

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

УДК 39.143.43

СИГНАЛ СВОБОДНОЙ ПРЕЦЕССИИ ЯМР ТВЕРДОГО ТЕЛА, ЕГО
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОСРЕДСТВОМ СИСТЕМЫ КЛАССИЧЕСКИХ
МАГНИТНЫХ МОМЕНТОВ И КВАНТОВЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ

© 2021 г. А. А. Лундин^{1*}, В. Е. Зобов^{2**}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

²Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ Сибирского отделения
Российской академии наук, Красноярск, Россия

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

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

Поступила в редакцию 02.09.2020;

после доработки 29.10.2020;

принята в печать 20.11.2020

В последнее десятилетие ЯМР активно применяется для исследования основных принципов действия квантовых компьютеров. Предполагается, что в их быстрой работе существенную роль играют квантовые корреляции. Они существуют как при низких, так и при высоких температурах. В то же время временные корреляционные функции ядерных спиновых систем твердых тел определяют наблюдаемые сигналы и при традиционных реализациях ЯМР. Разделение подобных сигналов на квантовые и классические составляющие ранее не проводилось и будет выполнено в предлагаемой работе для важнейшей из корреляционных функций, наблюдаемых при магнитном резонансе — сигнала свободной прецессии.

Ключевые слова: спин, парамагнетик, квантовые технологии, спиновая динамика, квантовые вычисления.

DOI: 10.31857/S0207401X21090077

1. ВВЕДЕНИЕ

Форма спектров поглощения ЯМР или их фурье-образов — сигналов свободной прецессии (ССП) с первых дней после открытия ЯМР и по настоящее время является одним из основных источников информации о структуре вещества, подвижности в нем, электронно-ядерных взаимодействиях и электронном строении, фазовых переходах и т.п. Это обеспечило широчайшие приложения ЯМР: от исследований в области физики и химии конденсированного состояния до биологии и медицины [1–4]. В дальнейшем развитие и совершенствование многоимпульсных методов ЯМР позволило улучшить с помощью “редактирования” спектров процесс извлечения актуальной информации об исследуемом веществе и заметно улучшить ее понимание [3]. Помимо сказанного, совершенствование и развитие импульсных методов позволило существенно углубить и расширить исследования в области неравновесной статистической механики и добиться получения уникальной информации в этой области фундаментальной физики. Достаточно вспомнить о явлении “обращения времени” (эхо Лошмидта) [5, 6].

Необходимо отметить, что исследуемые методами ЯМР ядерные спиновые системы, которые включают различные многочастичные временные корреляционные функции (ВКФ), являются подходящей базой для изучения и развития физики неравновесных процессов в квантовых многочастичных системах, динамического (в отличие от термодинамического) поведения многочастичных систем, развития корреляций в них и деградации последних. Другими словами, они являются (по мнению Н. Бломбергена) великолепной “лабораторией” статистической физики, в которой можно детально изучать такие процессы, как возникновение и разрастание межспиновых корреляций, контролировать спиновую динамику и процессы перераспределения квантовой информации по состояниям (scrambling), что важно, например, для квантовой метрологии [7, 8].

Интенсивное развитие экспериментальной техники многоимпульсного ЯМР породило и весьма широкие возможности для трансформации спиновых гамильтонианов. Разработанные процедуры получили название “спиновой алхимии”. Их появление, в свою очередь, открыло новые перспек-

тивы для исследований. Так, совершенствование многоквантовой спектроскопии ЯМР сделало возможным создание многочастичных “квантовых регистров” (вплоть до $\approx 10^5$ коррелированных спинов), исследование их поведения (релаксации и потери когерентности), апробирование и развитие методов обработки квантовой информации, что по существу означает появление и развитие новых квантовых технологий [8].

Отмеченные обстоятельства дополнительно усилили неослабевающий интерес к исследованию различных ВКФ ядерных спиновых систем, важнейшей из которых является ССП. За истекшие с момента открытия ЯМР годы были опубликованы сотни работ, посвященных этой проблеме. Однако мы не будем рассматривать здесь все многообразие развиваемых подходов и методов применительно к этой задаче (см., например, работы [9, 10] и цитируемую там литературу) и остановимся на наиболее существенных.

В 1973 году появилась статья [11], в которой рассчитывался ССП классических магнитных моментов, размещенных на простой кубической решетке. Указанная структура имитировала структуру монокристалла CaF_2 – традиционного и общепринятого “пробного” кристалла для исследования формы спектров ЯМР (или ССП). Авторы использовали фрагмент из 216 ядер с периодическими граничными условиями. Полученные результаты на удивление неплохо воспроизводили ряд характерных черт ССП при всех основных ориентациях кристалла по отношению к внешнему магнитному полю. Причины успешности этого моделирования были нами объяснены в работе [12] (см. также ниже по тексту).

Результаты работы [11] стали вызывать особенный интерес в последнее десятилетие, в частности, и в связи с чисто практическими соображениями. Дело в том, что возможность замены квантовых магнитных моментов классическими радикально снижает требования к памяти ЭВМ, используемых при расчетах. Так N -спиновая квантовая система требует для описания $(2S+1)^N$ комплексных чисел, а классическая – только $2N$ (по два полярных угла на каждый спин). В то же время расчеты ВКФ для ЯМР оказались востребованными при исследовании распространения корреляций в парамагнитных спиновых системах при реализации числового регистра. Так, в работах [13–15] были рассмотрены возможности “сшивки” и “гибридизации” квантовомеханических и классических расчетов. В частности, развитый в этих работах метод позволил добиться хороших результатов и для ССП решеток малой размерности (квазиодномерных).

Поскольку для быстродействия квантовых компьютеров важную роль должны играть квантовые корреляции (как при низких, так и при характерных для ЯМР высоких температурах) [16, 17],

интерес исследователей стал проявляться не только по отношению к прямому расчету корреляций, но и к их разделению на квантовые и классические составляющие (см., например, обзор [16]). Указанное разделение может быть выполнено также и для спиновых ВКФ, которыми определяются сигналы в традиционных методиках ЯМР для случая твердых тел, что сделано нами на примере сигнала свободной прецессии.

2. ГАМИЛЬТониАН И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ

Секулярная часть межъядерных диполь-дипольных взаимодействий, практически единственно ответственная за динамику спиновой системы в условиях ЯМР в немагнитных диамангнитных твердых телах, имеет вид [2]

$$H = \sum_{i>j} \{ (3/2)b_{ij}S_{zi}S_{zj} - (1/2)b_{ij}S_i^+S_j^- \} = H_{zz}^0 + H_{ex} = \sum_{i>j} \{ b_{ij}S_{zi}S_{zj} - (1/4)b_{ij}(S_i^+S_j^- + S_i^-S_j^+) \} = H_{zz} + H_{ff}, \quad (1)$$

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

Равновесная матрица плотности в сильном постоянном магнитном поле H_0 описывается выражением [2]

$$\hat{\rho}_{eq} = \frac{\exp(-H/kT)}{\text{Sp}\{\exp(-H/kT)\}} = \exp\left(-\frac{\gamma \hbar H_0}{kT} \sum_{j=1}^N S_{zj}\right) L^{-1}, \quad (2)$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура, H – гамильтониан системы, N – полное число спинов в образце, L – статсумма.

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

$$\Gamma_0(t) = \text{Sp}\{\rho(t)S_x\} / L_0, \quad (3)$$

или $\Gamma_0(t) = \sum_{n=0}^{\infty} i^n (M_n/n!) t^n$.

Здесь L_0 – нормировочный множитель, обеспечивающий начальное условие $\Gamma_0(0) = 1$; $\{M_n\}$ – моменты, т.е. коэффициенты разложения в ряд по степеням времени ССП. При традиционных экспериментах, в которых используется магнитный резонанс, спиновая температура обычно существенно превосходит энергию зеемановского и

других взаимодействий в спиновой системе. В связи с этим мы, как обычно, ограничимся исследованием ВКФ в высокотемпературном приближении, и, поскольку температура очень высока по сравнению с межъядерным диполь-дипольным взаимодействием, лишь моменты четного порядка отличны от нуля, а ССП, таким образом, — четная функция времени, причем ССП и равновесная матрица плотности в принятом высокотемпературном приближении соответственно описываются формулами

$$\begin{aligned} \Gamma_0(t) &\rightarrow \text{Sp}\{S_x(t)S_x\}/\text{Sp}\{S_x^2\} = \\ &= \text{Sp}\{S^+(t)S^-\}/\text{Sp}\{S^+S^-\}, \\ \rho_{eq} &\sim 1 + \frac{\gamma\hbar H_0}{kT} \sum_{j=1}^N S_{zj}, \end{aligned} \quad (3a)$$

где $S_x = \sum_{i=1}^N S_{xi}$ — суммарная x -компонента спина системы, N — полное число ядерных спинов в образце. Зависимость $S_x(t)$ задается уравнением Гейзенберга:

$$dS_x/dt = i[H, S_x]. \quad (4)$$

Использование соотношений (3), (4) приводит к хорошо известному выражению для моментов:

$$M_n = (i/\hbar)^n \text{Sp}\{ \underbrace{[H, [H, \dots [H, S_x]]]}_n S_x \} / \text{Sp}(S_x^2). \quad (5)$$

Выражения, совершенно аналогичные соотношениям (3)–(5), могут быть записаны и для классических механических моментов [12]. При этом квантовый момент $\hbar S_x$ заменяется классическим моментом l . Функция $\Gamma_0^{cl} = \langle l_x(t)l_x \rangle / l_x^2$ полностью соответствует ВКФ из соотношения (3a), $\langle \dots \rangle$ есть среднее по ансамблю, эквивалентное усреднению по начальным ориентациям каждого спина l ; $l_x(t) = \sum_{i=1}^N l_{xi}(t)$, где $l_{xi}(t)$ — решение уравнения движения для классических моментов, которое в векторной форме может быть записано в виде

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} l_x(t) &= \sum_{j=1}^N [H_{loc}^j \mathcal{M}_j(t)]_x = \\ &= \sum_{j \neq j_1} \gamma^2 b_{j,j_1} (l_{zj} l_{y j_1} + 0.5 l_{y,j_1} l_{z,j}). \end{aligned} \quad (6)$$

Локальное поле, действующее на “ j ”-тый спин в кристалле — вектор, имеющий три компоненты:

$$\begin{aligned} (H_{loc}^j)_x &= -\frac{1}{2} \sum_i b_{ij} l_{xi}, \quad (H_{loc}^j)_y = -\frac{1}{2} \sum_i b_{ij} l_{yi}, \\ (H_{loc}^j)_z &= \sum_i b_{ij} l_{zi}. \end{aligned}$$

Выражение (6) может быть переписано в форме, совершенно эквивалентной квантовомеханическому соотношению (4), если воспользоваться уравнени-

ями классической механики в форме Гамильтона и учесть правила вычисления скобок Пуассона для компонент момента количества движения [18] ($[l_x, l_y]_p = l_z$, с соответствующей циклической перестановкой):

$$dl_x/dt = [H, l_x]_p. \quad (6a)$$

Таким образом [12],

$$\begin{aligned} \Gamma_0^{cl} &= \sum_0^\infty M_n^{cl} \frac{t^n}{n!}, \\ M_n^{cl} &= \frac{1}{\langle l_x^2 \rangle} \left\langle \underbrace{[H, [H, \dots [H, l_x]_p]_p]_p}_n l_x \right\rangle. \end{aligned} \quad (7)$$

Выражение (7) полностью соответствуют формулам (3), (5) как по форме, так и по содержанию (сравните коммутатор $[S_x, S_y] = iS_z$ и скобку Пуассона $[l_x, l_y]_p = l_z$). Разница возникает лишь при усреднении. Например, для квантовомеханического случая необходимо вычислить след, а в классическом — проинтегрировать по полярным координатам (углам ϑ_i, φ_i) каждого из спинов.

При вычислении моментов в соотношениях (5) и (7) прежде всего необходимо вычислить коммутаторы (скобки Пуассона). Для того чтобы результат оказался отличным от нуля необходимо, чтобы в процессе вычислений у коммутируемых выражений каждый раз совпадал по крайней мере один решеточный индекс. При этом, если на каждом этапе последовательных коммутаций **совпадает ровно один индекс**, окончательное выражение содержит максимальное количество суммирований по решеточным индексам, а операторная часть будет содержать после спаривания лишь квадраты операторов (моментов). В результате усреднения соответствующие вклады от операторов и классических моментов в этом приближении полностью совпадают, а решеточные суммы оказываются пропорциональными числу примерно эквивалентных ближайших соседей, окружающих спин в решетке [12]. Таким образом, для момента порядка $2n$ при большом числе эквивалентных соседей ($Z \rightarrow \infty$) справедлива следующая оценка: $b^{2n} Z^n$ [12]. При совпадении же большего числа индексов, число ближайших соседей оказывается возвышенным в меньшую степень. Из сказанного следует [12], что расхождение между моментами квантовой и классической систем возникает лишь после усреднения в более низких порядках по числу соседей Z , что и объясняет успех работы [11]. В то же время спаривание, соответствующее более низким порядкам по числу соседей, приводит к появлению спиновых операторов (классических моментов) в большей второй степени; в результате появляется различие в средних значениях, полученных для “конструкций”,

составленных из спинов и классических моментов.

В работе [12] мы были в состоянии определить квантовые поправки лишь к первым восьми моментам за счет знания их точных выражений [19]. Таким образом, в целом доля квантовых корреляций в ССП в работе [12] оценена не была. Соответствующая оценка проведена в следующем разделе.

3. РАЗДЕЛЕНИЕ НА КВАНТОВЫЕ И КЛАССИЧЕСКИЕ КОРРЕЛЯЦИИ

Одним из возможных подходов к решению сформулированной задачи является редукция многоспиновой матрицы плотности. Обычно ограничиваются низшим приближением: двухспиновой матрицей плотности с последующим анализом парных корреляций [16]. В работах [20, 21] такой подход применен к одномерной XY-цепочке, а в работе [22] – к спинам в нанополости с равными дипольными взаимодействиями между двумя любыми спинами. В обоих случаях были взяты спины со спиновым квантовым числом $S = 1/2$. В настоящей работе рассматриваются решетки из спинов со спиновым квантовым числом S произвольной величины (квадрупольные эффекты не рассматриваются). Мы выполним редукцию многоспиновой матрицы плотности к двухспиновой матрице. Затем, следуя работе [23], выполним расчет долей квантовых и классических корреляций: для $S = 1/2$ – с помощью ортогонального измерения Неймана, тогда как при $S > 1/2$ – с помощью обобщенных POVM-измерений (positive-operator-valued-measure) с базисом из спиновых когерентных состояний (СКС) [24]. В дополнение к системам с диполь-дипольным взаимодействием будут рассмотрены модельные решетки с взаимодействием только между спиновыми компонентами, параллельными постоянному магнитному полю (типа взаимодействия Изинга (см. гамильтониан (1)). Последнее позволяет получить точное решение поставленной задачи.

Для наблюдения сигнала ЯМР на систему действуют импульсом радиочастотного магнитного поля, вызывающим поворот спинов на угол 90° вокруг оси y вращающейся системы координат:

$$\hat{\rho}(0) = \hat{Y}\hat{\rho}_{eq}\hat{Y}^{-1} = (1 + \beta\hat{S}_x)/L.$$

Эта начальная матрица плотности будет изменяться со временем:

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(t) &= \hat{U}(t)\hat{\rho}(0)\hat{U}^{-1}(t) = [1 + \beta\hat{U}(t)\hat{S}_x\hat{U}^{-1}(t)]/L = \\ &= [1 + \beta\Delta\hat{\rho}(t)]/L, \end{aligned} \quad (8)$$

порождая в конечном итоге ССП, определяемый соотношением (3). Здесь $\hat{U}(t) = \exp(-iHt/\hbar)$ – оператор эволюции с гамильтонианом H .

Как отмечалось выше, мы полагаем, что система находится в равновесии в сильном постоянном магнитном поле, превосходящем спин-спиновое взаимодействие (1) с матрицей плотности (2). В этом начальном состоянии корреляции отсутствуют. В процессе эволюции состояния (8) в системе образуются динамические корреляции. Далее, в соответствии с намеченной выше программой, следует редуцировать многоспиновую матрицу плотности (8) к двухспиновой матрице с последующим анализом парных корреляций и их разделением на квантовые и классические части (составляющие) [16, 20–24]. Для редукции выберем два спина в узлах i и j и вычислим след в выражении (8) по всем остальным спиновым переменным. У получившейся матрицы плотности $\hat{\rho}_{ij}(t)$ останется зависимость только от спиновых состояний двух спинов, i и j (см., например, формулы (21) и (34) ниже). В общих формулах (9)–(16) настоящего раздела мы присвоим спинам i и j номера соответственно 1 и 2, тем самым переходя к редуцированной матрице плотности:

$$\hat{\rho}_{12}(t) = [1 + \beta\Delta\hat{\rho}_{12}(t)]/L. \quad (8a)$$

Мерой корреляции между спинами может служить взаимная информация [16, 25]

$$I(\hat{\rho}_{12}) = S_N(\hat{\rho}_1) + S_N(\hat{\rho}_2) - S_N(\hat{\rho}_{12}), \quad (9)$$

где $S_N(\hat{\rho}) = -Sp\{\hat{\rho} \log_2 \hat{\rho}\}$ – энтропия фон Неймана; $\hat{\rho}_1 = Sp_2\hat{\rho}_{12}$, $\hat{\rho}_2 = Sp_1\hat{\rho}_{12}$ – матрицы плотности, редуцированные до одного спина. Энтропию фон Неймана будем вычислять в низшем порядке по β [17, 23]:

$$S_N(\hat{\rho}) = -Sp\{\hat{\rho} \log_2 \hat{\rho}\} \approx \log_2 L - \frac{\beta^2}{2L \ln 2} Sp(\Delta\hat{\rho})^2.$$

В указанном высокотемпературном приближении для взаимной информации (9) получаем

$$\begin{aligned} I(\hat{\rho}_{12}) &= \frac{\beta^2}{2 \ln 2} \left\{ \frac{1}{L_{12}} Sp(\Delta\hat{\rho}_{12})^2 - \frac{1}{d} Sp_1(\Delta\hat{\rho}_1)^2 - \right. \\ &\left. - \frac{1}{d} Sp_2(\Delta\hat{\rho}_2)^2 \right\}, \quad L_{12} = d^2, \quad d = 2S + 1. \end{aligned} \quad (10)$$

Взаимная информация (9) является мерой полных корреляций, являющихся суммой классических и квантовых корреляций. Для вычисления классических корреляций двух случайных величин – ориентаций двух магнитных моментов в нашем случае – нужно найти распределение вероятностей их величин. В квантовой механике [16, 25] такое распределение может быть получено из матрицы плотности $\hat{\rho}_{12}(t)$ квантовой системы посредством измерения соответствующих наблюдаемых. Измерение означает установление

связи микроскопической квантовой наблюдаемой с измеримой на макроскопическом приборе “переменной-указателем”. Для $S = 1/2$ мы выполним ортогональное измерение Неймана, тогда как при $S > 1/2$ мы применим обобщенные POVM-измерения [16, 25], которые позволяют извлечь большую часть классических корреляций в этом случае.

При ортогональном измерении фон Неймана проводится проецирование состояния $\hat{\rho}_{12}(t)$ на некоторый полный базис из ортогональных волновых функций $|\Psi_m\rangle$ с помощью полной системы проекторов:

$$\hat{\Pi}_m = |\Psi_m\rangle\langle\Psi_m|, \quad \sum_m \hat{\Pi}_m = 1. \quad (11)$$

Для системы с $S = 1/2$ полный набор взаимно ортогональных проекторов первого спина состоит из двух проекторов общего вида:

$$\hat{\Pi}_{1\pm} = \frac{1}{2}[1 \pm (n_x \hat{\sigma}_{1x} + n_y \hat{\sigma}_{1y} + n_z \hat{\sigma}_{1z})], \quad (12)$$

где n_α – направляющие косинусы, $\hat{\sigma}_\alpha$ – матрицы Паули, $\alpha = x, y, z$.

После проецирования по первому спину редуцированная матрица плотности $\hat{\rho}_{12}(t)$, определяемая соотношением (8а), преобразуется к виду

$$\hat{\Pi}_1(\hat{\rho}_{12}) = \frac{1}{L} \times \left[1 + \beta \sum_m (\hat{\Pi}_{1m} \otimes \hat{E}_2) \Delta \hat{\rho}_{12}(t) (\hat{\Pi}_{1m} \otimes \hat{E}_2) \right], \quad (13)$$

где \hat{E}_2 – единичная матрица. Тем самым мы представили ее в виде ансамбля чистых состояний, описывающих результаты измерений. Поскольку в каждом состоянии наблюдаемая величина теперь имеет вполне определенное значение, то она ведет себя как классическая переменная, необходимая для расчета классических корреляций.

При обобщенных POVM-измерениях функции $|\Psi_m\rangle$ в операторах (11) могут быть неортогональны. Тогда эти операторы, строго говоря, уже не являются проекторами [25]. Считается, что наиболее близким к состояниям классического момента являются спиновые когерентные состояния (состояния Блоха) [24]:

$$|\theta, \varphi\rangle = R(\theta, \varphi)|S\rangle = \sum_{m=-S}^{m=S} (C_{2S}^{S+m})^{1/2} (\cos \theta/2)^{S+m} (e^{i\varphi} \sin \theta/2)^{S-m} |m\rangle, \quad (14)$$

где θ – полярный, а φ – азимутальный углы на единичной сфере (сфере Блоха); C – биномиальный коэффициент; $|m\rangle$ – базис из собственных состояний оператора S_z с определенным значе-

нием m проекции на ось z , которое принимает $2S + 1$ значений: $-S, -S + 1, \dots, S - 1, S$.

Состояния (14) получаются из основного состояния $|S\rangle$ с помощью оператора поворота $\hat{R}(\theta, \varphi)$ и являются суперпозицией состояний с разными проекциями m . В состоянии (14) средние значения проекций спина:

$$\langle \theta, \varphi | \hat{S}_z | \theta, \varphi \rangle = S \cos \theta, \quad \langle \theta, \varphi | \hat{S}_x | \theta, \varphi \rangle = S \sin \theta \cos \varphi, \\ \langle \theta, \varphi | \hat{S}_y | \theta, \varphi \rangle = S \sin \theta \sin \varphi,$$

те же, что и у классического момента. Для базиса из СКС выполняется условие полноты:

$$\frac{2S + 1}{4\pi} \int |\theta, \varphi\rangle\langle\theta, \varphi| \sin \theta d\theta d\varphi = 1,$$

однако базис не является ортогональным.

Возьмем систему СКС в качестве измерительного базиса в (11) и выполним POVM-измерение на первом спине, которое сводится к умножению $\hat{\rho}_{12}(t)$ на СКС и вычислению следа. В результате получаем классическую функцию плотности вероятности распределения по значениям углов:

$$\hat{\rho}_2(\theta_1 \varphi_1; t) = \frac{(2S + 1)}{4\pi} \text{Sp}_1\{\hat{\rho}_{12}(t) |\theta_1, \varphi_1\rangle\langle\theta_1, \varphi_1| \otimes E_2\} = \frac{(2S + 1)}{4\pi} \langle \theta_1, \varphi_1 | \hat{\rho}_{12}(t) | \theta_1, \varphi_1 \rangle. \quad (15)$$

Теперь для вычисления энтропии Шеннона мы должны вычислить интеграл по сфере Блоха:

$$S_{ShN}(\hat{\rho}_2(\theta_1 \varphi_1; t)) = - \int \text{Sp}_2\{\hat{\rho}_2(\theta_1 \varphi_1; t) \log_2 \hat{\rho}_2(\theta_1 \varphi_1; t)\} \sin \theta_1 d\theta_1 d\varphi_1.$$

Взаимная информация $I(\hat{\Pi}_1(\hat{\rho}_{12}))$, вычисленная по формулам (10), (13) и (15) для этой матрицы, будет служить мерой классических корреляций. Однако полученная величина зависит от выбранного базиса (11). В соответствии с рецептом из работы [16] предлагается перебрать все базисы и в качестве универсальной меры взять максимальное значение корреляции $I(\hat{\Pi}_1(\hat{\rho}_{12}))$. Такую программу удастся выполнить только в некоторых простых случаях, например для двухуровневой системы. Если вычесть из всех корреляций (9) классическую часть, то мы получим их квантовую часть:

$$Q_{12} = I(\hat{\rho}_{12}) - I(\hat{\Pi}_1(\hat{\rho}_{12})). \quad (16)$$

После проведения минимизации этой величины по измерительным базисам получаем энтропийную меру квантовых корреляций – квантовый дискорд D_{12} (quantum discord) [16]. Мера из соотношения (16) без проведения оптимизации получила название дискорд, который зависит от измерительного базиса (measurement dependent discord) [16].

Общий случай полного диполь-дипольного взаимодействия с гамильтонианом (1) обсуждается ниже. Предварительно рассмотрим ситуацию, когда система взаимодействует только через “изинговскую” часть гамильтониана (1) (когда поперечное взаимодействие отсутствует). В этом случае, поскольку возможно точное решение задачи, эволюция во времени матрицы (2) может быть записана в явном виде:

$$\hat{\rho}(t) = \frac{1}{L} \left[1 + \frac{\beta}{2} \left\{ \sum_i \hat{S}_{i+} \prod_{j(\neq i)} \exp(-it2b_{ij}\hat{S}_{jz}) + \sum_i \hat{S}_{i-} \prod_{j(\neq i)} \exp(it2b_{ij}\hat{S}_{jz}) \right\} \right]. \quad (17)$$

Наблюдаемый сигнал ССП (3) имеет вид

$$\Gamma_{zz}(t) = \prod_{j(\neq i)} \frac{\sin(db_{ij}t)}{d \sin(b_{ij}t)}. \quad (18)$$

При большом числе соседей Z полученное выражение для ССП хорошо аппроксимируется функцией Гаусса:

$$\Gamma_G(t) = \exp\{-M_2^{zz}t^2/2\}, \quad M_2^{zz} = \frac{4}{3}S(S+1)\sum_j b_{ij}^2. \quad (19)$$

В реализованном пределе форма ССП не зависит от S и поэтому совпадает с формой ССП системы классических магнитных моментов $\mu = \gamma\hbar\sqrt{S(S+1)}$, получаемой при переходе к пределу $S \rightarrow \infty$.

Различие функций (19) и (18) можно оценить по разнице их четвертых моментов:

$$M_{G4} = 3(M_2^{zz})^2 = 3\left[\frac{4}{3}S(S+1)\sum_j b_{ij}^2\right]^2, \quad (20)$$

$$M_4^{zz} = 3(M_2^{zz})^2 - \frac{48}{45}S(S+1)\sum_j b_{ij}^4(2S^2 - 3S + 6).$$

Появившаяся разница ΔM_4 выражена через решеточную сумму с одним суммированием по узлам решетки, тогда как величина момента (20) определяется решеточной суммой с двумя такими суммированиями, содержащейся в $(M_2^{zz})^2$, поэтому $\Delta M_4/M_4^{zz} \sim 1/Z$.

Означает ли, что при совпадении форм ССП при $Z \rightarrow \infty$, квантовые корреляции исчезают? Чтобы ответить на этот вопрос, выполним редукцию матрицы плотности (17) [20–22]. Выберем два спина в узлах i и j и вычислим след в (17) по всем остальным спиновым переменным. Находим

$$\hat{\rho}_{ij}(t) = \frac{1}{L_{ij}} \left[1 + \frac{\beta}{2} \left\{ G_{i(j)}(t)\hat{S}_{i+} \exp(-it2b_{ij}\hat{S}_{jz}) + G_{i(j)}(t)\hat{S}_{i-} \exp(it2b_{ij}\hat{S}_{jz}) + G_{j(i)}(t)\hat{S}_{j+} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \exp(-it2b_{ij}\hat{S}_{iz}) + G_{j(i)}(t)\hat{S}_{j-} \exp(it2b_{ij}\hat{S}_{iz}) \right\} \right], \quad (21)$$

$$G_{i(j)}(t) = \prod_{f(\neq i,j)} \frac{\sin(db_{if}t)}{d \sin(b_{if}t)}, \quad G_{j(i)}(t) = \prod_{f(\neq i,j)} \frac{\sin(db_{jf}t)}{d \sin(b_{jf}t)}.$$

Для упрощения анализа положим, что все спины занимают в решетке эквивалентные позиции, тогда

$$G_{i(j)}(t) = G_{j(i)}(t) \equiv G_{ij}(t).$$

В этом случае

$$\hat{\rho}_{ij}(t) = \frac{1}{L_{ij}} \left[1 + \frac{\beta}{2} G_{ij}(t) \left\{ \hat{S}_{i+} \exp(-it2b_{ij}\hat{S}_{jz}) + \hat{S}_{i-} \exp(it2b_{ij}\hat{S}_{jz}) + \hat{S}_{j+} \exp(-it2b_{ij}\hat{S}_{iz}) + \right. \right. \\ \left. \left. + \hat{S}_{j-} \exp(it2b_{ij}\hat{S}_{iz}) \right\} \right]. \quad (22)$$

Выражение (22) отличается от аналогичного выражения для изолированной пары спинов, полученного в работе [23], заменой τ на $t2b_{ij}$ и β на $\beta G_{ij}(t)$. Поэтому, опуская промежуточные вычисления, приведем сразу конечные результаты. В первых, для взаимной информации (10) получаем

$$I(\hat{\rho}_{ij}) = \frac{(\beta G_{ij}(t))^2}{3 \ln 2} S(S+1) [1 - g_{ij}^2(t)], \quad (23)$$

где

$$g_{ij}(t) = \frac{\sin(db_{ij}t)}{d \sin(b_{ij}t)}.$$

Во-вторых, для классической (C_{ij}) и квантовой (квантового дискорда D_{ij}) частей корреляций при $S = 1/2$ имеем

$$C_{ij} = D_{ij} = \frac{1}{2} I(\hat{\rho}_{ij}) = \frac{(\beta G_{ij}(t))^2}{8 \ln 2} \sin^2(tb_{ij}). \quad (24)$$

Результат (24) получен с помощью ортогонального измерения Неймана (13) по одному из спинов с проекторами (12). Наконец, для классической (J_{ij}) и квантовой (Q_{ij}) частей корреляций при $S > 1/2$ найдем

$$J_{ij} = \frac{(\beta G_{ij}(t))^2}{6 \ln 2} \times \\ \times \left\{ S(S+1) [f_{ij}(t) - g_{ij}^2(t)] + S^2 [1 - g_{ij}^2(t)] \right\}, \quad (25)$$

$$Q_{ij} = I(\hat{\rho}_{ij}) - J_{ij} = \frac{(\beta G_{ij}(t))^2}{6 \ln 2} \times \\ \times \left\{ S(S+1) [1 - f_{ij}(t)] + S [1 - g_{ij}^2(t)] \right\}, \quad (26)$$

где

$$f_{ij}(t) = \sum_{n=0}^{n=2S} C_{2S}^n \frac{(2n)!!}{(2n+1)!!} (-1)^n (\sin tb_{ij})^{2n}.$$

Здесь C_{2S}^n – биномиальный коэффициент (число сочетаний).

Формула (25) получена с помощью обобщенных POVM-измерений (15) с базисом из СКС (14).

Приведенные выражения (25) и (26) описывают эволюцию во времени искомым частей корреляций. Для качественного анализа их поведения при большом числе соседей Z обратим внимание на то, что в этом случае функция $G_{ij}(t)$ из формулы (21) быстро затухает при временах порядка $t \geq 1/\sqrt{M_2^{zz}}$. На этом временном масштабе

$$|b_{ij}t| \sim \sqrt{b_{ij}^2/M_2^{zz}} \sim 1/\sqrt{Z} \ll 1.$$

Следовательно, в (23), (25) и (26) в функциях $f_{ij}(t)$, $g_{ij}(t)$ и $\sin tb_{ij}$ можно оставить первые члены разложения по времени:

$$I(\hat{\rho}_{ij}) \approx \frac{(\beta G_{ij}(t))^2}{9 \ln 2} 4[S(S+1)b_{ij}t]^2, \quad (27)$$

$$Q_{ij} \approx \frac{(\beta G_{ij}(t))^2}{9 \ln 2} 4(Sb_{ij}t)^2 (S+1). \quad (28)$$

Подчеркнем еще раз, что формулы (27), (28) адекватны не только при малых, но и при больших временах, поскольку их растущие члены, возникшие при упомянутом разложении функций, купируются быстро затухающей функцией $G_{ij}(t)$.

Таким образом, для относительной доли квантовой корреляции найдем

$$Q_{ij}/I(\hat{\rho}_{ij}) \approx 1/(S+1). \quad (29)$$

Как следует из (29), при увеличении S доля квантовых корреляций уменьшается. Отметим, что для $S = 1/2$ соотношение (29) дает ее значение, равное $2/3$, тогда как из (24) получаем $1/2$. Расхождение связано с различиями в методах измерений.

Рассмотрим теперь систему с полным гамильтонианом (1). Взаимодействие между поперечными спиновыми компонентами больше не позволяет выписать явную временную зависимость матрицы плотности в простом виде (17). Для ее нахождения воспользуемся методом разложения по полной системе ортогональных операторов $[k]$ [26–28]. В этом представлении

$$\hat{S}_x(t) = \hat{U}(t)\hat{S}_x\hat{U}^{-1}(t) = \sum_{k=0}^{\infty} A_k(t)[k]. \quad (30)$$

Исходный оператор $[0] = \hat{S}_x$. Каждый последующий оператор базиса получается из предыдущего

путем вычисления коммутатора с гамильтонианом в соответствии с рекуррентным уравнением:

$$[1] = i[\hat{H}_d, [0]], \quad [k+1] = i[\hat{H}_d, [k]] + v_k^2 [k-1] \text{ при } k \geq 1, \quad (31)$$

$$v_k^2 = \text{Sp}\{(k+1|k+1)\}/\text{Sp}\{(k|k)\}.$$

Для амплитуд $A_k(t)$ в работах [26, 27] была получена (фактически бесконечная) система зацепляющихся дифференциальных уравнений:

$$\dot{A}_0(t) = -v_0^2 A_1(t), \quad \dot{A}_k(t) = A_{k-1}(t) - v_k^2 A_{k+1}(t) \quad (32)$$

при $k \geq 1$.

Во избежание путаницы обратим внимание на некоторое различие в определении амплитуд $A_k(t)$ в работах [26] и [27]. Разница состоит в множителе $(i)^k$. Мы выбрали вариант работы [27], при котором амплитуды $A_k(t)$ не содержат мнимой части, поскольку множитель $(i)^k$ включен в определение операторов $[k]$. Параметры $\{v_k\}$, значения которых определяют решение системы (28), выражаются однозначно через моменты линии поглощения ЯМР [26]. В частности,

$$v_0^2 = M_2 = \frac{9}{4} \sum_j b_{ij}^2, \quad v_1^2 = (M_4 - M_2^2)/M_2, \quad (33)$$

$$v_2^2 = (M_2 M_6 - M_4^2)/(M_4 - M_2^2) M_2,$$

где M_2, M_4, M_6 – второй, четвертый и шестой моменты линии поглощения ЯМР.

Подставив (30) в (8), проведем редукцию. Выберем два спина в узлах i и j и вычислим след в (8) по всем остальным спиновым переменным. В результате получим

$$\hat{\rho}_{ij}(t) = \frac{1}{L_{ij}} \left[1 + \beta \sum_{k=0}^{\infty} A_k(t) \frac{L_{ij}}{L} \text{Sp}[k] \right]. \quad (34)$$

Для первых двух ортогональных операторов находим

$$\frac{1}{L} \text{Sp}[0] = \frac{1}{L} \text{Sp} \sum_j \hat{S}_{xj} = \frac{1}{L_{ij}} (\hat{S}_{xi} + \hat{S}_{xj}), \quad (35)$$

$$\frac{1}{L} \text{Sp}[1] = \frac{i}{L} \text{Sp}[\hat{H}_d, \hat{S}_x] = -\frac{2}{L_{ij}} (b_{ij} - a_{ij}) \times (\hat{S}_{yi} \hat{S}_{zj} + \hat{S}_{yj} \hat{S}_{zi}), \quad a_{ij} = -b_{ij}/2. \quad (36)$$

Вклад в (34) от ортогональных операторов более высокого порядка возможен в двух случаях: если между выбранными спинами i и j непосредственное взаимодействие обратится в нуль, что соответствует, например, ситуации, когда угол вектора r_{ij} с магнитным полем θ_{ij} равен “магическому” значению, равному $54^\circ 44'$. В этом случае отличен от нуля вклад из вектора [3] через промежуточный спин f с константой $b_{ij} b_{jf}^2$. При $S > 1/2$

ортогональные операторы высокого порядка образуются из произведений спиновых операторов не только разных узлов, но и одного и того же узла. Например, в [2] будет вклад $\hat{S}_{xi} \{ \hat{S}_{zj}^2 - S(S+1)/3 \}$, а в [3] – вклад $\hat{S}_{yi} \{ \hat{S}_{zj}^3 - \hat{S}_{zj}(3S^2 + 3S - 1)/5 \}$. Мы будем пренебрегать этими вкладами в (34), поскольку они не содержат новых качественных свойств, а являются малыми поправками к вкладам от следов в выражениях (35) и (36). Незначительность поправок связана с разницей во временной зависимости при малых временах амплитуд разного порядка: $A_k(t) \sim t^k$. Из-за быстрого затухания амплитуд при временах порядка $t \geq 1/\sqrt{M_2}$ каждая степень t добавляет малый множитель $|b_{ij}t| \sim \sqrt{b_{ij}^2/M_2} \sim 1/\sqrt{Z} \ll 1$. Таким образом, проведенная редукция к двухчастичной матрице плотности представляется корректным приближением для систем, содержащих большое число эквивалентных ближайших соседей Z . Это также полностью соответствует результатам расчетов ССП для кристаллов с большими числами Z на основе модели “парных взаимодействий” [29, 30].

Сохраняя в (34) два вклада: (35) и (36), найдем

$$\hat{\rho}_{ij}(t) \approx \frac{1}{L_{ij}} \left[1 + \beta A_0(t) (\hat{S}_{xi} + \hat{S}_{xj}) + \beta A_1(t) B_{ij} (\hat{S}_{yi} \hat{S}_{zj} + \hat{S}_{yj} \hat{S}_{zi}) \right], \quad (37)$$

где $B_{ij} = -2(b_{ij} - a_{ij}) = -3b_{ij}$ для гамильтониана (1). Наконец, при дальнейшей редукции до одного спина получаем

$$\hat{\rho}_{i(j)}(t) \approx \frac{1}{d} \left[1 + \beta A_0(t) \hat{S}_{xi(j)} \right]. \quad (38)$$

Подставив (37) в (3), находим $A_0(t) = \Gamma_0(t)$ и, как следует из соотношений (32), $A_1(t)$ – производная ССП.

Формула для матрицы плотности (37) вполне аналогична выражению, полученному в работе [23] при малых временах для изолированной пары спинов. Поэтому, опуская промежуточные вычисления, приведем сразу конечные результаты. Для взаимной информации получаем

$$\begin{aligned} I(\hat{\rho}_{ij}) &\approx \frac{\beta^2}{9 \ln 2} \left[S(S+1) B_{ij} A_1(t) \right]^2 = \\ &= \frac{\beta^2 b_{ij}^2}{M_2 \ln 2} \left[S(S+1) \dot{A}_0(t) \right]^2. \end{aligned} \quad (39)$$

При преобразовании в (39) использованы формулы (32) и (34). Квантовый дискорд D_{ij} (при $S = 1/2$) и квантовая часть корреляций Q_{ij} (при $S > 1/2$) связаны с $I(\hat{\rho}_{ij})$ из (39) теми же соотношениями (24) и (29), что и в предыдущем примере:

$$C_{ij} = D_{ij} = I(\hat{\rho}_{ij})/2, \quad Q_{ij} \approx I(\hat{\rho}_{ij})/(S+1).$$

На основании полученных результатов заключаем, что временная зависимость взаимной информации (39) и квантовой части корреляций определяется через производную ССП. При этом быстрое затухание парных корреляций и уменьшение их максимальных значений с ростом числа соседей Z не означает ослабление коррелированности, а означает лишь переток парных корреляций в более сложные многоспиновые корреляции. Мерой полной коррелированности может служить полная взаимная информация [16, 31]:

$$\begin{aligned} T(\rho) &= \sum_i S_N(\rho_i) - S_N(\rho) \approx \\ &\approx \frac{\beta^2}{3 \ln 2} S(S+1) [1 - A_0^2(t)]. \end{aligned} \quad (40)$$

В начальный момент времени $A_0^2(0) = 1$ и $T(\rho) = 0$.

На больших временах $A_0^2(t)$ обращается в нуль, поэтому $T(\rho)$ достигает предельного значения, определяемого начальными условиями: поляризацией β при данных температуре и магнитном поле.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как известно, квазиклассическое описание квантовых систем справедливо [32], если волновая функция имеет большое число узлов, т.е. в пределе больших квантовых чисел. В частности, для момента количества движения квазиклассический переход имеет вид [32]

$$\Lambda^2 = \lim_{\hbar \rightarrow 0, l \rightarrow \infty} \hbar^2 l(l+1) = \text{const.}$$

В том случае, когда момент количества движения имеет спиновое происхождение, ситуация несколько осложняется, так как спин – чисто квантовое свойство. Тем не менее, поскольку частицы обладают связанным со спином магнитным моментом, обычно полагают, что указанный предельный переход в известном отношении справедлив и для спинов.

Упомянутый предельный переход имеет и другой аспект. Здесь можно процитировать работу Фишера [33]. Непременным атрибутом для операторов спинов являются коммутационные соотношения

$$S_x S_y - S_y S_x = i S_z, \dots$$

В соответствии с рецептом Фишера [33] следует вынести “длину спина” S в коммутационных соотношениях за скобки и поделить обе части на S^2 ; при $S \rightarrow \infty$ коммутационные соотношения обратятся в нуль, что справедливо лишь для классических частиц (см. также [32]). Этот факт лишь подчеркивает, что спин является сугубо “квантовым”

свойством. Однако, как следует из изложенного выше, подобная несколько “примитивная” интерпретация квазиклассического перехода должна быть усовершенствована по крайней мере для описания динамики многочастичных систем.

Проведенное исследование показало следующее. Хотя при большом числе соседей Z ССП квантовых спинов и классических магнитных моментов по форме в значительной степени совпадают; сказанное не означает тем не менее, что полностью теряются квантовые свойства. В каждой паре спинов системы доля квантовых корреляций изменяется от $1/2$ до $1/(S+1)$ при больших значениях S . Квантовые же свойства полностью исчезают лишь при дополнительном предельном переходе: $S \rightarrow \infty$. Предел $Z \rightarrow \infty$ является недостаточным. Близость форм ССП означает, что измеримые классические корреляции и “неизмеримые” (теряемые при измерении) квантовые корреляции влияют на ССП одинаковым образом. Таким образом, ненаблюдаемые одновременно спиновые компоненты $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$ способны, однако, одновременно давать вклад в динамику спиновой системы. Вследствие этого масштаб временной зависимости задается величиной $S(S+1)$, а не S^2 , где S — максимальное значение наблюдаемой проекции на какую-либо ось.

В заключение отметим, что за последние годы были установлены важные соотношения, подтвержденные экспериментально, позволяющие исследовать квантовые корреляции не только по измерению ВКФ, но и, например, по данным о магнитной восприимчивости и другим физическим параметрам [34].

Исследование выполнено в рамках госзадания 0082-2019-0001 (регистрационный номер АААА-А19-119012890064-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bloembergen N., Purcell E.M., Pound R.V.* // Phys. Rev. 1948. V. 73. P. 679.
2. *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. Гл. 4, 10. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
3. *Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А.* ЯМР в одном и двух измерениях. М.: Мир, 1990.
4. *Блюмх Б.* Основы ЯМР. М.: Техносфера, 2007.
5. *Schneder R.H., Schmiedel H.* // Phys. Lett. A. 1969. V. 30. P. 298.
6. *Rhim W.K., Pines A., Waugh J.S.* // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. P. 684.
7. *Холево А.С.* // Информац. технологии и вычисл. системы. 2010. Т. 3. С. 39.
8. *Pezze L., Smerzi A.* // Rev. Mod. Phys. 2018. V. 90. № 3. P. 0034.
9. *Завельский В.О., Лундин А.А.* // Хим. физика. 2016. Т. 35. С. 6.
10. *Лундин А.А., Зобов В.Е.* // ЖЭТФ. 2018. Т. 154. Вып. 2(8). С. 354.
11. *Jensen Knak S.J., Platz O.* // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. P. 31.
12. *Lundin A.A., Zobov V.E.* // J. Magnet. Reson. 1977. V. 26. С. 229.
13. *Elsayed T.A., Fine B.V.* // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. P. 094424.
14. *Starkov G.A., Fine B.V.* // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. P. 214421.
15. *Navez P., Starkov G.A., Fine B.V.* // Europ. Phys. J. 2019. V. 227. P. 2013.
16. *Modi K., Brodutch A., Cable H. et al.* // Rev. Mod. Phys. 2012. V. 84. P. 1655.
17. *Zobov V.E., Lundin A.A.* // Appl. Magn. Res. 2014. V. 45. P. 1169.
18. *Тер-Хаар Д.* Основы Гамильтоновой механики. Гл. 5. М.: Наука, 1974.
19. *Jensen S.K. Knak, Hansen E. Kjaersgaard* // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. P. 2910.
20. *Fel'dman E.B., Zenchuk A.I.* // Phys. Rev. A. 2012. V. 86. P. 012303.
21. *Fel'dman E.B., Zenchuk A.I.* // Quantum Inform. Proc. 2014. V.13. P.201.
22. *Fel'dman E.B., Kuznetsova E.I., Yurishchev M.A.* // J. Phys. A: Math. Theor. 2012. V. 45. P. 475304.
23. *Зобов В.Е.* // ТМФ. 2013. Т. 177. С. 111.
24. *Arrechi F.T., Courtens E., Gilmore R., Thomas H.* // Phys. Rev. A. 1972. V. 6. P. 2211.
25. *Прескилл Д.* Квантовая информация и квантовые вычисления. Т. 1. М.—Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, 2008.
26. *Lado F., Memory J.D., Parker G.W.* // Phys. Rev. B. 1971. V. 4. P. 1406.
27. *Lee M.H.* // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. P. 1579.
28. *Зобов В.Е., Лундин А.А.* // ЖЭТФ. 2006. Т. 130. Вып. 6(12). С. 1047.
29. *Лундин А.А., Макаренко А.В.* // ЖЭТФ. 1984. Т. 87. Вып. 3(9). С. 999.
30. *Лундин А.А.* // ЖЭТФ. 1992. Т. 102. Вып. 1(7). С. 352.
31. *Groisman B., Popescu S., Winter A.* // Phys. Rev. A. 2005. V. 72. P. 032317.
32. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. М.: Наука, 1974. С. 237.
33. *Fisher M.E.* // Amer. J. Phys. 1964. V. 32. P. 343.
34. *Алдошин С.М., Фельдман Э.Б., Юрищев М.А.* // ЖЭТФ. 2008. Т. 134. Вып. 5. С. 940.