Письма в ЖЭТФ, том 91, вып. 7, с. 395 – 397

О затухании амплитуд многоквантовых когерентностей в зависимости от порядка. Асимптотическое поведение

А. А. Лундин[1)]

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 117977 ГСП-1, Москва, Россия

Поступила в редакцию 4 февраля 2010 г.

После переработки 1 марта 2010 г.

Для систем с бесконечным радиусом взаимодействия (модель Ван-дер-Ваальса) получены соотношения, описывающие асимптотическое (в зависимости от порядка n) затухание многоспиновых многоквантовых когерентностей. Полученные результаты совпадают с результатами численного эксперимента для полостей нано-размеров.

Развитие многоимпульсных методов ЯМР конденсированных сред реализовалось к концу 80-х – началу 90-х годов в формирование многоквантовой спектроскопии (МС) ЯМР. Физической основой МС ЯМР является трансформация исходного гамильтониана межъядерных спин-спиновых взаимодействий в некоторый новый гамильтониан (спиновая алхимия) под действием которого первоначальная намагниченность перекачивается в различные многочастичные корреляционные функции (ВКФ) [1 – 3]. С точки зрения квантовых вычислений именно на этом этапе создаются запутанные состояния и возникает "квантовый регистр" (см., например, [4, 5]). Впрочем, как выяснилось недавно [5], этап "спиновой алхимии" не является обязательным для создания "квантового регистра". С этим справляется и обычная секулярная часть диполь-дипольного взаимодействия [5], причем поведение многоспиновой системы, управляемой различными гамильтонианами (трансформированным или обычным диполь-дипольным), в основном одинаково. Последнее не слишком удивительно: все определяется фактически бесконечно большой температурой (высокотемпературное приближение) ядерной спиновой подсистемы и трендами статистической механики необратимых процессов [6].

Основополагающие характеристики МС ЯМР, необходимые как для прикладных исследований, так и для развития физики необратимых процессов – зависимости от времени и от порядка (номера) интенсивностей когерентности различного порядка в многоквантовом спектре. Трудности, возникающие при попытках последовательного решения этой задачи [6, 7], и необходимость в априорной информации для анализа экспериментальных результатов привели для описания распределения указанных интенсивностей к использованию интуитивных моделей. Так, в весьма популярной статистической модели [1, 2] полагают гауссову форму для распределения когерентностей различного порядка в многоквантовом спектре:

$$g_n(\tau) \sim \exp(-n^2/N(\tau)). \tag{1}$$

Отметим, что наблюдаемые экспериментально зависимости обычно не описываются формулой (1) (см., например, [8, 9]). Наиболее существенно это проявляется при больших значениях n [9]. Модель взаимодействия с бесконечным радиусом (Ван-дер-Ваальса) позволяет точно рассчитать интенсивности многоквантовых когерентностей [7]. Целью настоящей работы является расчет асимптотического (большие n) поведения интенсивностей когерентностей и обсуждение на этой основе результатов численного моделирования динамики многоквантовых когерентностей в полостях нано-размеров [9].

Секулярная часть межъядерных диполь-дипольных взаимодействий в неметаллических диамагнитных твердых телах единственно ответственная за динамику спиновой системы и являющаяся базовой для спиновой алхимии, имеет вид [10]

$$H = \sum_{i>j}\{(3/2)b_{ij}S_{zi}S_{zj} - (1/2)b_{ij}\mathbf{S}_i\mathbf{S}_j\} = H^0_{zz} + H_{ex}. \tag{2}$$

Обозначения стандартны [10].

Искомая амплитуда n-й гармоники, наблюдаемая экспериментально, получается после фурье-преобразования ВКФ, описывающей динамику спиновой системы:

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

[1)]e-mail: andylun@orc.ru

$$\Gamma_\varphi(t,\tau) = \mathrm{Sp}\{U^+(\tau)U_\varphi U(t) S_x U^+(t) U_\varphi^+ U(\tau) S_x\}/\mathrm{Sp}\{S_x^2\}. \tag{3}$$

ВКФ (3) отражает последовательность действий, к которым прибегают при создании и наблюдении многоквантовых когерентностей. На первом этапе длительностью t система претерпевает эволюцию с диполь-дипольным (2) (или трансформированным) гамильтонианом. Затем производят разделение возникших многоспиновых когерентностей по числу (поглощаемых) квантов, одновременно помечая их. Последнее реализуют с помощью поворота на некоторый угол φ, вокруг оси x вращающейся системы координат. На последнем этапе добиваются эволюции системы с гамильтонианом $-H$ на временном интервале длительностью τ. В условиях эксперимента обычно $t = \tau$.

Задача вычисления даже и простейшей ВКФ с гамильтонианом (2) сложна в связи с многочастичностью задачи и отсутствием явного малого параметра в гамильтониане (см., например, [11] и ссылки, приведенные там). Расчет же ВКФ (3) радикально сложнее [6, 7]. В связи с этим в работе [7] предполагалось, что коэффициенты $b_{ij} = b = \mathrm{const}$ и не зависят от углов и расстояний. Подобный подход довольно широко распространен в физике магнитных явлений (см., например, [12]). Гамильтониан (2) теперь переписывается в виде

$$H^\infty = \sum_{i>j}\{(3/2)bS_{zi}S_{zj} - (1/2)b\mathbf{S}_i\mathbf{S}_j\}. \tag{4}$$

Поскольку для спина 1/2 слагаемые H_{zz} и H_{ex} теперь коммутируют, а H_{ex} коммутирует также и с S_x, поставленная задача решается точно [7]. Таким образом, получаем:

$$g_n(t,\tau) = I_n(M_2 t\tau)\left(1 + \frac{n^2}{M_2 t\tau}\right)\exp\left\{-\frac{M_2(t^2+\tau^2)}{2}\right\}. \tag{5}$$

Здесь M_2 – второй момент спиновой системы [7, 10], I_n – функция Бесселя мнимого аргумента.

Хотя результаты расчета интенсивностей многоквантовых когерентностей, полученные в рамках модели с бесконечным радиусом взаимодействия, и описывают удовлетворительно экспериментальные результаты в соединениях с обычным диполь-дипольным (или трансформированным) взаимодействием [7, 13], существует класс объектов, для которых модель Ван-дер-Ваальса заведомо применима. Одним из примеров такого рода объектов является газ из атомов (молекул), находящихся в несферических полостях нано-размеров [14, 15]. В таких системах диполь-дипольное взаимодействие не усредняется полностью, но приводит к остаточному гамильтониану (4), что надежно подтверждено экспериментально [14].

Недавно появилась работа [9], в которой численно рассчитывались интенсивности многоквантовых когерентностей, в том числе и высокого порядка, для несферических полостей нано-размеров. Расчет продемонстрировал экспоненциальную, а не гауссову (1) зависимость от порядка для больших значений n. Информация же о поведении интенсивностей высоких порядков в зависимости от номера важна для экспериментальных исследований. От этого зависят и перспективы создания достаточно больших регистров для квантовых вычислений. Неоднократные попытки экспериментально выяснить характер указанной зависимости для больших n, начатые еще в работе [16], оказались сравнительно безуспешными в связи с высоким уровнем погрешности в требуемом интервале измерений. В такой ситуации априорная информация о форме зависимости играет принципиальную роль, в частности для борьбы с погрешностями.

Поскольку характер спин-спиновых взаимодействий не оказывает радикального влияния на искомые интенсивности, целесообразно рассмотреть поведение соотношения (5) для когерентностей высоких порядков. Асимптотическое по n поведение будет определяться асимптотикой функции Бесселя, которая может быть найдена методом перевала с использованием интегрального представления [17]

$$\begin{aligned} I_n(x) &= (1/2\pi i)\int_M e^{ix}\frac{d\mu}{(\mu^2-1)^{1/2}[\mu + (\mu-1)^{1/2}]^n} = \\ &= (1/2\pi i)\int_M \frac{d\mu}{(\mu^2-1)^{1/2}}\times \\ &\times \exp\{\mu x - n\ln[\mu x - n\ln[\mu + (\mu^2-1)^{1/2}]\} = \\ &= (1/2\pi i)\int_M \exp[f(M)]\frac{d\mu}{(\mu^2-1)^{1/2}}. \end{aligned} \tag{6}$$

Для больших значений n ($n > x$, [17]) найдем:

$$I_n(x) \propto (x^n/\sqrt{2\pi n})\exp\{-n(\ln 2n - 1)\}. \tag{7}$$

Таким образом, получаем:

$$\begin{aligned} g_n(t,\tau) &\propto \frac{(M_2 t\tau)^{n-1}}{\sqrt{2\pi}} n^{3/2}\exp\{-n(\ln 2n - 1)\}\times \\ &\times \exp\left\{-\frac{M_2(t^2+\tau^2)}{2}\right\}, \end{aligned} \tag{8}$$

фактически экспоненциальную зависимость интенсивности от порядка, что соответствует результатам численного расчета [9] и свидетельствует в пользу возможного выбора экспоненциальной зависимости в экспериментах [16].

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

---

1. J. Baum, M. Munovitz, A. N. Garroway, and A. Pines, J. Chem. Phys. **83**, 2015 (1985).
2. M. Munovitz and A. Pines, Adv. Chem. Phys. **6**, 1 (1987).
3. Р. Эрнст, Дж. Боденхаузен, А. Вокаун, *ЯМР в одном и двух измерениях*, М.: Мир, 1990.
4. H. G. Krojanski and D. Suter, Phys. Rev. Lett. **97**, 150503, (2006).
5. H. Cho, T. D. Ladd, J. Baugh et al., Phys. Rev. B **72**, 054427 (2005); G. Cho, P. Capprlaro, D. G. Cory, and C. Ramanathan, Phys. Rev. B **74**, 224434 (2006).
6. В. Е. Зобов, А. А. Лундин, ЖЭТФ **130**, 1047 (2006).
7. В. Е. Зобов, А. А. Лундин, ТМФ **141**, 1737 (2004).
8. S. Lacelle, S. Hwang, and B. Gerstein, J. Chem. Phys. **99**, 8407 (1993).
9. S. I. Doronin, A. V. Fedorova, E. B. Fel'dman, and A. I. Zenchuk, J. Chem. Phys. **131**, 104109 (2009).
10. А. Абрагам, *Ядерный магнетизм*, М.: ИИЛ, 1963, гл.4.
11. В. Л. Боднева, А. А. Лундин, ЖЭТФ **135**, 1142 (2009).
12. R. Dekeyser and M. H. Lee, Phys. Rev. B **43**, 8123, 8131 (1991).
13. M. Munovitz and M. Mehring, Chem. Phys. **116**, 79 (1987).
14. J. Baugh, A. Kleinhammes, D. Han et al., Science **294**, 1505 (2001).
15. E. B. Fel'dman and M. G. Rudavetz, J. Exp. Teor. Phys. **98**, 207 (2004).
16. M. Tomaselli, S. Hediger, D. Suter, and R. R. Ernst, J. Chem. Phys. **105**, 10672 (1996).
17. Г. Джеффрис, Б. Свирлс, *Методы математической физики*, том 3, гл.21, М.: Мир, 1970.