеем оценку сверху: $\exp(-M/r - M)M^{3/2}$. При больших M этот вклад экспоненциально мал по сравнению с основным вкладом (19). Отметим, что к тому же результату (19) приводит и метод перевала (см. в приложении формулу (A14) при $K_M = (M^2 r)^{1/2}$, $N_1 = 1$, $C = 0$). Выполненное нами сравнение МК-спектров, полученных суммированием (через численное интегрирование) в выражении (13) и рассчитанных по формуле (19), продемонстрировало полное согласие. При $T=8$ и при $T=9$ для обеспечения необходимой точности суммирование пришлось проводить до значений $K=1\,000\,000$.

Необходимо подчеркнуть, что задаваемая выражением (19) форма спектра заметно отличается от гауссовской, хотя соотношение среднего размера кластера со вторым моментом спектра $\langle M^2 \rangle$ осталось таким же, как у функции Гаусса. Полученная экспоненциальная зависимость спектра от M линейна в отличие от квадратичной гауссовской зависимости M^2 . Кроме того, найденный спектр спадает в e раз при величине $M_e \approx 1.05\sqrt{\bar{K}_0}/2$, тогда как для гауссовской функции падение в e раз происходит при значении $M_e = \sqrt{\bar{K}_0}$. Это свойство было ранее обнаружено нами в работе [52] у рассчитанных по формуле (13) суммарных спектров. Пример сопоставления гауссовского спектра со спектром из соотношения (19) и экспериментальным МК-спектром, взятым из работы [53], при эквивалентном наборе параметров приведен на рис. 1.

Отметим, что формула (19) определяет фактически “универсальную” форму спектра для растущих значений времени подготовительного периода T (см. соотношение (17)). Они различаются лишь по ширине спектра, а их масштаб задается корнем из второго момента $\sqrt{\bar{K}_0}/2$. На рис. 2 представлены МК-спектры ЯМР, рассчитанные по формуле (19) при разных значениях ширины спектра, а также экспериментальные МК-спектры для различных интервалов времени приготовления, взятые из работы [53]. Приведенные спектры демонстрируют удовлетворительное согласие.

Как следует из соотношений (17), (17a) при отсутствии на подготовительном периоде каких-либо препон, приводящих к деградации кластеров,

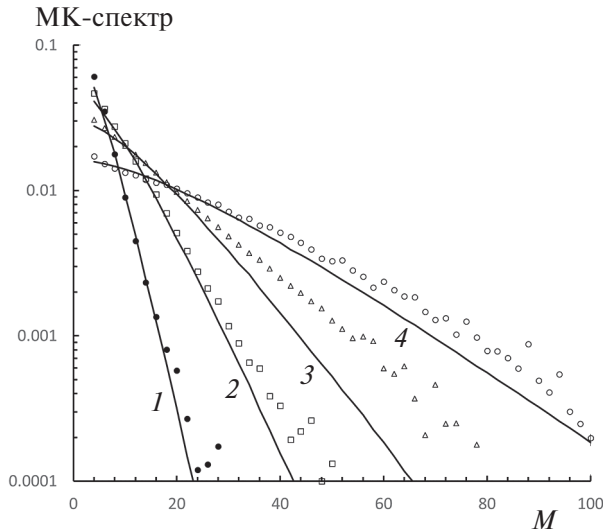


Рис. 2. Сравнение четырех экспериментальных МК-спектров при $p = 0$ и различных по продолжительности подготовительных периодах [53]: $T = 5$ (темные кружки), 8 (квадраты), 11 (треугольники) и $14\tau_0$ (светлые кружки), где $\tau_0 = 57.6 \mu\text{s}$, с теоретическими МК-спектрами, рассчитанными по формуле $G_M(T) = (1 + 2\sqrt{2M^2/\bar{K}})\exp(-2\sqrt{2M^2/\bar{K}})/\sqrt{2\bar{K}}$ соответственно при: $\bar{K} = 50$ (1), 150 (2), 550 (3) и 1900 (4). Приведены только правые половины спектров.

экспоненциальное разрастание числа коррелированных спинов очень быстро повлечет за собой полную коррелированность спинов в образце. Однако чем больше спинов (кубитов) содержит система (регистр), тем в действительности более хрупки образующиеся кластеры, тем сильнее развиваются процессы деградации, разрушающие квантовомеханическую суперпозицию состояний системы [47–50, 53–59].

4. ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕГРАДАЦИИ КЛАСТЕРОВ НА ФОРМУ МНОГОКВАНТОВОГО СПЕКТРА

Еще в работе [54] авторами были предприняты попытки экспериментально исследовать не только рост размеров кластеров коррелированных спинов, но и изучить некоторые возможные процессы их деградации. Для этого МК-спектры регистрировались при различных интервалах времени эволюции с секулярным диполь-дипольным гамильтонианом (1), которым перемежали подготовительный период и период времени смешивания. Вследствие различной симметрии гамильтонианов (1) и (2) на указанном интервале происходили потери когерентности в системе, а значит и деградация кластеров. Поскольку на интервале эволюции сохраняется как число динамически кор-

релированных спинов в кластере K , так и порядок когерентности M , деградация реализуется преимущественно в расфазировке спинов в разных локальных магнитных дипольных полях. Деградацию вклада в МК-спектр (13) слагаемого, содержащего K спинов, мы, в соответствии с развиваемой моделью, как и ранее [55] будем описывать функцией:

$$\begin{aligned} \Gamma_{KM}(t_1) &= \exp(-KB^2t_1^2/2)\exp(-A^2M^2t_1^2) = \\ &= F_K(t_1)F_M(t_1). \end{aligned} \quad (20)$$

Произведение двух сомножителей в выражении (20) — следствие наличия двух независимых вкладов в локальное магнитное поле, создаваемое гамильтонианом H_{dd} и действующее на каждый из спинов кластера. Параметр B^2 характеризует “некоррелированный” вклад в локальное поле на каждом из спинов кластера. Эту компоненту локального поля создают его ближайшие соседи, и она не зависит от локального поля на других соседствующих с ним спинах кластера. Параметр A^2 характеризует среднее по кластеру поле, “коррелированно” действующее на все спины кластера, возникающее в основном вследствие взаимодействия со всеми остальными спинами образца.

Таким образом, если учесть процессы деградации кластеров, форма МК-спектра вместо формулы (13) должна быть записана в виде нижеследующего ряда [46]:

$$\begin{aligned} G_M(T, t_1) &= \sum_{K=|M|}^{\infty} g_{KM} \times \\ &\times F_K(t_1)F_M(t_1)P(K, T)/N_1(T, t_1). \end{aligned} \quad (21)$$

Здесь $N_1(T, t_1)$ — нормировочный множитель;

$$N_1(T, t_1) = \sum_M \sum_{K=|M|}^{\infty} g_{KM} F_K(t_1)F_M(t_1)P(K, T). \quad (22)$$

Как и при получении соотношения (19) заменим суммирование в выражении (21) интегрированием. Получим

$$\begin{aligned} G_M(T, t_1) &= \{\exp(-A^2M^2t_1^2)/N_1\} \cdot \left(\frac{2}{\bar{K}_0}\right)^2 \times \\ &\times \int_0^{\infty} \exp\left\{-K\frac{2}{\bar{K}_0}(1 + \bar{K}_0B^2t_1^2/4) - \frac{M^2}{K}\right\} \sqrt{K/\pi} dK = \\ &= (q)^{-3/2} (1 + 2|M|\sqrt{q}) \exp(-2|M|\sqrt{q}) \times \\ &\times \exp(-A^2M^2t_1^2)/2N_1. \end{aligned} \quad (23)$$

$$\text{Здесь } q = (2 / \bar{K}_0)(1 + \bar{K}_0 B^2 t_1^2 / 4). \quad (24)$$

При значении константы $A = 0$ (отсутствие указанного выше “коррелированного” вклада в локальное поле) получаем ту же форму спектра, что и задаваемую соотношением (19). Но с изменением масштабов, определяющих ширины спектров: $(\bar{K}_0/2)^{1/2}$ теперь заменяется на $\sqrt{\bar{K}/2}$, где величина $\bar{K}$ описывается выражением:

$$\bar{K} = 2\langle M^2 \rangle = \bar{K}_0 / (1 + \bar{K}_0 B^2 t_1^2 / 4). \quad (25)$$

($\bar{K}_0$ определена в выражении (17)).

В релаксационных экспериментах [54] скорость релаксации спектральной компоненты с порядком M определяли через время t_1 , при котором ее амплитуда уменьшается в e раз. Найденный для МК-спектра результат (23) позволяет рассчитать эту скорость релаксации и сравнить с экспериментальной. Выполнив сравнение [60], мы нашли следующие значения параметров: $A^2 \approx 43/(ms)^2$ и $B^2 \approx 86[1/(ms)^2]$.

Как следует из выражения (23) и экспериментальных данных из работы [54], спектральные компоненты с большими порядками когерентности M релаксируют с большей скоростью, вследствие чего МК-спектр сужается при увеличении времени эволюции t_1 . Так, например, в работе [48] для четырех значений t_1 : $t_1 = 0$, $t_1 = 2 \mu s$, $t_1 = 4 \mu s$ и $t_1 = 6 \mu s$, приведены значения ширины МК-спектров на половине высоты σ ; 45.7, 39.3, 28.7 и 20.4. соответственно. Результаты были получены в алмадане при длительности подготовительного периода $T = 667 \mu s$. С другой стороны, при тех же трех значениях времени $t_1 = 2 \mu s$, $t_1 = 4 \mu s$ и $t_1 = 6 \mu s$ мы можем рассчитать МК-спектры в соответствии с соотношением (23). Чтобы теоретические спектры имели такую же ширину при определенном выше значении $B^2 = 86(1/ms)^2$ [60], следует подставить для параметра $\alpha = A^2/B^2$ соответственно три значения: 0.77, 0.92 и 1.19. При $\alpha = 1.19$ находим $A^2 = 102(1/ms)^2$. Разница значений параметров $A^2 \approx 43/(ms)^2$ и $A^2 = 102(1/ms)^2$, полученных при обработке результатов двух экспериментов [54] и [48], может быть следствием разного влияния неконтролируемых помех, на которые мы указывали в работе [50].

Ранее в работе [55] мы анализировали зависимость скорости релаксации от порядка когерентности, предполагая существование лишь одного кластера среднего размера. В частности, при ве-

личине $T = 660 \mu s$ мы нашли, что $A^2 = 205(1/ms)^2$. Выполненный в настоящей работе учет распределения кластеров по размерам позволил рассчитать вклад первого сомножителя в выражении (20) в зависимость скорости релаксации от M . Добавление этого вклада привело к уменьшению вклада второго сомножителя в формуле (20).

За истекшее время неоднократно предпринимались (и продолжают предприниматься) интенсивные попытки прояснить процессы, происходящие в спиновой системе кристалла при росте и развитии когерентных состояний. Так, в работах [56, 59] авторы предположили, что рост кластера может прекращаться вследствие “самопроизвольного” установления динамического равновесия между кластером и остальной частью кристалла. В дальнейшем в работе [58] этими же авторами была выдвинута гипотеза о спонтанном фазовом переходе в системе, вызывающим, по указанным выше причинам, локализацию кластера когерентных состояний. Однако, как было показано нами в работах [45, 46, 51, 57], рост кластера в действительности может продолжаться, а кажущаяся остановка его роста — следствие применяемой авторами [56, 59] экспериментальной методики.

В работах [56, 59] для экспериментального исследования процессов роста и деградации когерентных кластеров использовалась несколько более сложная методика, чем в работе [54]: малое возмущение, связанное с секулярной частью диполь-дипольного взаимодействия, вызывающее потери когерентности, добавлялось непосредственно на подготовительном периоде. Таким образом, гамильтониан, действующий на этом этапе, имел вид

$$H_1 = (1 - p) H_{DQ} + p H_{dd}. \quad |p| \ll 1. \quad (26)$$

Поскольку возмущение в выражении (26) предполагалось малым, представляется целесообразным учитывать его действие феноменологически, добавляя релаксационный множитель к распределению $P(K, T)$ в соотношении (13) и полагая, что возмущение не повлияет непосредственно на ВКФ $\{A_j(t)\}$ и векторы $\{|j\rangle\}$ (см. формулы (5)–(7)). Этот множитель, в соответствии с результатами работ [45, 46, 51, 55, 57], выберем в виде произведения двух сомножителей:

$$\begin{aligned} \Gamma_{KM}(T) &= \exp(-Kp^2 B^2 t_T^2 / 2) \exp(-p^2 A^2 M^2 t_T^2) = \\ &= F_K(T) F_M(T). \end{aligned} \quad (27)$$

Однако теперь

$$t_T^2 = \langle (T-t)^2 \rangle = \int_0^T (T-t)^2 R(t) dt. \quad (28)$$

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 (27) отличен от формулы (20) вследствие разницы схем соответствующих экспериментов. В ситуации, описываемой соотношением (20), рост среднего размера кластера $\bar{K}$ под действием H_{DQ} и его затухание под действием H_{dd} происходят последовательно, тогда как в случае, определяемым соотношением (27), оба процесса на подготовительном периоде протекают одновременно. При этом предполагается, что происходит рост кластеров с различным числом спинов K и каждый такой кластер имеет свой собственный релаксационный множитель (27). При экспоненциальном росте числа коррелированных спинов в кластере с $K(T) = K$ найдём

$$K(t) = \exp(a_K t), \quad a_K = (1/T) \ln K, \quad (29)$$

$$t_T^2 = \langle (T-t)^2 \rangle = 2/a_K^2 - 2T/(a_K K(T)) - T^2/K(T). \quad (30)$$

Таким образом, при описанном выше экспериментальном подходе [56, 59] и с учетом процессов деградации (27) для МК-спектра вместо соотношения (23) получаем интеграл:

$$G_M(T) = \left(\frac{2}{\bar{K}_0} \right)^2 \int_0^\infty \exp \left\{ -K \frac{2}{\bar{K}_0} (1 + \bar{K}_0 C t_T^2 / 4) - \frac{M^2}{K} - \alpha C M^2 t_T^2 \right\} \sqrt{K/\pi} dK / N_2, \quad (31)$$

где $C = p^2 B^2 / m_2$, $\alpha = A^2 / B^2$, N_2 — новый нормировочный множитель.

Вследствие сложной зависимости времени t_T^2 (30) от переменной (числа спинов K) интеграл в выражении (31) теперь не берётся аналитически. Тем не менее, при больших значениях T , $\bar{K}_0$ и M для него может быть получена методом перевала (методом Лапласа) [61] простая асимптотическая формула (см. Приложение):

$$G_M(T) \approx 2 \frac{(K_M / M)^3}{N_2 (\bar{K}_0)^2} \left[1 + \frac{2M^2}{K_M} \right] \times \exp \left\{ -\frac{2M^2}{K_M} + \frac{C}{2} K_M^2 \theta' - \alpha C M^2 \theta \right\}, \quad (32)$$

где координату точки перевала определим выражением

$$K_M = \sqrt{\frac{M^2 \bar{K}_0 / 2}{1 + \bar{K}_0 C b / 4}}, \quad (33)$$

$$b = (\theta + K_M \theta') =$$

$$= T^2 \left\{ \frac{2}{\ln^2 K_M} - \frac{4}{\ln^3 K_M} + \frac{2}{K_M \ln^2 K_M} \right\}, \quad (34)$$

$$\theta = t_T^2 = T^2 \left\{ \frac{2}{\ln^2 K_M} - \frac{2}{K_M \ln K_M} - \frac{1}{K_M} \right\},$$

$$\theta' = \frac{d}{dK} t_T^2 = T^2 \frac{d}{dK} \left\{ \frac{2}{\ln^2 K} - \frac{2}{K \ln K} - \frac{1}{K} \right\}_{K=K_M} =$$

$$= T^2 \left\{ \frac{-4}{K_M \ln^3 K_M} + 2 \frac{\ln K_M + 1}{K_M^2 \ln^2 K_M} + \frac{1}{K_M^2} \right\}.$$

Поскольку параметр b зависит от K_M сложным образом, выражение (33) фактически формально. Для конкретных расчетов мы нашли соответствующие параметры методом итераций, взяв в качестве нулевого приближения выражение (33) при значении величины $C = 0$. Далее при $n \geq 0$ найдём:

$$K_M^{(n+1)} = \sqrt{M^2 K_1^{(n)} / 2}, \quad K_1^{(n)} = \frac{\bar{K}_0}{1 + \bar{K}_0 C b_{(n)} / 4}. \quad (35)$$

В результате мы получили приближённую формулу для МК-спектра:

$$G_M(T) \approx \frac{(K_1^{(1)})^{3/2}}{\sqrt{2} N_1 (1 + \bar{K}_0)^2} \left[1 + 2 \sqrt{\frac{2M^2}{K_1^{(1)}}} \right] \times$$

$$\times \exp \left\{ -2 \sqrt{\frac{2M^2}{K_1^{(1)}}} + \sqrt{\frac{M^2 K_1^{(1)}}{2}} \frac{C}{2} K_M^{(1)} \theta'_{(1)} - \alpha C M^2 \theta_{(1)} \right\}, \quad (36)$$

где индекс “1” у величин $\theta_{(1)}$ и $\theta'_{(1)}$ (34) означает, что при их вычислении использовалась переменная $K_M^{(1)}$. В выражении (36) мы взяли отношение

$$\left(\frac{2}{\bar{K}_0} \right)^2 / N_2 = \left(\frac{2}{\bar{K}_0 + 1} \right)^2 / N_1,$$

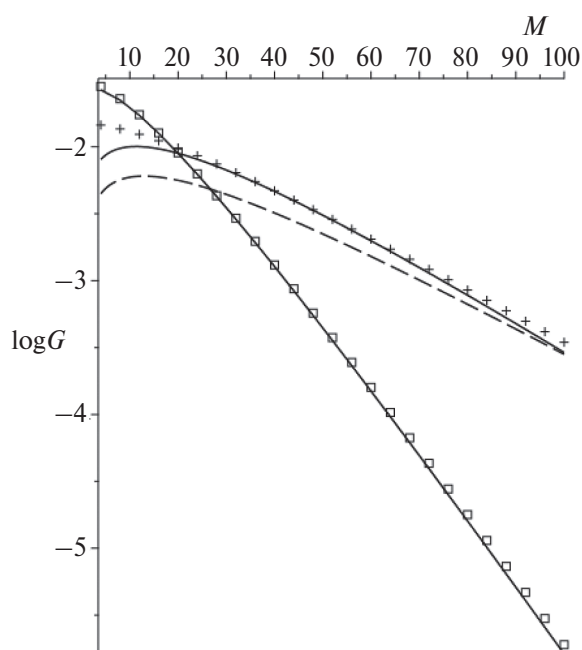


Рис. 3. Многоквантовые спектры (логарифмические значения правых половин) для $T = 5$ (квадраты) и 8 (кресты), рассчитанные при $C = 0.001$ и $A = 0$ как по формуле (36) (сплошные линии), так и численным интегрированием выражения (21) с учетом формулы (27). Штриховая линия — расчет по упрощенной формуле (36), полученной после удаления $\theta'_{(1)}$ в выражениях (36) и (34).

чтобы выровнять нормировку со спектром, полученным численно, при расчетах которого использовалось полное значение параметра $r = (\bar{K}_0 + 1)/2 = \text{ch}^2(T/\sqrt{2})$ из выражения (18). Точность представления МК-спектра приближенной формулой (36) иллюстрирует рис. 3, на котором приведены МК-спектры (выраженные в десятичных логарифмах), рассчитанные как по этой формуле, так и посредством численного интегрирования. Из этого рисунка видим, что согласие хорошее как при $T=5$, так и при $T=8$ (в последнем случае — при $M \geq 20$). Расчет показал, что при отбрасывании $\theta'_{(1)}$ согласие остается хорошим при $T=5$ (и значениях времени меньше 5), а при $T=8$ согласие несколько ухудшается.

Сравним результат (36) для МК-спектра с результатом (23), полученным ранее. В предыдущей схеме эксперимента рост кластера коррелированных спинов и их деградация происходили раздельно на разных временных интервалах с длительностями T и t_1 соответственно. Теперь же оба процесса происходят на одном и том же подготовительном периоде с длительностью T . Поэтому каждый кластер имеет теперь свою среднюю дли-

тельность деградации t_T^2 , зависящую от его характеристик сложным образом в соответствии с формулой (34), значения параметров в которой определяются в конечном счете координатой точки перевала (33)–(35). Таким образом, различия экспериментальных схем выражаются в том, что в первом случае форма и ширина МК-спектра (23) определялась по простым формулам с помощью одного параметра $\bar{K}_1$ (средний размер кластера при наличии деградации (25)), во втором же случае связь формы и ширины МК-спектра (36) с функцией K_1 (35) заметно сложнее, поскольку K_1 теперь зависит от M . Более того, в показателе экспоненты в выражении (36) появляется новое слагаемое, обусловленное зависимостью t_T^2 от K , которое уточняет в этом случае форму спектра по отношению к универсальной форме, задаваемой одним параметром K_1 .

Несмотря на указанные усложнения, формула (36) иллюстрирует (и объясняет) изменения МК-спектров под влиянием возмущения, обнаруженные ранее в экспериментах [56, 59] и в численных расчетах [52]: при увеличении параметра деградации $C = p^2 B^2 / m_2$ МК-спектры сужаются, и экспоненциальная форма спектра сохраняется при $A = 0$. В то же время с ростом величины $\alpha = A^2 / B_2 \neq 0$ форма МК-спектра изменяется в «направлении» функции Гаусса (рис. 4). Наконец, при наличии деградации с ростом длительности промежутков T изменяется вид зависимости ширины МК спектра от времени T : сначала быстрый рост, затем замедление роста, стабилизация и даже сужение.

Остановимся на последнем пункте. На основании формулы (35) будем считать, что время T является малым, если $\bar{K}_0 C b_{(n)} / 4 \ll 1$. Поскольку при этом $K_1^{(n)} \approx \bar{K}_0$, $K_M^{(n+1)} \approx K_M^{(0)} = \sqrt{M^2 \bar{K}_0 / 2}$ и $b \approx 2T^2 / (\ln^2 K_M)$, то получим условие малости времени:

$$T^2 \ll \frac{2 \ln^2 \sqrt{M^2 \bar{K}_0 / 2}}{C \bar{K}_0}.$$

Для компонент МК-спектра с порядками когерентностей, находящимися на промежутке $\bar{K}_0 / (2\alpha^2) > M^2 > 2e^2 / \bar{K}_0$, дополнительные релаксационные члены в показателе экспоненты в выражении (36) малы и МК-спектр совпадает с МК-спектром без релаксации, ширина которого экспоненциально быстро (как $\bar{K}_0$) растет с ростом времени T . При малых временах T средний размер

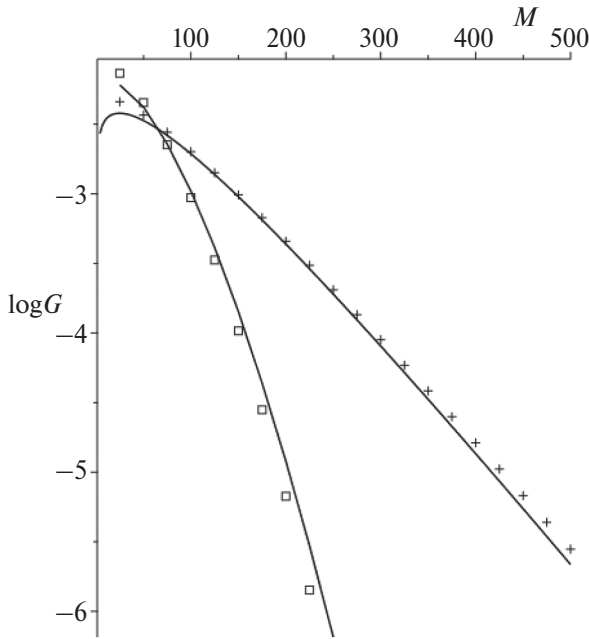


Рис. 4. Многоквантовые спектры (логарифмические значения правых половин) для $T = 8$, рассчитанные при $C = 0.0001$ как по формуле (36) (сплошные линии), так и численным интегрированием выражения (21) с учетом формулы (27): $\alpha = 1$ (квадраты) и $\alpha = 0$ (кресты). В обоих случаях интегрирование по K проводилось от M до 1 000 000.

кластера K_1 определяется функцией распределения $P(K, T)$.

При увеличении промежутка T не только растет величина $\bar{K}_0$, но и усиливаются процессы релаксации. В результате при $\bar{K}_0 C b_{(n)} / 4 \gg 1$

$$K_1^{(n)} = \frac{\bar{K}_0}{1 + \bar{K}_0 C b_{(n)} / 4} \sim \frac{4}{C b_{(n)}},$$

т.е. параметр K_1 , характеризующий средний размер кластеров, теперь определяется их релаксацией. С точностью до логарифмических сомножителей примем оценочные выражения:

$$b \approx \frac{2T^2}{\ln^2 K_M} \sim \frac{2T^2}{\ln^2 \sqrt{M^2 / (CT^2)}},$$

$$K_M \approx \sqrt{\frac{M^2 K_1}{2}} \sim \left[\frac{M^2}{CT^2} \ln^2 \sqrt{\frac{M^2}{CT^2}} \right]^{1/2},$$

$$K_1 \sim \frac{2}{CT^2} \ln^2 \sqrt{\frac{M^2}{CT^2}}. \quad (37)$$

После подстановки их в выражение (36) полу-

чаем при $T^2 \gg \frac{2}{C\bar{K}_0} \ln^2 \sqrt{\frac{M^2}{CT^2}}$

$$G_M(T) \sim \frac{(K_1)^{3/2}}{\sqrt{2} N_1 (\bar{K}_0)^2} \left[1 + 2 \sqrt{\frac{2M^2}{K_1}} \right] \times$$

$$\times \exp \left\{ -2 \sqrt{\frac{2M^2}{K_1}} \left(1 + \frac{1}{\ln \sqrt{M^2 / CT^2}} \right) - \frac{4\alpha M^2}{K_1} \right\}. \quad (38)$$

Значения параметров K_1 и ширины МК спектра (38) медленно (как T^{-2}) уменьшаются с ростом времени T .

Наконец, при $\bar{K}_0 C b_{(n)} / 4 \sim 1$ наблюдается стабилизация МК-спектра. В качестве примера возьмем два экспериментальных МК-спектра из работы [53], полученных при параметре возмущения $p = 0.108$ и двух различных по продолжительности подготовительных периодов $T = 5\tau_0$ и $T = 9\tau_0$, где $\tau_0 = 64.6 \mu s$ — время цикла. По нашим оценкам величина $\bar{K}_0 C b_{(1)} / 4$ принимает значения в первом случае от 0.09 до 0.07 (при разных значениях M), а во втором — от 3 до 1.6. Поясним взятые для расчетов параметры. Масштаб времени — $1/\sqrt{m_2}$. Для скорости экспоненциального роста размера кластера (17) мы нашли $a = \sqrt{2m_2}$. С другой стороны, в адамантане этот параметр определен нами из экспериментальных данных [48, 54] как $a = 8.3 (1/ms)$ [50]. Отсюда находим $\sqrt{m_2} = 8.3/\sqrt{2} (1/ms)$ и безразмерные значения времен $T = 5\tau_0 \sqrt{m_2} = 1.89$ и $T = 9\tau_0 \sqrt{m_2} = 3.41$. Средние размеры кластеров $\bar{K}_0$ соответственно 46.9 и 403.2 возьмем из этой же работы [50]. Наконец, используя определенное ранее значение $B^2 = 86 (1/ms)^2$, находим величину $C = p^2 B^2 / m_2 = 0.029$.

Рассчитанные с использованием этих параметров по формуле (36) МК-спектры приведены на рис. 5 вместе с экспериментальными МК-спектрами, взятыми из рис. 9(b) работы [53]. Связанные с нормировками спектров параметры N_1 в выражении (36), необходимые для расчетов, мы определили из условия близости расчетных спектров к экспериментальным: при $T = 5\tau_0$ $N_1 = 1/1.7$, а при $T = 9\tau_0$ $N_1 = 1/29$. Приведенные на рис. 5 МК-спектры рассчитаны при величине параметра $\alpha = A^2/B^2 = 0.5$, при котором согласие спектров с экспериментальными лучше, чем при $\alpha = 0$ и $\alpha = 1$. Таким образом, проведенное сравнение МК-спектров показало, что формула (36) может быть применена к описанию экспериментальных МК-спектров и извлечению информации о динамических корреляциях.

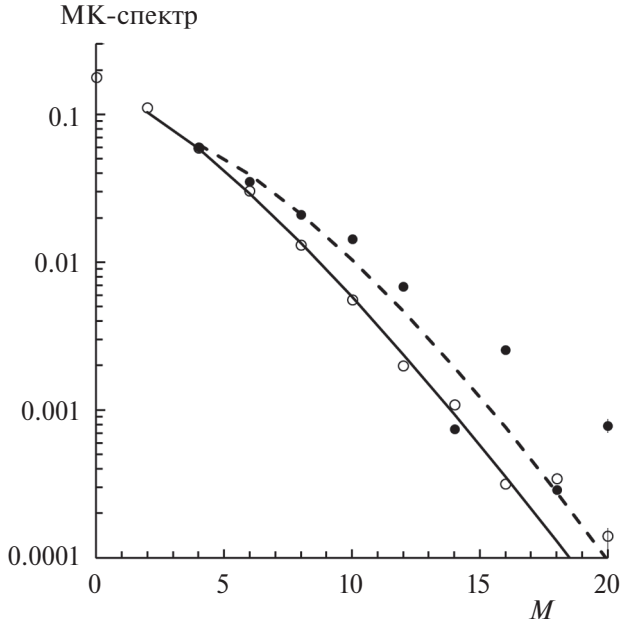


Рис. 5. Многоквантовые спектры в алмазине, полученные при параметре возмущения $p = 0.108$ и двух различных по продолжительности подготовительных периодах: $T = 5\tau_0$ (светлые кружки) и $T = 9\tau_0$ (темные кружки) из работы [53], и соответствующие им МК-спектры, рассчитанные по формуле (36) при $T = 5\tau_0(m_2)^{1/2} = 1.89$ (сплошная линия) и $T = 9\tau_0(m_2)^{1/2} = 3.41$ (штриховая линия). Другие параметры, использованные при расчетах: $C = p^2 B^2 / m^2 = 0.029$, $\alpha = A^2 / B^2 = 0.5$, а также при $T = 5\tau_0$ $N_1 = 1/1.7$, $\bar{K}_0 = 46.9$, при $T = 9\tau_0$ $N_1 = 1/29$, $\bar{K}_0 = 403.2$.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная нами и развиваемая в работе физическая модель позволила учесть распределение кластеров динамически коррелированных спинов по размеру и исследовать их деградацию под действием возмущения. Учитывались два вклада в деградацию: скорость первого определяется числом спинов в кластере, а второго — порядком когерентности. Первый из вкладов сохраняет форму МК-спектра, просто изменяя ее масштабы через величину второго момента: $\bar{K} = 2\langle M^2 \rangle$. Второй вклад изменяет форму МК-спектра и соотношения, связывающие характеристики МК-спектра и кластера среднестатистического размера.

Получена несложная формула для результирующего МК-спектра. Найденное аналитическое выражение адекватно описывает результаты численных расчетов МК-спектров и экспериментальных результатов: трансформацию Гауссова профиля в экспоненциальный, асимптотики (крылья) спектра в зависимости от порядка когерентности

M , зависимость скорости релаксации МК-спектра от M [54], а также сужение и стабилизацию МК-спектра под действием возмущения [59].

В заключение отметим, что проведенное исследование может быть полезным как для других разделов спектроскопии (включая фемтосекундную спектроскопию) [62], так и для прикладных структурных исследований [63, 64].

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 122040500060-4) и в рамках научной тематики ИФ им. Л.В. Киренского СО РАН и ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семёнова РАН.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Перепишем интеграл (31) в новых переменных, в том числе вернувшись к общему виду параметра $r = (\bar{K}_0 + 1) / 2 = ch^2(T / \sqrt{2})$ из формулы (18):

$$G_M(T) = \int_0^\infty \exp\{S(K)\} f(K) dK, \quad (\text{A.1})$$

$$f(K) = \exp\{-\alpha C \theta M^2\} \sqrt{K / \pi} / (r^2 N_2), \quad (\text{A.2})$$

$$S(K) = -\frac{K}{r} - \frac{KC\theta}{2} - \frac{M^2}{K}, \quad (\text{A.3})$$

$$C = p^2 B^2, \quad \alpha = A^2 / B^2, \quad \theta = t_T^2.$$

Поскольку при больших M и $\bar{K}_0$ подынтегральная функция имеет резкий максимум при $K = K_M$, то для интеграла можно получить простую асимптотическую формулу методом перевала (методом Лапласа) [61] (параметры определим ниже):

$$G_M(T) \approx \sqrt{\pi} [a_0 + a_1] \exp\{S(K_M)\}. \quad (\text{A.4})$$

Сначала найдем координату перевальной точки K_M . Для этого продифференцируем по K показатель экспоненты под интегралом и получим следующее уравнение:

$$\frac{d}{dK} S(K) = S' = \frac{M^2}{K^2} - \frac{1}{r} - \frac{C}{2} b = 0, \quad (\text{A.5})$$

где

$$\begin{aligned} \theta' &= \frac{d}{dK} t_T^2 = T^2 \frac{d}{dK} \left\{ \frac{2}{\ln^2 K} - \frac{2}{K \ln K} - \frac{1}{K} \right\} = \\ &= T^2 \left\{ \frac{-4}{K \ln^3 K} + 2 \frac{\ln K + 1}{K^2 \ln^2 K} + \frac{1}{K^2} \right\}, \end{aligned}$$

$$b = (\theta + K\theta') = T^2 \left\{ \frac{2}{\ln^2 K} - \frac{4}{\ln^3 K} + \frac{2}{K \ln^2 K} \right\}. \quad (\text{A.6})$$

Формальное решение уравнения (А.5) можно легко записать в виде

$$K_M = \sqrt{\frac{M^2 r}{1 + rCb/2}}.$$

К сожалению параметр b зависит от K сложным образом. Поэтому будем решать уравнение (А.5) методом итераций, поскольку $-C$ малый параметр, взяв в качестве нулевого приближения уравнение при $Cb = 0$:

$$\frac{M^2}{K^2} - \frac{1}{r} = 0, \quad (\text{A.7})$$

решение которого

$$K_M^{(0)} = \sqrt{M^2 r}. \quad (\text{A.8})$$

Затем последовательно находим при $n \geq 0$:

$$b_{(n)} = T^2 \left\{ \frac{2}{\ln^2 K_M^{(n)}} - \frac{4}{\ln^3 K_M^{(n)}} + \frac{2}{K_M^{(n)} \ln^2 K_M^{(n)}} \right\},$$

$$K_1^{(n)} = \frac{2r}{1 + rCb_{(n)}/2},$$

$$K_M^{(n+1)} = \sqrt{M^2 K_1^{(n)}/2}.$$

Ограничившись приближением $n = 1$, получаем после подстановки в выражение (А.3)

$$S(K_M) = -2\sqrt{\frac{2M^2}{K_1^{(1)}}} + \sqrt{\frac{M^2 K_1^{(1)}}{2}} \frac{C}{2} K_M^{(1)} \theta'_{(1)}. \quad (\text{A.9})$$

Перейдем к расчету предэкспоненциального множителя $\sqrt{\pi}[a_0 + a_1]$ [61]:

$$a_0 = \psi_1 f_0,$$

$$a_1 = \frac{1}{4}(f_0 \psi_3 + 3f_1 \psi_1 \psi_2 + f_2 \psi_1^3), \quad (\text{A.10})$$

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{2}{-S_2}}, \quad \psi_2 = -\frac{S_3}{3S_2} \psi_1^2,$$

$$\psi_3 = \left(-\frac{S_4}{4S_2} + \frac{5}{12} \frac{S_3^2}{S_2^2} \right) \psi_1^3,$$

где введены обозначения для производных по переменной K :

$$S_n = \frac{d^n}{dK^n} S, \quad f_n = \frac{d^n}{dK^n} f.$$

При вычислении производных в выражении (А.10) будем пренебрегать слабой зависимостью от K переменной $\theta = t_T^2$, т.е. будем брать

$$S_2 \approx -2\frac{M^2}{K^3}, \quad S_3 \approx 6\frac{M^2}{K^4}, \quad S_4 \approx -24\frac{M^2}{K^5}, \quad (\text{A.11})$$

$$f_0 = f = \varphi\sqrt{K}, \quad f_1 \approx \varphi/(2\sqrt{K}), \quad f_2 \approx -\varphi/(4\sqrt{K^3}),$$

$$\varphi = \exp\{-\alpha C \theta M^2\}/(\sqrt{\pi} r^2 N_2).$$

Подставив выражения (А.11) в (А.10), находим при $K = K_M$

$$a_0 + a_1 = \varphi \frac{(K_M)^3}{2M^3} \left[1 + \frac{2M^2}{K_M} \right]. \quad (\text{A.12})$$

Наконец, подставив выражения (А.9) и (А.12) в (А.4), получаем искомую асимптотическую формулу для МК-спектра:

$$G_M(T) \approx \frac{(K_1^{(1)})^{3/2}}{\sqrt{2}N_1(2r)^2} \left[1 + 2\sqrt{\frac{2M^2}{K_1^{(1)}}} \right] \exp\left\{ -2\sqrt{\frac{2M^2}{K_1^{(1)}}} + \sqrt{\frac{M^2 K_1^{(1)}}{2}} \frac{C}{2} K_M^{(1)} \theta'_{(1)} - \alpha C M^2 \theta_{(1)} \right\}, \quad (\text{A.13})$$

где индекс 1 у $\theta_{(1)}$ и $\theta'_{(1)}$ (А.6) означает, что при их вычислении использовалась переменная $K_M^{(1)}$. В выражении (А.13) мы взяли $N_2 = N_1$, чтобы выровнять нормировку со спектром, полученным численно.

Если не расписывать K_M , то

$$G_M(T) \approx \frac{(K_M/M)^3}{2N_1(r)^2} \left[1 + \frac{2M^2}{K_M} \right] \times$$

$$\times \exp\left\{ -\frac{2M^2}{K_M} + \frac{C}{2} K_M^2 \theta' - \alpha C M^2 \theta \right\}. \quad (\text{A.14})$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. V. // Phys. Rev. 1948. V. 73. P. 679; <https://doi.org/10.1103/PhysRev.73.679>
2. Завельский В.О., Лундин А.А. // Хим. физика. 2016. Т. 35, № 5. С. 6.
3. Лундин А.А., Зобов В.Е. // ЖЭТФ. 2018. Т. 154. Вып. 2(8). С. 354; <https://doi.org/10.1134/S0044451018080138>
4. Лундин А.А., Зобов В.Е. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 9. С. 41; <https://doi.org/10.31857/S0207401x21090077>
5. Абрагам А. Ядерный магнетизм. Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. Гл. 4, 6, 10.
6. Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А. ЯМР в одном и двух измерениях. Пер. с англ. / Под ред. Салихова К.М. М.: Мир, 1990.

7. Блюмх Б. Основы ЯМР. Пер с англ. М.: Техно-сфера, 2007.
8. Wang P.-K., Ansermet J.-P., Rudaz S. L. et al. // Science. 1986. V. 234. P. 35;
<https://doi.org/10.1126/science.234.4772.35>
9. Baumand J., Pines A. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 7447.
10. Doronin S.I., Fedorova A.V., Fel'dman E.B., Zenchuk A.I. // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. № 10. P. 104109;
<https://doi.org/10.1063/1.3231692>
11. Baum J., Munovitz M., Garroway A.N., et al. // J. Chem. Phys. 1985. V.83. № 5 P. 2015;
<https://doi.org/10.1063/1.449344>
12. Advances in Chemical Physics / Eds. Prigogin I., Rice S.A., Wiley & Sons, 1987. V. 66. P. 1;
<https://doi.org/10.1002/97804701429.29.ch1>
13. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. Пер. с англ. В 2-х т. Т. 2. М.: Мир, 1978.
14. Прескилл Д. Квантовая информация и квантовые вычисления. Пер. с англ. Т. 1. М.—Ижевск: НИЦ Регулярная и хаотическая динамика Ин-т компьютерных исслед., 2008.
15. Зобов В.Е., Лундин А.А. // ЖЭТФ. 2020. Т. 158. Вып. 2(8). С. 300;
<https://doi.org/10.31857/S0044451020080076>
16. Ларкин А.И., Овчинников И.Н. // ЖЭТФ. 1968. Т. 55, С. 2262.
17. Domínguez F.D., Rodríguez M.C., Kaiser R., et al. // Phys. Rev. A. 2021. V. 104. P. 012402;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.104.012402>
18. Shenker S.H., Stanford D. // J. High Energy Phys. 2014. V. 3. P. 067;
[https://doi.org/10.1007/JHEP03\(2014\)067](https://doi.org/10.1007/JHEP03(2014)067)
19. Parker D.E., Cao X., Avdoshkin A., Scaffidi T., Altman E. // Phys. Rev. X. 2019. V.9. P.041017;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevX.9.041017>
20. Wang Q., Perez-Bernal F. // Phys. Rev. A. 2019. V.100. P. 062113;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.100.062113>
21. Gu Y., Kitaev A., Zhang P. // J. High Energy Phys. 2022. V. 2022. Article 133;
[https://doi.org/10.1007/JHE03\(2022\)133](https://doi.org/10.1007/JHE03(2022)133)
22. Gross C., Bloch I. // Science 2017. V.357. P. 995;
[doi:10.1126/science.aal3837](https://doi.org/10.1126/science.aal3837)
23. Blatt R., Roos C. F. // Nat. Phys. 2012. V. 8. P. 277;
<https://doi.org/10.1038/nphys2252>
24. Khitrin A. K. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 274. № 1—3 P. 217;
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)00661-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00661-1)
25. Зобов В.Е., Лундин А.А. // ЖЭТФ. 2006. Т.130. Вып. 6. С.1047.
26. Зобов В.Е., Лундин А.А. // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 105. С. 499;
[doi:10.7868/S0370274X17080082](https://doi.org/10.7868/S0370274X17080082)
27. Gattner M., Hauke Ph., Rey A. M. // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 120. P. 040402;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.040402>
28. Doronin S. I., Fel'dman E. B., Lazarev I. D. // Phys. Rev. A. 2019. V. 100. P. 022330;
[doi:10.1103/PhysRevA.100.022330](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.100.022330)
29. Doronin S.I., Fel'dman E.B., Lazarev I. D. // Phys. Lett. A. 2021. V. 406. P. 127458;
<https://doi.org/10.1016/j.physleta.2021.127458>
30. Wei K. X., Peng P., Shtanko O., et al. // Phys. Rev. Lett. 2019. V. 123. P.090605;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.123.090605>
31. Anderson P.W., Weiss P.R. // Rev. Mod. Phys. 1953. V. 25. P. 269;
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.25.269>
32. Klauder J.R., Anderson P.W. // Phys. Rev. 1962. V. 125. P. 912;
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.125.912>
33. Lacelle S., Hwang S., Gerstein B. // J. Chem. Phys. 1993. V.99. № 11. P. 8407;
<https://doi.org/10.1063/1.465616>
34. Schneder R.H., Schmiedel H. // Phys. Lett. A. 1969. V. 30. № 5. P. 298;
[https://doi.org/10.1016/0375-9601\(69\)91005-6](https://doi.org/10.1016/0375-9601(69)91005-6)
35. Rhim W.K., Pines A., Waugh J.S. // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. № 3. P. 684;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.3.684>
36. Лундин А.А., Зобов В.Е. // ЖЭТФ. 2015. Т. 147. Вып. 5. С. 885;
[doi:10.7868/S004445101505002X](https://doi.org/10.7868/S004445101505002X)
37. Lado F., Memory J.D., Parker G.W. // Phys. Rev. B. 1971. V. 4. P. 1406;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.4.1406>
38. Lee M.H. et al. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. P. 1579;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.1579>
39. Lee M.H., Hong J. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. P. 7734;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.32.7734>
40. Liu J.M., Müller G. // Phys. Rev. A. 1990. V. 42. P. 5854;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.42.5854>
41. Lee M.H., Kim I.M., Cummings W.P., Dekeyser R. // J. Phys. Condens. Matter. 1995. V. 7. P. 3187;
[doi:10.1088/0953-8984/7/16/013](https://doi.org/10.1088/0953-8984/7/16/013)
42. Боднева В.Л., Лундин А.А., Милютин А.А. // ТМФ. 1996. Т. 106. № 3. P. 452;
<https://doi.org/10.4213/tmfl129>
43. Böhm M., Leschke H., Henneke M. et al. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. № 1. P.417.
44. Ильин В.А., Ким Г.Д. Линейная алгебра и аналитическая геометрия. 3-е изд., перераб. и доп. М.: ТК Велби, изд-во Проспект, Гл. XIII 2007.
45. Lundin A.A., Zobov V.E. // Appl. Magn. Reson. 2016. V. 47. № 7. P. 701;
<https://doi.org/10.1007/s00723-016-0770-z>

46. *Zobov V.E., Lundin A.A.* // Appl. Magn. Res. 2021. V.52. № 3. P. 879;
<https://doi.org/10.1007/s00723-021-01342-1>
47. *Krojanski H.G., Suter D.* // Phys.Rev.Lett. 2006. V. 97. P. 150503;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.150503>
48. *Krojanski H.G., Suter D.* // Phys.Rev.A. 2006. V. 74. P. 062319;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.74.062319>
49. *Cho H.Y., Cappellaro P., Cory D. G., Ramanathan C.* // Phys. Rev. B. 2006 V. 74. P. 224434;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.224434>.
50. *Зобов В.Е., Лундин А.А.* // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 9. С. 18.
51. *Прудников А.П., Брычков Ю.А., Маричев О.И.* Интегралы и ряды. В 3-х. т. Т. 1 М.: Наука. 1981. Разд. 2.3.16(2).
52. *Зобов В. Е., Лундин А.А.* // ЖЭТФ. 2022. Т. 162. Вып. 5. С. 778;
doi: 10.31857/S0044451022110189
53. *Alvarez G.A., Kaiser R., Suter D.* // Ann. Phys. (Berlin). 2013. V. 525. № 10–11. P. 833;
<https://doi.org/10.1002/andp.201300096>
54. *Krojanski H. G., Suter D.* // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 090501;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.090501>
55. *Зобов В. Е., Лундин А.А.* // ЖЭТФ. 2011. Т. 139. Вып. 3. С. 519.
56. *Alvarez G.A., Suter D.* // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 104. P. 230403;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.230403>
57. *Зобов В. Е., Лундин А.А.* // ЖЭТФ. 2011. Т. 140. Вып. 6. С. 1150.
58. *Alvarez G.A., Suter D., Kaiser R.* // Science. 2015. V. 349. P. 846;
<https://doi.org/10.1126/science.1261160>
59. *Alvarez G.A., Suter D.* // Phys.Rev.A. 2011. V. 84. P. 012320;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.84.012320>
60. *Зобов В. Е., Лундин А.А.* // Письма в ЖЭТФ. 2023. Т. 117. № 12. С. 929;
doi: 10.31857/S1234567823120091
61. *Федорюк М.В.* Асимптотика: Интегралы и ряды. М.: Наука, 1987. Гл. II, §1.
62. *Уманский С.Я. и др.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 4. С. 31;
doi: 10.31857/S0207401X23040143
63. *Кириллов В.Е., Г.Ю. Юрков В.Е., Коробов М.С. и др.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 11. С. 39;
doi: 10.31857/S0207401X23110043
64. *Морозов Е.В., Ильичёв А.В., Бузник В.М.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 11. С. 54.
doi: 10.31857/S0207401X23110067

ON THE STATISTICAL THEORY OF THE SHAPE OF MULTIPLE QUANTUM NMR SPECTRA IN SOLIDS.

V. E. Zobov^{1*}, A. A. Lundin^{2**}

¹ Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

² Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.

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

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

The statistical model developed in this work allows us to calculate the shape of the multiple quantum (MQ) NMR spectra (the dependence of the amplitudes of the corresponding multiple quantum coherences on their orders) by decomposing the desired time-correlation functions (TCF) over the infinite set of orthogonal operators and by using some well-known facts from the physics of traditional model systems. The resulting expression contains series with terms depending on the gradually growing up with the time number of spins in clusters of correlated spins. The influence of the possible degradation of these clusters on the shape of the spectra is taken into account. Analytical and numerical calculations were performed for various parameter values included in the final expressions. The developed theory adequately describes the results of numerical calculations of the MQ spectra performed by us and experiments: the transformation of the Gaussian profile into an exponential one, the asymptotics (wings) of the spectrum depending on the coherence order M , the dependence of the relaxation rate of the MQ spectrum on M , as well as the narrowing and stabilization of the MQ spectrum under the influence of perturbation.

Keywords: spin, radiospectroscopy, multiple quantum NMR, paramagnets, quantum technology, spin dynamics, multiple spin correlations.

REFERENCES

1. N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound, *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948).
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.73.679>
2. V.O. Zavel'skii and A. A. Lundin, *Russ. J. Phys. Chem. B* **10**, 379 (2016).
<https://doi.org/10.1134/S1990793116030118>
3. A.A. Lundin and V. E. Zobov, *J. Exp. Theor. Phys.*, **127**, 305 (2018)
<https://doi.org/10.1134/S1063776118080216>
4. A.A. Lundin, V.E. Zobov, *Russian Journal of Physical Chemistry B*, **15**, 839 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121050079>
5. A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism* (Clarendon, Oxford, 1961), Chs. 4,6,10.
6. R. Ernst, G. Bodenhausen, and A. Wokaun, *Principles of NMR in One and Two Dimensions* (Clarendon, Oxford, 1987).
7. B. Blumich, *Essential NMR for Scientists and Engineers* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2005).
8. P.-K. Wang, J.-P. Ansermet, S. L. Rudaz, Z. Wang, S. Shore, Ch. P. Slichter, and J.M. Sinfelt, *Science* **234**, 35 (1986).
<https://doi.org/10.1126/science.234.4772.35>
9. J. Baum and A. Pines, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 7447 (1986).
10. S.I. Doronin, A.V. Fedorova, E.B. Fel'dman, and A.I. Zenchuk, *J. Chem. Phys.* **131**, 104109 (2009).
<https://doi.org/10.1063/1.3231692>
11. J. Baum, M. Munovitz, A.N. Garroway, A. Pines, *J. Chem. Phys.* **83**, 2015 (1985).
<https://doi.org/10.1063/1.449344>
12. *Advances in Chemical Physics* / Eds. I. Prigogine, S.A. Rice (Wiley&Sons, 1987). Vol. 66. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/97804701429.29.ch1>
13. R. Balesku, *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics* (Wiley, New York, 1978), Vol. 2.
14. J. Preskill, *Lecture Notes for Physics*, Vol. 229: Quantum Information and Computation (California Inst. Technol., (1998)).
15. V.E. Zobov and A.A. Lundin, *J. Exp. Theor. Phys.*, **131**, 273 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S1063776120060096>
16. A.I. Larkin, Y.N. Ovchinnikov, *JETP*, **28**, 1200, (1969).
17. F.D. Domínguez, M.C. Rodríguez, R. Kaiser, D. Suter, and G.A. Álvarez, *Phys. Rev.A*, **104**, 012402, (2021).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.104.012402>
18. S.H. Shenker, D. Stanford, *J. High Energy Phys.*, **3**, 067 (2014).
[https://doi.org/10.1007/JHEP03\(2014\)067](https://doi.org/10.1007/JHEP03(2014)067)
19. D.E. Parker, X. Cao, A. Avdoshkin, T. Scaffidi, E. Altman, *Phys.Rev.X*, **9**, 041017 (2019).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevX.9.041017>
20. Q. Wang, F. Perez-Bernal, *Phys.Rev.A*, **100**, 062113 (2019).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.100.062113>
21. Y. Gu, A. Kitaev, P. Zhang, *J. High Energy Phys.*, **2022**, 133 (2022).
[https://doi.org/10.1007/JHEP03\(2022\)133](https://doi.org/10.1007/JHEP03(2022)133)
22. C. Gross and I. Bloch, *Science* **357**, 995 (2017).
<https://doi.org/10.1126/science.aal3837>
23. R. Blatt and C.F. Roos, *Nature Phys.* **8**, 277 (2012).
<https://doi.org/10.1038/nphys2252>
24. A.K. Khitrin, *Chem. Phys. Lett.* **274**, 217 (1997)

- [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)00661-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00661-1)
25. *V.E. Zobov and A.A. Lundin*, J. Exp. Theor. Phys., **103**, 904 (2006).
<https://doi.org/10.1134/S1063776106120089>
 26. *V.E. Zobov and A.A. Lundin*, JETP Lett. **105**, 51 (2017).
<https://doi.org/10.7868/S0370274X17080082>
 27. *M. Gattner, Ph. Hauke, and A.M. Rey*, Phys. Rev. Lett. **120**, 040402 (2018).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.040402>
 28. *S.I. Doronin, E.B. Fel'dman, and I.D. Lazarev*, Phys. Rev. A **100**, 022330 (2019).
<https://doi.org/doi:10.1103/Phys.Rev.A.100.022330>
 29. *S.I. Doronin, E.B. Fel'dman, and I. D. Lazarev*, Phys. Lett. A **406**, 127458 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.physleta.2021.127458>
 30. *K. X. Wei, P. Peng, O. Shtanko, I. Marvian, S. Lloyd, C. Ramanathan, and P. Cappelaro*, Phys. Rev. Lett. **123**, 090605 (2019).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.123.090605>
 31. *P.W. Anderson, P.R. Weiss*, Rev. Mod. Phys., **25**, 269 (1953).
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.25.269>
 32. *J.R. Klauder, P.W. Anderson*, Phys. Rev., **125**, 912 (1962).
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.125.912>
 33. *S. Lacelle, S. Hwang and B. Gerstein*, J. Chem. Phys., **99**, 8407 (1993).
<https://doi.org/10.1063/1.465616>
 34. *R.H. Schneder, H. Schmiedel*, Phys. Lett. A, **30**, 298 (1969).
[https://doi.org/10.1016/0375-9601\(69\)91005-6](https://doi.org/10.1016/0375-9601(69)91005-6)
 35. *W.K. Rhim, A. Pines, J.S. Waugh*, Phys. Rev. B, **3**, 684 (1971).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.3.684>
 36. *A.A. Lundin and V.E. Zobov*, J. Exp. Theor. Phys. **120**, 762 (2015).
<https://doi.org/10.1134/S1063776115040093>
 37. *F. Lado, J.D. Memory, G.W. Parker*, Phys. Rev. B, **4**, 1406 (1971).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.4.1406>
 38. *M.H. Lee*, Phys. Rev. Lett., **52**, 1579 (1984).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.1579>
 39. *M.H. Lee, J. Hong*, Phys. Rev. B, **32**, 7734 (1985).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.32.7734>
 40. *J.M. Liu, G. Müller*, Phys. Rev. A, **42**, 5854 (1990).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.42.5854>
 41. *M.H. Lee, I.M. Kim, W.P. Cummings, R. Dekeyser, J. Phys.: Condens. Matter*, **7**, 3187 (1995).
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/7/16/013>
 42. *V.L. Bodneva, A.A. Lundin, and A.V. Milyutin*, Theor. Math. Phys. **106** (3), 370, (1996).
<https://doi.org/10.1007/BF02071482>
 43. *M. Böhm, H. Leschke, M. Henneke, et al.*, Phys. Rev. B, **49**, 5854 (1994).
 44. *V.A. Il'in and G.D. Kim*, Linear Algebra and Analytic Geometry (Mosk. Gos. Univ., Moscow, (2008)), Chap. 13 [in Russian].
 45. *A.A. Lundin, V.E. Zobov*, Appl. Magn. Res. **47**, 701 (2016).
<https://doi.org/10.1007/s00723-016-0770-z>
 46. *V.E. Zobov, A.A. Lundin*, Appl. Magn. Res. **52**, 879 (2021).
<https://doi.org/10.1007/s00723-021-01342-1>
 47. *H.G. Krojanski, D. Suter*, Phys. Rev. Lett., **97**, 150503 (2006).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.150503>
 48. *H.G. Krojanski, D. Suter*, Phys. Rev. A, **74**, 062319 (2006).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.74.062319>
 49. *G. Cho, P. Cappelaro, D. G. Cory, and C. Ramanathan*, Phys. Rev. B **74**, 224434, (2006).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.224434>
 50. *V.E. Zobov, A.A. Lundin*, Russ., J. Phys. Chem., B **2**, 676 (2008).
 51. *A.P., Prudnikov, U.A. Briachkov, O.I. Marichev*, Integraly i ryadi (Moskva, Nauka (1981)), Section 2.3.16(2) [in Russian].
 52. *V.E. Zobov, A.A. Lundin*, J. Exp. Theor. Phys., **135**, 752 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1063776122110139>
 53. *G.A. Alvarez, R. Kaiser, D. Suter*, Ann. Phys. (Berlin) **525**, 833 (2013).
<https://doi.org/10.1002/andp.201300096>
 54. *H.G. Krojanski and D. Suter*, Phys. Rev. Lett. **93**, 090501 (2004).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.090501>
 55. *V.E. Zobov and A.A. Lundin*, J. Exp. Theor. Phys., **112**, 451 (2011).
<https://doi.org/10.1134/S1063776111020129>
 56. *G.A. Alvarez, D. Suter*, Phys. Rev. Lett., **104**, 230403 (2010).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.230403>
 57. *V.E. Zobov and A.A. Lundin*, J. Exp. Theor. Phys. **113**, 1006 (2011).
<https://doi.org/10.1134/S1063776111140111>
 58. *G.A. Alvarez, D. Suter, R. Kaiser*, Science, **349**, 846 (2015).
<https://doi.org/10.1126/science.1261160>
 59. *G.A. Alvarez, D. Suter*, Phys. Rev. A **84**, 012320 (2011).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.84.012320>
 60. *V.E. Zobov and A.A. Lundin*, JETP Letters, **117**, 932 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S0021364023601525>
 61. *M.V. Phedoryuk*, Asimptotika: Integraly i ryadi. (Moskva, Nauka (1987)) Chapter II, §1 [in Russian].
 62. *S.Y. Umanskii et al.*, Russ. J. Phys. Chem. B, **17**, 346 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S199079312302032X>
 63. *V.E. Kirillov, V.E. Yurkov, M.S. Korobov et al.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 17. № 6. P.
 64. *E.V. Morozov, A.V. Ilyichov, V.M. Buznik* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 17. № 6. P. 1361.