

КИНЕТИКА РАЗРАСТАНИЯ КОРРЕЛЯЦИЙ В МНОГОКВАНТОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

© 2025 г. В. Л. Боднева, А. С. Ветчинкин, Б. В. Лидский, А. А. Лундин*,
С. Я. Уманский, Ю. А. Чайкина, А. И. Шушин

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

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

Поступила в редакцию 22.01.2024

После доработки 02.02.2024

Принята в печать 20.02.2024

Показано, что число спинов в кластерах когерентных коррелированных состояний, возникающих в условиях многоквантового ЯМР в твердом теле, экспоненциально растет со временем. Для исследования указанных выше процессов использовано уравнение Смолуховского. Возможные процессы деградации кластеров не учитывались. Полученные результаты хорошо совпадают с экспериментальными данными, по крайней мере, примерно до 10^5 спинов в кластере.

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

DOI: 10.31857/S0207401X25010026

1. ВВЕДЕНИЕ

Бурное (как экспериментальное, так и теоретическое [1–3]) развитие многоимпульсной когерентной спектроскопии ЯМР твердого тела, начавшееся в конце 1960-х годов привело к появлению и дальнейшему интенсивному развитию начиная с 1980-х годов многоквантовой (МК) спектроскопии ЯМР [4–6]. Новые методы ЯМР, появившиеся в связи с совершенствованием МК-спектроскопии, оказались чрезвычайно полезны и эффективны, например, при исследовании кластеров и локальных структур, сформированных, в частности, на поверхностях [7], структур жидких кристаллов [8], полостей наноразмеров [9], для исследования структуры макромолекул, например белков (Нобелевская премия по химии за 2002 год) [10] и т.п.

В основе МК-спектроскопии лежит наблюдение за поведением многоспиновых/многоквантовых когерентных состояний. Многоквантовыми когерентностями называют коррелированные (когерентные) состояния спиновых систем, между которыми возможны переходы с изменением магнитного квантового числа больше чем на единицу. Обычно в МК-спектроскопии ЯМР это изменение отсчитывается от основного заполненного со-

стояния системы с полным спином, равным 0, при высоких температурах. Величина изменения магнитного (спинового) квантового числа называется порядком когерентности. Упомянутые выше когерентные состояния возникают вследствие так называемой “спиновой алхимии”, когда действующий обычно в твердом теле секулярный гамильтониан межъядерных диполь-дипольных взаимодействий (см. ниже) заменяется (вследствие очень быстрого облучения образца определенной последовательностью радиочастотных импульсов) трансформированным гамильтонианом (из “гамильтониана свинца — гамильтониан золота”), несекулярным по отношению к внешнему постоянному магнитному полю [1, 4–6]. Возникающие под действием появившегося нового гамильтониана коррелированные когерентные состояния распространяются по образцу, образуя кластеры коррелированных состояний.

Возникающие когерентные состояния оказались принципиально важны и при изучении физических процессов, необходимых для развития квантовой информатики (создания квантовых регистров) [11]. 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 [11]. 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. Оказывается, что эти ВКФ описывают в принципе распространение (“растекание”) квантовой информации практически по любой многочастичной системе. Указанный процесс распространения принято называть скремблингом (scrambling) (см., например, [12–14] и приведенную там библиографию), а упомянутые выше ВКФ носят в известном смысле универсальный характер.

Построение последовательной теории, описывающей высокотемпературную спиновую динамику твердых тел и сколько-нибудь строгий расчет соответствующих ВКФ, представляет собой чрезвычайно сложную многочастичную и до сих пор малоисследованную задачу. В традиционной статистической модели [4, 5] при помощи простейшей алгебраической оценки числа переходов между уровнями больших кластеров для распределения когерентностей различного порядка M в МК-спектре было фактически эмпирически предложено распределение Гаусса:

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

Второй момент (дисперсия) распределения в этой модели $K(\tau)/2$ определяется средним числом спинов $K(\tau)$, между которыми за время приготовления τ установилась динамическая корреляция [5, 15]. Это число, получившее название числа коррелированных спинов или эффективного (среднего) размера кластера, растет с увеличением времени приготовления τ .

В работах [15, 16] нами было установлено, 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, при отсутствии каких-либо сторонних возмущений растет экспоненциально со временем τ . Хотя указанный результат был получен с помощью специально развитой в ра-

боте [15] весьма сложной диаграммной техники итерационного типа, что существенно затрудняло качественное понимание общей картины происходящего, полученные в работах [15, 16] формулы позволили, в частности, корректно описать экспериментальные данные работ [17–20] по наблюдению возникающих кластеров коррелированных спинов, содержащих вплоть до примерно 10^5 частиц.

Цель настоящей работы – описание функциональной зависимости роста и скорости роста числа коррелированных частиц в кластерах на основе уравнения Смолуховского, описывающего агрегацию частиц [21, 22]. Это позволяет дать качественное описание вышеуказанных экспериментальных фактов. Будем здесь рассматривать процесс разрастания корреляций как процесс слияния (агрегации) кластеров. При этом один спин – это тоже “одночастичный кластер”.

2. ГАМИЛЬТОНИАН, СПИН-СПИНОВЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ КОРРЕЛЯЦИЙ

Как известно [23], основной причиной уширения линий ЯМР в немагнитных диамагнитных твердых телах является секулярная часть межъядерных диполь-дипольных взаимодействий, которая и определяет полностью динамику ядерной спиновой системы:

$$H_d = \sum_{i \neq j} b_{ij} S_{zi} S_{zj} - (1/4) \sum_{i \neq j} b_{ij} (S_{+i} S_{-j} + S_{-i} S_{+j}) = H_{zz}^0 + H_{ff}, \quad (2)$$

где $b_{ij} = \gamma^2 \hbar (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}) / r_{ij}^3$, \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_{ai} – a -компонента ($a = z, +, -$) векторного оператора спина в узле i . Здесь и далее энергия выражается в частотных единицах.

Обычно при использовании импульсных методов в ЯМР твердого тела базовый гамильтониан (2) преобразуют с помощью “спиновой алхимии” в другие гамильтонианы, представляющие интерес для исследователя [1]. Например, в традиционной МК-спектроскопии ЯМР исходный гамильтониан трансформируют в эффективный гамильтониан [4, 5]:

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

несекулярный по отношению к внешней намагниченности. Под его воздействием на так называемом “подготовительном периоде” некоторой длительностью τ первоначальная намагниченность “перекачивается” в различные ВКФ довольно сложной структуры, зависящие от произведения различного числа (Q) спиновых операторов, которые будем называть кластерами. Иными словами, равновесная высокотемпературная матрица плотности в сильном постоянном магнитном поле, имеющая вид [23]

$$\rho_{eq} \propto 1 + \frac{\gamma \hbar H_0}{kT} \sum_{j=1}^N S_{zj}, \quad (3a)$$

где k — постоянная Больцмана, T — температура, N — полное число спинов в образце, превращается в неравновесную матрицу плотности, которую удобно представить в виде суммы недиагональных элементов ρ_M с определенной разностью M магнитных квантовых чисел, получивших название многоквантовых когерентностей (M — порядок когерентности):

$$\rho(\tau) = \exp\{-iH_{eff}\tau\} \rho_{eq} \exp\{iH_{eff}\tau\} = \sum_M \rho_M(\tau), \quad (4)$$

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

где $|QMp\{i\}\rangle$ — базисный оператор, в котором Q односпиновых операторов формируют произведение, связывающие различающиеся на M единиц зеемановские состояния; $\{i\}$ — номера узлов кристаллической решетки, занимаемых данным кластером. Таким образом, $\{i\}$ здесь по существу представляет собой мультииндекс. Суммирование по $\{i\}$ подразумевает суммирование как по множеству кластеров, так и по множеству спинов внутри каждого кластера. Тогда это выражение зависит только от разностей задаваемых им координат, т.е. зависимость от одной из координат отсутствует. Задав эту координату произвольной, получим, что по другим координатам функция достаточно быстро затухает. Кластером здесь называется группа спинов, для которой это выражение не пренебрежимо мало. Индекс “ p ” нумерует разные базисные состояния с одинаковыми значениями Q и M , N — полное число спинов в

системе. Возникшие за время приготовления τ когерентности можно пометить с помощью фазового сдвига ϕ , пропорционального времени [4, 5]. Возникающий фазовый сдвиг пропорционален M_j , где M — целое число. Тем самым Q -спиновые корреляции различают еще и по числу квантов ($M \leq Q$) [4–6]. Далее этим когерентностям можно позволить релаксировать (если это целесообразно) в течение времени t , называемого периодом свободной эволюции, под действием, например, секулярного диполь-дипольного (или его же, но усредненного импульсной последовательностью [1]) гамильтониана (2).

По окончании периода свободной эволюции к системе прикладывается новая импульсная последовательность, изменяющая знак эффективного гамильтониана (3) на противоположный и тем самым производится “обращение времени” [24, 25], вследствие чего порядок вновь перекачивается в наблюдаемую величину — одноквантовую продольную намагниченность. При необходимости амплитуду парциальной (для данного значения M) намагниченности или ее полную величину без “квалификации по сортам” (т.е. по M) можно измерить с помощью $\pi/2$ -импульса, поворачивающего намагниченность в плоскость, перпендикулярную внешнему магнитному полю.

Следует особо отметить, что наблюдение сигналов МК-когерентностей возможно лишь при выполнении определенных условий, вследствие которых все вклады в когерентность данного порядка появляются (после периода восстановления (смешивания)) с одинаковой фазой [4]. В связи с принципиальной важностью этого обстоятельства обсудим указанный аспект МК-спектроскопии подробно.

Амплитуда и фаза парциальной намагниченности полностью определяются предысторией развития спиновой системы. Так, если на подготовительном периоде развитие системы происходит под действием гамильтониана (3) (соответствующий пропагатор $U(\tau) = \exp(-iH_{eff}\tau)$), а в течение периода смешивания τ' — под действием некоторого, вообще говоря, другого гамильтониана H'_{eff} (соответствующий пропагатор $V(\tau') = \exp(-iH'_{eff}\tau')$), полная амплитуда намагниченности описывается следующим выражением [4]:

$$\Gamma_0(\tau, t, \tau') \propto \text{Sp}\{S_z \rho(\tau, t, \tau')\} \propto \text{Sp}\{S_z V^+(\tau') \times \exp(-iH_d(t)U^+(\tau)S_z U(\tau) \exp(iH_d(t)V(\tau')))\}.$$

Вычислим след этого выражения в базисе из собственных функций секулярного диполь-дипольного гамильтониана (2), обозначив их через $|i\rangle, |j\rangle$. Записав комплексные матричные элементы в виде

$$P_{ij}(\tau) = \langle i|U^+(\tau)S_z U(\tau)|j\rangle; Q_{ij}(\tau') = \langle i|V^+(\tau')S_z U(\tau')|j\rangle,$$

получим

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

Здесь ω_i, ω_j – собственные значения (в частотных единицах) гамильтониана (2).

Из изложенного видно, что если гамильтонианы, управляющие развитием спиновой системы на подготовительном периоде и на периоде смешивания различны, то МК-когерентности, созданные на подготовительном периоде, на периоде смешивания будут претерпевать лишь дополнительную трансформацию. Если же оператор, управляющий развитием системы на периоде смешивания, спроектирован так, что $V^+(\tau') = U(\tau)$, либо он отличается от $U(\tau)$ только фазовым множителем φ , т.е. $V^+ = \exp(-i\varphi S_z)U \exp(i\varphi S_z)$, а именно эта ситуация и реализуется с помощью “обращения времени”, наблюдаемый сигнал приобретает вид ряда Фурье по когерентностям различного порядка [4]:

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

Таким образом, при вышеописанном развитии событий каждая из парциальных когерентностей включает в себя вклады от всех когерентностей данного порядка, различаясь с соседними по фазе на $\pm\varphi$.

3. ДИНАМИКА РОСТА И ЭВОЛЮЦИЯ КЛАСТЕРОВ КОГЕРЕНТНЫХ СОСТОЯНИЙ

В данной работе мы предполагаем рассмотреть только прямое и обратное воздействие на ядерную спиновую систему несекулярного гамильтониана (3), приводящего к развитию спиновых корреляций. Воздействие на спиновую систему предполагается двухэтапным: подготовительный период сменяется непосредственно периодом смешивания после “обращения времени”. Возможный между этими этапами промежуточный период свободной эволюции (релаксации) отсутствует

[4–6]. Кроме того, мы не будем рассматривать здесь процессы деградации когерентных состояний (процессы декогеренцизации). Рассмотрение будем проводить в целом, не учитывая возможного разделения по “квантовости”, М. Выдвинутые ограничения позволят в чистом, хотя и несколько идеализированном виде исследовать зависимость скорости развития коррелированных кластеров от времени подготовительного периода.

Будем далее рассматривать процесс разрастания корреляций как процесс слияния (агрегации) кластеров. Как отмечено авторами в работе [26]: “процессы агрегации повсеместны: от скисания молока и коагуляции крови до образования звезд посредством гравитационной аккреции”. Отметим, что при описании процессов агрегации широко используются представления и методы неравновесной статистической механики и реализуются многие ее базовые понятия, такие как скейлинг, фазовые переходы и т.п.

Описание агрегации опирается на бесконечный набор основных кинетических уравнений, описывающих эволюцию распределения масс кластеров $c_k(t)$. При этом для нас важно, что, если все “мономолекулярные единицы” имеют одинаковую массу, символ k становится просто числом частиц в соответствующем кластере и приводимое ниже уравнение [26] становится уравнением для распределения по числу частиц в кластере:

$$\frac{dc_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} D_{ij} c_i c_j - c_k \sum_{i \geq 1} D_{ik} c_i. \quad (5)$$

Перечислим основные предположения [26], лежащие в основе уравнения (5),

1. Пространственная однородность. Предполагается, что система хорошо перемешана, так что вероятности того, что реагенты в непосредственной близости друг к другу факторизуются в произведение одночастичных плотностей – это приближение среднего поля.

2. Предполагается только “парное” взаимодействие кластеров.

3. Масса (количество частиц в кластере) – единственная динамическая переменная. Форма кластера несущественна для эволюции.

4. Термодинамический предел: система достаточно большая, чтобы можно было пренебречь влиянием дискретности.

Приближение среднего поля обычно является асимптотически точным в физическом случае трех

измерений [26]. Основное кинетическое уравнение (5) — чрезвычайно сложный, бесконечный набор взаимозависимых дифференциальных уравнений, которые решаются только для нескольких специальных видов ядра D_{ij} . Впервые решение было исследовано Смолуховским [21] для ядер $D_{ij} = \text{const}$. Однако вообще же вид ядра D_{ij} неизвестен. Иногда его пытаются определить из полученных экспериментальных данных.

В случае непрерывного распределения, когда размеры частиц, участвующих в процессах агрегации, являются непрерывными переменными, дискретная система (5) может быть заменена интегро-дифференциальным уравнением:

$$\frac{\partial f(k, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^k D(k-y, y) f(k-y, t) f(y, t) dy - \int_0^\infty D(k, y) f(x, t) f(y, t) dy. \quad (6)$$

Оператор D называют ядром коагуляции/агрегации. Он описывает скорость, с которой частицы размера k_1 коагулируют с частицами размера k_2 . Аналитическое решение уравнения (6) существует к настоящему моменту для трех видов ядра: $D = \text{const}$, $D = k_1 + k_2$, $D = k_1 k_2$. Для каждой из перечисленных фиксированных функций ядра существует единственное решение этого уравнения [27].

Далее будем рассматривать интегро-дифференциальное уравнение типа (6) с постоянным ядром (константой D , равной p). Тогда уравнение (6) принимает вид [22]

$$\frac{\partial f(k, t)}{\partial t} = -pf(k, t) + p \int_0^k f(k', t) f(k-k', t) dk'. \quad (7)$$

Здесь функция распределения нормирована условием $\int_0^\infty f(k, t) dk = 1$, а p — константа скорости агрегации.

Подчеркнем, что, как мы здесь полагаем, она не зависит от размеров ассоциирующих кластеров, а, следовательно, и от количества частиц в кластере. Для удобства решение уравнения (7) приведено в *Приложении* и имеет вид

$$f(k, t) = \frac{1}{K} \exp\left(-\frac{k}{K}\right). \quad (8)$$

Здесь $K = \int_0^\infty kf(k, t) dk$ — среднее число частиц в кластере в данный момент времени. Отметим, что решение (8) уравнения (7) справедливо, если $t \gg 1/p$ и при этих значениях приведенное решение автомодельно [22].

Автомодельное решение не зависит от начальных условий и “самоподобно” при развитии во времени. Подстановка выражения (8) в (7) далее дает

$$\frac{dK}{dt} = pK, \quad (9)$$

что влечет (если параметр p не зависит от времени) простой экспоненциальный рост среднего числа коррелированных спинов в образце со временем, наблюдавшееся экспериментально при условиях, описанных в начале этого раздела статьи в работах [17–20].

Наша [15, 16] оценка экспериментальных результатов, полученных в работах [17–20] показывает, что для кристаллов адамантана ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) и фторида кальция (CaF_2), имеющих совершенно различные кристаллические структуры, рост числа коррелированных спинов очень хорошо описывается экспоненциальной зависимостью:

$$N(t) = A_e \exp\{a_e t\}, \quad (10)$$

причем

$$a_e = 0.3(M_2)^{1/2}. \quad (11)$$

Для адамантана параметры, найденные [15, 16] методом наименьших квадратов, равны: $A_e^{(A)} = 3.24$, $a_e = 0.0083 \text{ мкс}^{-1}$. Второй момент адамантана, был рассчитан в работе [28]: $(M_2)^{1/2} = 4.19 \text{ кГц}$. К сожалению, для фторида кальция на основании результатов экспериментальной работы [20] определить численные значения констант a_e и A_e непосредственно не представляется возможным, поскольку эксперимент, описанный в этой работе, выполнен на монокристаллическом образце, а ориентация кристалла не указана. Между тем второй момент в монокристаллах CaF_2 весьма существенно зависит от ориентации кристалла по отношению к внешнему магнитному полю [23]. Однако, если ассоциировать показатель экспоненты с показателем Ляпунова, значение константы a_e по крайней мере для трех главных ориентаций внешнего магнитного поля хорошо согласуется [29] с формулой (11).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выше мы рассмотрели процессы роста кластеров коррелированных спинов в идеальных условиях, когда ничто не препятствует их росту. Однако, в принципе, существует множество причин, вызывающих потери когерентности и тем самым деградацию кластеров коррелированных спинов. Изучение этих процессов весьма важно для понимания/исследования процессов распространения квантовой информации. Это является одной из причин, по которой часто в промежутках между подготовительным периодом и периодом смешивания при использовании стандартной методики МК ЯМР [4] включают период свободной эволюции. В течение этого промежутка система развивается под влиянием обычного диполь-дипольного взаимодействия (см. уравнение (2)). С целью исследования процессов потери когерентности в работе [30] стандартная методика МК ЯМР впервые была существенно модифицирована. Декларируемая цель модификации — исследовать вопрос о том, насколько далеко квантовая информация может передаваться при наличии вентилей конечной (и контролируемой экспериментатором) “точности”? Другими словами, авторы исследовали вопрос, сколь большого размера может в таких условиях вырасти кластер коррелированных спинов? В связи с этим, авторы работ [31, 32] наблюдали рост кластеров коррелированных спинов, вводя контролируемое возмущение в создающий их гамильтониан (2). Как предполагалось [30, 31], максимальный размер кластера в такой ситуации окажется ограниченным, причем кластеры максимального размера будут находиться в состоянии динамического равновесия с окружением. Если изначальный размер кластера больше его равновесного значения, он под действием возмущающего гамильтониана (по мнению авторов работ [29, 30]) уменьшается, в то время как невозмущенный гамильтониан приводит лишь к неограниченному росту размера кластера. Указанный равновесный размер кластера, по мнению авторов, уменьшается с ростом интенсивности возмущения. Все изложенное, в соответствии с концепцией работ [30, 31], означает процесс локализации по Андерсону [32], несмотря на фактически бесконечно высокую температуру спиновой системы (см. формулу (3а)).

В связи с изложенным целесообразно отметить, что развиваемый в настоящей работе подход к

указанным проблемам открывает новые возможности для исследований распространения коррелированных состояний и их возможную деградацию в спиновой системе, включая возможную локализацию. В частности, можно (а, вероятно, даже и следует) предполагать, что константа скорости агрегации p из уравнения (6) зависит от времени, что, по-видимому, повлечет нетривиальные последствия. Наконец отметим, что проведенное исследование может быть полезным как для других разделов спектроскопии [33, 34] (включая фемтосекундную спектроскопию), так и для прикладных структурных исследований [35–37].

Благодарим В.Е. Зобова и В.С. Посвянского за полезные обсуждения и замечания.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 122040500060-4).

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Рассмотрим исходное уравнение

$$\frac{\partial f(k, t)}{\partial t} = -pf(k, t) + p \int_0^k f(k', t) f(k - k', t) dk'. \quad (\text{П.1})$$

с условием нормировки

$$\int_0^\infty f(k, 0) dk = 1; \quad p - \text{любое}. \quad (\text{П.2})$$

Пусть

$$g(s, t) = \int_0^\infty f(k, t) e^{-sk} dk. \quad (\text{П.3})$$

Обычно преобразование Фурье используется в форме

$$\left. \frac{\partial g(i\omega, t)}{\partial t} \right|_{\omega=0} = -K(0) \exp(pt). \quad (\text{П.4})$$

Если положить $f(k, t) = 0$ при $k < 0$, то при $s = i\omega$ отличие выражения (П.4) от (П.3) будет только в множителе, равном $1/(2\pi)^{1/2}$. Таким образом, учитывая теорему о свертках [36], получаем уравнение

$$\frac{\partial}{\partial t} g(s, t) = -pg(s, t) + pg^2(s, t). \quad (\text{П.5})$$

Это уравнение легко решается следующим образом:

$$g(i\omega, t) = \frac{g(i\omega, 0)}{g(i\omega, 0) - (g(i\omega, 0) - 1)e^{pt}}. \quad (\text{П.6})$$

Далее из решения (П.6) следует, что $g(0, t) = 1$, и окончательно получаем

$$f(k, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} g(i\omega, t) \exp(i\omega k) d\omega. \quad (\text{П.7})$$

Покажем, что функция $f(k, t)$ из выражения (П.7), где $g(i\omega, t)$ записана в форме (П.6), при условии $tp \gg 1$ имеет вид

$$f(k, t) = \frac{1}{K} \exp\left(-\frac{k}{K}\right); \quad K \equiv K(t) = \int_0^{\infty} kf(k, t) dk. \quad (\text{П.8})$$

Продифференцируем $g(i\omega, t)$ из выражения (П.3) по ω и положим $\omega = 0$. Тогда

$$\left. \frac{\partial g(i\omega, t)}{\partial t} \right|_{\omega=0} = - \int_0^{\infty} kf(k, t) dk = -K(t). \quad (\text{П.9})$$

С другой стороны, продифференцировав $g(i\omega, t)$ из выражения (П.6) и положив $\omega = 0$, получим

$$\left. \frac{\partial g(i\omega, t)}{\partial t} \right|_{\omega=0} = -K(0) \exp(pt). \quad (\text{П.10})$$

Сравнивая выражения (П.9) и (П.10), найдем

$$K(t) = K(0) \exp(pt). \quad (\text{П.11})$$

Поскольку $\int_0^{\infty} f^2(k, t) dk < M = 1$ и при условии, что $\int_0^{\infty} f^2(k, t) dk < M$, где M — не слишком большое число, можно предположить, что функция $g(i\omega, t)$ близка к единице только в окрестностях нуля. Поэтому в формуле (П.6) при условии $tp \gg 1$ следует учесть следующий член в разложении $g(i\omega, t)$ при малых ω . Получим

$$g(i\omega, 0) \approx 1 - K(0)i\omega. \quad (\text{П.12})$$

Таким образом, формула (П.6) для $g(i\omega, t)$ при малых ω может быть записана в виде

$$g(i\omega, t) \approx \frac{1 - i\omega K(0)}{1 - i\omega K(0) + i\omega K(0) \exp(pt)}. \quad (\text{П.13})$$

Так как ω мало, окончательно получим выражение

$$g(i\omega, t) \approx \frac{1}{1 + i\omega K(0) \exp(pt)}. \quad (\text{П.14})$$

Теперь (П.11) с использованием функции $f(k, t)$ с помощью обратного преобразования Фурье функции $g(i\omega, t)$ из выражения (П.14) может быть записана в виде

$$f(k, t) \approx \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(i\omega k)}{1 + i\omega K(t)} d\omega. \quad (\text{П.15})$$

Вычислив этот интеграл (например, с помощью таблиц [38]), мы получим соотношение (8).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках госзадания (тема № 125012200611-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хеберлен У., Меринг М. ЯМР высокого разрешения в твердых телах. Пер. с англ. М.: Мир, 1980.
2. Ivanov Yu. N., Provotorov B. N., Fel'dman E. B. // Zh. Eksp. Teor. Fiz. 1978. V. 75. № 5. P. 1847.
3. Erofeev L. N., Shumm B. A., Manelis G. B. // Ibid. 1978. V. 75 P. 1837.
4. Baum J., Munowitz M., Garroway A. N. et al. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. № 5. P. 2015.
<https://doi.org/10.1063/1.449344>
5. Munowitz M., Pines A. // Adv. Chem. Phys. 1987. V. 66. P. 1.
6. Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А., ЯМР в одном и двух измерениях. Пер. с англ. М.: Мир, 1990.
7. Wang P.-K., Ansermet J.-P., Rudaz S. L. et al. // Science. 1986. V. 234. № 4772. P. 35.
<https://doi.org/10.1126/science.234.4772.35>
8. Baumand J., Pines A. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 7447.
9. Doronin S. I., Fedorova A. V., Fel'dman E. B. et al. // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. № 10. P. 104109.
<https://doi.org/10.1063/1.3231692>
10. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2002/8873-the-nobel-prize-in-chemistry-2002-2002-4>
11. Прескилл Д. Квантовая информация и квантовые вычисления. Пер. с англ. Т. 1. М.: Ижевск: НИЦ Регулярная и хаотическая динамика, 2008.
12. Зобов В.Е., Лундин А.А. // ЖЭТФ. 2020. Т. 158. Вып. 2(8). С. 300.
<https://doi.org/10.31857/S0044451020080076>
13. 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>
14. Зобов В.Е., Лундин А.А. // ЖЭТФ. 2022. Т. 162. Вып. 5(11). С. 778.
<https://doi.org/10.31857/S00444510>
15. Зобов В.Е., Лундин А.А. // ЖЭТФ. 2006. Т. 130. Вып. 6. С. 1047.

16. Зобов В.Е., Лундин А.А. // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 9. С. 18.
17. Krojanski H.G., Suter D. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 090501.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.090501>
18. Krojanski H.G., Suter D. // Ibid. 2006. V. 97. P. 150503.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.150503>
19. Krojanski H.G., Suter D. // Phys. Rev. A. 2006. V. 74. P. 062319.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevA.74.062319>
20. Cho G., Cappelaro P., Cory D. G. et al. // Phys. Rev. B. 2006 V. 74. P. 224434.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.224434>
21. Smoluchowski M.V. // Phys. Zs. 1916. V. 17. P. 585.
22. Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991.
23. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. Гл. 4, 6, 10.
24. 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)
25. Rhim W.K., Pines A., Waugh J.S. // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. № 5. P. 684.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevB.3.684>
26. Крапивский П., Реднер С., Бен-Наим Э. Кинетический взгляд на статистическую физику. Пер. с англ. М.: Научный мир. 2012.
27. Фракталы в физике. Тр. VI Междунар. симпоз. по фракталам в физике (МЦТФ, Триест, Италия, 1985). Пер. с англ. М.: Мир, 1988. Ч. VI.
28. Levy D.H., Gleason K.K. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 20. P. 8125.
29. Боднева В.Л., Лундин А.А. // ЖЭТФ. 2013. Т. 143, № 6. С. 1217.
<https://doi.org/10.7868/S0044451013060220>
30. Alvarez G.A., Suter D. // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 104. P. 230403.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.230403>
31. Alvarez G.A., Suter D., Kaiser R. // Science. 2015. V. 349. P. 846.
<https://doi.org/10.1126/science.1261160>
32. Anderson P.W. Basic Notions of Condensed Matter Physics. Menlo Park (USA): Benjamin/Cummings Publ. Co. 1984.
33. Лундин А.А., Зобов В.Е. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 9. С. 41.
<https://doi.org/10.31857/S0207401x21090077>
34. Уманский С.Я. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 4. С. 31.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23040143>
35. Кириллов В.Е. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 11. С. 39.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23110043>
36. Морозов Е.В., Ильичев А.В., Бузник В.М. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 11, С. 54.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23110067>
37. Шушин А.И., Уманский С.Я., Чайкина Ю.А. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 12. С. 75.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23120105>
38. Диткин В.А., Прудников А.П. Интегральные преобразования и операционное исчисление. М.: Физматгиз, 1961.

KINETICS THE PROLIFERATION OF CORRELATIONS IN MULTIPLE QUANTUM NMR SPECTROSCOPY

V. L. Bodneva, A. S. Vetchinkin, B. V. Lidskiy, A. A. Lundin*,
Y. A. Chaikina, A. I. Shushin, S. Y. Umanskii

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

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

It is shown that the number of spins in clusters of coherently correlated states arising under conditions of multiple quantum NMR – spectroscopy in a solid increases exponentially with time. The Smolukhovskiy equation was used to study the above processes. Possible processes of cluster degradation were not taken into account. The results obtained are in good agreement with the experimental data, at least up to about 10^5 spins in the cluster.

Keywords: spin, radio spectroscopy, multi-quantum NMR, paramagnet, quantum technologies, spin dynamics, multi-spin correlations

REFERENCES

1. U. Haeberlen. *High Resolution NMR in Solids. Selective Averaging*. (Academic Press, New York. San Francisco. London. (1976)).
M. Mehring. *High Resolution NMR Spectroscopy in Solids*. (Springer-Verlag, Berlin. Heidelberg. New York. (1976)).
2. Yu.N. Ivanov, B.N. Provotorov, E.B. Fel'dman. Zh. Eksp. Teor. Fiz. **75**, 1847 (1978).
3. L.N. Erofeev, B.A. Shumm, G.B. Manelis. Zh. Eksp. Teor. Fiz., **75**, 1837 (1978).
4. J. Baum, M. Munowitz, A.N. Garroway, A. Pines. J. Chem. Phys., **83**, 2015, (1985).
<https://doi.org/10.1063/1.449344>
5. M. Munowitz, A. Pines. Adv. Chem. Phys., **66**, 1, (1987).
6. R. Ernst, G. Bodenhausen, and A. Wokaun, *Principles of NMR in One and Two Dimensions* (Clarendon, Oxford, 1987).
7. P.-K. Wang, J.-P. Ansermet, S. L. Rudaz, Z. Wang, S. Shore. Ch. P. Slichter, J.M. Sinfelt, Science **234**, 35 (1986).
<https://doi.org/10.1126/science.234.4772.3>
8. J. Baumand, A. Pines, J. Am. Chem. Soc. **108**, 7447 (1986).
9. 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>
10. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2002/8873-the-nobel-prize-in-chemistry-2002-2002-4>
11. J. Preskill, *Lecture Notes for Physics*, Vol. **229**: *Quantum Information and Computation* (California Inst. Technol., (1998))
12. V.E. Zobov, A.A. Lundin J. Exp. Theor. Phys., **131**, 273 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S1063776120060096>
13. F.D. Domínguez, M.C. Rodríguez, R. Kaiser, D. Suter, G.A. Álvarez, Phys. Rev. A, **104**, 012402, (2021).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.104.012402>
14. V.E. Zobov, A.A. Lundin. J. Exp. Theor. Phys., **135**, 752 (2022)
<https://doi.org/10.1134/S1063776122110139>.
15. V.E. Zobov, A.A. Lundin. J. Exp. Theor. Phys., **103**, 904 (2006).
<https://doi.org/10.1134/S1063776106120089>
16. V.E. Zobov, A.A. Lundin. Russ. J. Phys. Chem., B **2**, 676 (2008).
17. H.G. Krojanski, D. Suter, Phys. Rev. Lett. **93**, 090501 (2004).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.090501>
18. H.G. Krojanski, D. Suter, Phys. Rev. Lett., **97**, 150503 (2006).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.150503>.
19. H.G. Krojanski, D. Suter. Phys. Rev. A, **74**, 062319 (2006).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.74.062319>
20. G. Cho, P. Cappelaro, D.G. Cory, C. Ramanathan, Phys. Rev. B **74**, 224434, (2006).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.224434>
21. M.V. Smoluchowski. Phys. Z., **17**, 585, (1916).
22. B.M. Smirnov. *Fizika Fraktal'nykh klasterov*, (Moskva, Nauka (1991)), [in Russian].
23. A. Abragam. *The Principles of Nuclear Magnetism* (Clarendon, Oxford, 1961), Chs. 4,6,10.
24. 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) Get rights and content.
25. W.K. Rhim, A. Pines, J.S. Waugh. Phys. Rev. B, **3**, 684 (1971).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.3.684>.
26. P.L. Krapivsky, S. Redner, E. Ben-Naim. *A Kinetic View of Statistical Physics*, (Cambridge University Press (2010)). ISBN-13 978-0-521-85103-9
27. Proceedings of the Sixth Trieste International Symposium on Fractals in Physics. *Fractals In Physics*, (ICTP, Trieste, Italy, July 9-12, (1985)).

28. D.H. Levy, K.K. Gleason. J. Phys. Chem., **96**, 8126, (1992).
29. V.L. Bodneva, A. A. Lundin. JETP, **116**, 1050, (2013).
[https://doi.org/ 10.1134/S1063776113060022](https://doi.org/10.1134/S1063776113060022).
30. G.A. Álvarez, D. Suter. Phys. Rev. Lett., **104**, 230403 (2010).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.230403>.
31. G.A. Álvarez, D. Suter, R. Kaiser. Science, **349**, 846 (2015).
<https://doi.org/10.1126/science.1261160>.
32. P.W. Anderson. *Basic Notions of Condensed Matter Physics*, (The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc. Advanced Book Program, (1984)).
33. A.A. Lundin, V.E. Zobov. Russ. J. Phys. Chem. B, **15**, № 5, 839 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121050079>
34. S.Y. Umanskii et al. Russ. J. of Phys. Chem. B, **17**, 346 (2023).
[https://doi.org/ 10.1134/S199079312302032X](https://doi.org/10.1134/S199079312302032X)
35. V.Ye. Kirillov et al. Russ. J. of Phys. Chem. B, **17**, № 6, 1346 (2023).
[https://doi.org/ 10.31857/S0207401X23110043](https://doi.org/10.31857/S0207401X23110043)
36. Ye.V. Morozov, A.V. Il'ichyov, V.M. Buznik. Russ. J. of Phys. Chem. B, **17** № 6, 1361 (2023).
[https://doi.org/ 10.31857/S0207401X23110067](https://doi.org/10.31857/S0207401X23110067)
37. A.I. Shushin, S.Ya. Umanskii, Yu.A. Chaikina. Russ. J. Phys. Chem. B, **17**, № 6, 1403, (2023).
[https://doi.org/ 10.1134/S1990793123040176](https://doi.org/10.1134/S1990793123040176).
38. V.A. Ditkin, A.P. Prudnikov. *Integral'nye Preobrazovaniya i Operatsionnoe Ischislenie*, (Izd-vo Fyz.-Mat. Literaturny (1961)).