Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. Л. Боднева, А. А. Лундин, О проявлении динамического хаоса в высокотемпературных спиновых системах твердых тел, *ТМФ*, 2014, том 179, номер 2, 267–288

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf8587>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением <http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 54.162.127.20

26 апреля 2023 г., 15:37:25

© 2014 г.

В. Л. Боднева*, А. А. Лундин*

О ПРОЯВЛЕНИИ ДИНАМИЧЕСКОГО ХАОСА В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СПИНОВЫХ СИСТЕМАХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Развита теория, позволяющая проследить и описать развитие многочастичных корреляций в парамагнитной спиновой системе. Показано, что в кристаллах с большим числом эквивалентных ближайших соседей, окружающих спин в решетке, бесконечная (размерность $\sim 10^{23}$) система связанных дифференциальных уравнений для временных корреляционных функций, описывающих многочастичные корреляции, сводится к уравнению диффузии с мнимым коэффициентом диффузии. В низшем приближении теории уравнение может быть решено аналитически. В следующем приближении из-за появляющегося разрыва коэффициента диффузии возникающее уравнение приходится решать численно. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными. Наблюдающееся взаимное подобие рассчитанных временных корреляционных функций и ряд других характерных черт, проявляющихся в динамике спиновой системы, – следствие развития динамического хаоса.

Ключевые слова: динамический хаос, спин, парамагнетик, спиновая динамика, уравнение теплопроводности.

DOI: 10.4231/tmf8587

1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема релаксации к состоянию внутреннего равновесия многочастичной парамагнитной спиновой системы твердых диэлектриков с сильным спин-спиновым взаимодействием является одной из наиболее фундаментальных, хотя и самых трудных задач в физике магнитного резонанса и родственных явлений (таких, например, как магнитная часть рассеяния нейтронов парамагнетиками, ИК-спектры и динамика квадрупольных твердых тел (твердый водород и т. п.)). В основном сформулированная почти одновременно с появлением метода ЯМР [1], эта проблематика по-прежнему чрезвычайно актуальна несмотря на множество как теоретических,

*Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Москва, Россия.
E-mail: vbodneva@yandex.ru, andylun@orc.ru

так и экспериментальных работ, связанных с ее изучением (см. работы [2]–[10] и приведенную в них литературу). Важность задач подобного рода обусловлена как их общезначимостью (статистическая механика необратимых процессов), так и приложениями, причем оба упомянутых аспекта очень тесно переплетены. Так, форма спектров поглощения ЯМР – фурье-образа временной корреляционной функции (ВКФ) поперечной по отношению к внешнему полю H_0 компоненты намагниченности, наблюдаемой с помощью $\pi/2$ -импульса, приложенного во вращающейся с ларморовской частотой системе координат [11], [12] вдоль оси y , и называемой сигналом свободной прецессии (ССП), содержит в себе информацию о структуре вещества, подвижности в нем, электронном строении и т. п. Хотя извлекаемая из этих, самых обычных, спектров ЯМР информация и обеспечивала широчайшие приложения магнитному резонансу в физике, химии и биологии, дальнейшее активное развитие экспериментальных методов импульсной спектроскопии ЯМР конденсированных сред привело к формированию многоквантовой (МК) спектроскопии [13]–[15].

В МК-спектроскопии состояния, возникающие и развивающиеся вследствие воздействия на спиновую систему определенных последовательностей импульсов, называемые многоспиновыми когерентностями (а в зависимости от условий эксперимента и МК-когерентностями), описываются многочастичными ВКФ сложной структуры [13]–[16]. Указанные когерентности и их динамика дают мощное, а часто и незаменимое средство исследования поведения частиц в различных системах: их кластеризации, возникновения локальных структур, размещающихся, например, на поверхностях, в жидких кристаллах в полостях наноразмеров и т. п. [17]–[19].

Наконец, заметим, что процессы возникновения и затухания многочастичных спиновых корреляций имеют первостепенную значимость для современных методов обработки квантовой информации и квантовых вычислений. При их реализации подготовленными в ядерной спиновой подсистеме когерентностями управляют с помощью радиочастотных импульсов, инициируя протекание требуемых процессов. Отметим, что для использования огромного потенциала квантовых компьютеров на практике необходим тщательный контроль квантового регистра (описываемого ВКФ высоких порядков), причем тем более тщательный, чем больше кубитов (спинов) содержит система, поскольку по мере роста числа коррелированных спинов “хрупкость” возникших кластеров увеличивается вследствие нарастания различных релаксационных процессов, разрушающих квантово-механическую суперпозицию состояний системы.

Помимо отмеченных выше прикладных направлений использования ЯМР МК-спектроскопии, подчеркнем ее фундаментальное значение: эти методики дают возможность экспериментально изучать развитие с течением времени многочастичных (многоспиновых) корреляций [20]–[26], так что совершенно не случайно ядерные спиновые системы с их относительной изолированностью от решетки и в точности известным гамильтонианом были названы Бломбергенем “великолепной лабораторией статистической физики”.

Теоретические исследования увеличения числа коррелированно движущихся в процессе временной эволюции частиц началось еще много десятилетий назад в работах по исследованию корреляций Брюссельской школы Пригожина [27]. В известном

смысле альтернативным вариантом теоретических методов, предложенных Брюссельской школой, явились методы двухвременных функций Грина [28]–[31], развиваемые и эксплуатируемые и в настоящее время (см., например, работы [32], [33]). При использовании как первого, так и второго из упомянутых подходов возникают практически бесконечные системы зацепляющихся уравнений, отражающих распространение корреляций по многочастичной системе. Разница возникает лишь при их конкретной реализации. В то время как в Брюссельском подходе [27] используются различные схемы пересуммирования бесконечных рядов итерационных диаграмм для ВКФ, в методе функций Грина [30]–[33] обычно изыскивается способ наиболее эффективного и корректного обрыва цепочки уравнений.

Заметим, что несмотря на существенное время, прошедшее с начала теоретических исследований распространения корреляций по многочастичной системе, лишь совсем недавно именно МК-спектроскопия сделала возможным непосредственное наблюдение этих процессов [20]–[24].

Теоретические и экспериментальные исследования процессов распространения корреляций весьма интересны и в ином ракурсе. Один из наиболее существенных вопросов в современной статистической механике ставится следующим образом: является ли поведение многочастичной системы с сильным взаимодействием между частицами истинно хаотическим (в математическом смысле [34], [35], см. обсуждение ниже) или это “псевдохаотическое” поведение, часто свойственное системам с бесконечным числом степеней свободы [36]?

В настоящей работе построены решения бесконечной системы зацепляющихся уравнений для многоспиновых ВКФ в высокотемпературном приближении и на этой основе обсуждаются проблемы развития в парамагнитной спиновой системе динамического (истинного) хаоса.

Как было показано нами ранее [16], многоспиновые ВКФ возникают в бесконечной иерархии связанных дифференциальных уравнений, первое из которых представляет собой уравнение для ССП, а остальные описывают развитие во времени многочастичных корреляций. Эти ВКФ для больших времен и большого числа частиц (номеров ВКФ) для спинов ближайшего окружения (ячейки) некоторого спина (определение ячейки см. в работах [7], [37], [38], см. также ниже) удовлетворяют уравнению диффузии с чисто мнимым коэффициентом диффузии, которое и является эквивалентом вышеупомянутой бесконечной системы дифференциальных уравнений.

В настоящей работе получено решение для ВКФ парамагнитной спиновой системы на основе упомянутого уравнения диффузии (большие номера ВКФ). При реализации уравнения диффузии в низшем приближении получены аналитические выражения для искомых ВКФ. В следующем приближении, пожалуй, наиболее важном для корректного описания имеющихся экспериментальных результатов [7], [39], решение получено численно, поскольку получить решение аналитически невозможно из-за возникающего в этом приближении разрывного коэффициента диффузии. Показано, что при больших временах все ВКФ в иерархии взаимно подобны и имеют вид $\Gamma_n(t) \approx \Gamma_0(t)e^{-ct}$, где $\Gamma_0(t)$ – осциллирующая с фиксированной частотой функция со слабым затуханием (пропорциональным $t^{-3/2}$). Полученная зависимость

ВКФ от времени ассоциирована с особенностями спектров ВКФ, наблюдаемыми при их продолжении в комплексную плоскость. Эти особенности в современной теории хаотических явлений получили название резонансов Поликотт–Рюэля [34], [35], [40]. Обсуждаются роль и характер хаоса в формировании исследуемых временных асимптотик многоспиновых ВКФ. Проявление указанных особенностей в ВКФ (или в их спектре) означает развитие в системе гомоклинического хаоса.

2. ГАМИЛЬТониАН И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДИНАМИКИ СПИНОВОЙ ПОДСИСТЕМЫ ТВЕРДЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Гамильтониан спиновой системы с анизотропным гейзенберговским взаимодействием имеет вид

$$H = \sum_{i>j} \{ \Delta_{ij} S_{zi} S_{zj} + I_{ij} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) \} = H_{zz} + H_{\text{ff}}. \quad (1)$$

В частности, при $\Delta_{ij} = b_{ij}$, $I_{ij} = -b_{ij}/4$, $b_{ij} = (\gamma^2 \hbar^2 / r_{ij}^3)(1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})$, где r_{ij} – расстояние между спинами i и j в решетке, θ_{ij} – угол между направлением зеемановского поля H_0 и вектором $\mathbf{r}_{ij}$, γ – гиромагнитное отношение ядер, выражение (1) описывает секулярную часть межъядерного диполь-дипольного взаимодействия, полностью ответственного за уширение спектров ЯМР и, соответственно, за всю динамику спиновой системы в немагнитических диамагнитных твердых телах [11]. Для удобства гамильтониан (1) перепишем в виде

$$H = \sum_{i>j} \left\{ \frac{3}{2} b_{ij} S_{zi} S_{zj} - \frac{1}{2} b_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j \right\} = H_{zz}^0 + H_{\text{ex}}. \quad (2)$$

Как известно [11], ССП, возникающий после приложения к равновесной ядерной спиновой системе $\pi/2$ -импульса, пропорционален ВКФ, определяемой во вращающейся с ларморовской частотой системе координат соотношением

$$A_0(t) = \frac{\text{Sp}\{S_x(t)S_x\}}{\text{Sp}\{S_x^2\}} = \frac{\text{Sp}\{S^+(t)S^-\}}{\text{Sp}\{S^+S^-\}}, \quad (3)$$

где $S_x = \sum_i S_{xi}$ – суммарная x -компонента спина системы, удовлетворяющая уравнению Гейзенберга

$$\frac{dS_x}{dt} = i[H, S_x], \quad (4)$$

здесь и ниже энергии измеряются в частотных единицах. Формула (3) – следствие высокотемпературного приближения, которое справедливо для магнитного резонанса с высокой точностью [11].

В работе [41] посредством разложения по ортонормированному базису, построенному рекуррентно с помощью разложения Грамма–Шмидта из “многочисленных операторов” таким образом, что на каждом последующем шаге добавляются какие-либо проекции, по крайней мере, еще одного нового спина из рассматривае-

мой спиновой системы (и, соответственно, дополнительное суммирование по новому решеточному индексу), было показано, что задача о вычислении ВКФ (3) полностью эквивалентна решению практически бесконечной системы дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned}\dot{A}_0(t) &= i\nu_0^2 A_1(t), \\ \dot{A}_1(t) &= i(A_0(t) + \nu_1^2 A_2(t)), \\ &\dots\dots\dots, \\ \dot{A}_n(t) &= i(A_{n-1}(t) + \nu_n^2 A_{n+1}(t)), \\ &\dots\dots\dots,\end{aligned}\tag{5}$$

с начальными условиями $A_0(0) = 1$, $A_n(0) = 0$, $n \geq 1$. Функции $\{A_i(t)\}$ – “многокоммутаторные” (многочастичные) ВКФ, поскольку каждое дифференцирование ССП $A_0(t)$ из (3), добавляя операцию коммутирования, добавляет тем самым еще одну частицу (оператор) с новым, вообще говоря, индексом суммирования по решетке. Параметры $\{\nu_i^2\}$, свойства которых и определяют решение системы, связаны с моментами линии поглощения:

$$\nu_n^2 = \frac{D_{n-1}D_{n+1}}{D_n^2},\tag{6}$$

где $\{D_n\}$ – определители, имеющие вид

$$D_n = \begin{vmatrix} 1 & M_1 & \dots & M_n \\ M_1 & M_2 & \dots & M_{n+1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ M_n & M_{n+1} & \dots & M_{2n} \end{vmatrix}.\tag{7}$$

Здесь $\{M_j\}$ – моменты, т. е. коэффициенты разложения в ряд по степеням времени ССП:

$$A_0(t) = \sum_{n=0}^{\infty} i^{2n} \left(\frac{M_{2n}}{2n!} \right) t^{2n}.\tag{8}$$

Вследствие парамагнетизма системы (высокие температуры) лишь моменты четного порядка в (7), (8) отличны от нуля. Для удобства читателя приведем выражения для нескольких первых коэффициентов системы уравнений:

$$\begin{aligned}D_{-1} &= D_0 = 1, & D_1 &= M_2, & D_2 &= M_2(M_4 - M_2^2), \\ D_3 &= (M_4 - M_2^2)(M_2M_6 - M_4^2), \\ \nu_0^2 &= M_2 = \frac{9}{4} \sum_j b_{ij}^2, & \nu_1^2 &= \frac{M_4 - M_2^2}{M_2}, & \nu_2^2 &= \frac{M_2M_6 - M_4^2}{(M_4 - M_2^2)M_2}.\end{aligned}\tag{9}$$

Громоздкие выражения, полученные нами ранее с помощью компьютерных символьных вычислений для ν_3 , ν_4 и ν_5 , приведены в приложении к работе [16].

Для последующего решения систему уравнений (5) целесообразно симметризовать. Для этого сделаем преобразование

$$A_0 = \tilde{B}_0, \quad A_k = s_k \tilde{B}_k, \quad k = 1, 2, \dots \quad (10)$$

Получим систему

$$\begin{aligned} \dot{\tilde{B}}_0 &= i\nu_0^2 s_1 \tilde{B}_1, \\ \dot{\tilde{B}}_1 &= i \frac{1}{s_1} (\tilde{B}_0 + \nu_1^2 s_2 \tilde{B}_2), \\ \dot{\tilde{B}}_2 &= i \frac{1}{s_2} (s_1 \tilde{B}_1 + \nu_2^2 s_3 \tilde{B}_3), \\ &\dots\dots\dots, \\ \dot{\tilde{B}}_n &= i \frac{1}{s_n} (s_{n-1} \tilde{B}_{n-1} + \nu_n^2 s_{n+1} \tilde{B}_{n+1}), \\ &\dots\dots\dots. \end{aligned} \quad (11)$$

При фиксированном s_1 остальные коэффициенты $\{s_k\}$ выбираются для симметризации системы однозначно:

$$\begin{aligned} \nu_1^2 s_2 = 1 &\Rightarrow s_2 = \frac{1}{\nu_1^2}, \\ \nu_2^2 s_3 = s_1 &\Rightarrow s_3 = \frac{s_1}{\nu_2^2}, \\ &\dots\dots\dots, \\ \nu_n^2 s_{n+1} = s_{n-1} &\Rightarrow s_{n+1} = \frac{s_{n-1}}{\nu_n^2}. \end{aligned} \quad (12)$$

Теперь система (11) может быть переписана в виде

$$\begin{aligned} \dot{\tilde{B}}_0 &= i\nu_0^2 s_1 \tilde{B}_1 = i\mu_0 \tilde{B}_1, \\ \dot{\tilde{B}}_1 &= i \frac{1}{s_1} (\tilde{B}_0 + \tilde{B}_2) = i\mu_1 (\tilde{B}_0 + \tilde{B}_2), \\ \dot{\tilde{B}}_2 &= i \frac{s_1}{s_2} (\tilde{B}_1 + \tilde{B}_3) = i\mu_2 (\tilde{B}_1 + \tilde{B}_3), \\ &\dots\dots\dots, \\ \dot{\tilde{B}}_m &= i \frac{s_{m-1}}{s_m} (\tilde{B}_{m-1} + \tilde{B}_{m+1}) = i\mu_m (\tilde{B}_{m-1} + \tilde{B}_{m+1}), \\ &\dots\dots\dots. \end{aligned} \quad (13)$$

Так как система (5) бесконечна, выбор s_1 произволен. В работе [39] приведена общая процедура симметризации системы (5) при фиксировании коэффициентов, начиная с некоторого m , т.е. все ν_n^2 , $n = m, m+1, \dots$, равны ν_m^2 . В настоящей работе в соответствии с подходом, предложенным в работе [16], первоначально будем использовать нулевое приближение, предполагая, что $\nu_n^2 = \nu_0^2$, $n = 0, 1, \dots$. В этом случае для системы (13) может быть получено аналитическое решение. Затем, фиксируя все константы начиная с ν_1^2 : $\nu_n^2 = \nu_1^2$, $n = 1, 2, \dots$, построим следующее приближение теории, важное при описании формы ССП ЯМР, хорошо согласующейся со всеми имеющимися экспериментальными результатами [7], [11], [39].

3. ДИНАМИКА И РЕЛАКСАЦИЯ МНОГОСПИНОВЫХ КОГЕРЕНТНОСТЕЙ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

Для начала, как и в [16], [39], выберем s_1 так, чтобы $\mu_0 = \mu_1$. Тогда получим

$$\nu_0^2 s_1 = \frac{1}{s_1} \Rightarrow s_1 = \frac{1}{\nu_0},$$

$$\mu_0 = \mu_1 = \nu_0.$$

Используя (12) и предполагая, что все $\nu_n^2 = \nu_0^2$, $n = 0, 1, 2, \dots$, легко показать, что при этом $\mu_k = \nu_0$, $k = 1, 2, 3, \dots$. Таким образом, получим

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{B}_0(t)}{dt} &= i\nu_0 \tilde{B}_1(t), \\ \frac{d\tilde{B}_1(t)}{dt} &= i\nu_0 (\tilde{B}_0(t) + \tilde{B}_2(t)), \\ \frac{d\tilde{B}_2(t)}{dt} &= i\nu_0 (\tilde{B}_1(t) + \tilde{B}_3(t)), \\ &\dots\dots\dots, \\ \frac{d\tilde{B}_n(t)}{dt} &= i\nu_0 (\tilde{B}_{n-1}(t) + \tilde{B}_{n+1}(t)), \\ &\dots\dots\dots. \end{aligned} \tag{14}$$

Отметим, что возможность получения корректного решения системы (5) с помощью фиксирования констант $\{\nu_i\}$, вопросы сходимости решения в зависимости от номера i , начиная с которого все константы фиксированы, и размерности пространства были рассмотрены нами в работе [39].

Система уравнений (5) отражает процесс передачи односпиновой одноквантовой когерентности $A_0(t)$ многоспиновым одноквантовым когерентностям (функции $\{A_i(t)\}$) [13]–[16]. Выполняя замену переменных $\tau = \nu_0 t$, $\tilde{B}_k(\tau) = B_k(\tau)$, получим в указанном приближении систему

$$\begin{aligned} \frac{dB_0}{d\tau} &= iB_1(\tau), \\ \frac{dB_1}{d\tau} &= i(B_0(\tau) + B_2(\tau)), \\ \frac{dB_2}{d\tau} &= i(B_1(\tau) + B_3(\tau)), \\ &\dots\dots\dots, \\ \frac{dB_n(\tau)}{d\tau} &= i(B_{n-1}(\tau) + B_{n+1}(\tau)), \\ &\dots\dots\dots. \end{aligned} \tag{15}$$

Переход к старым переменным осуществляется по формулам

$$\tau = \nu_0 t, \quad A_0(t) = B_0(\nu_0 t), \quad A_n(t) = \frac{1}{\nu_0^n} B_0(\nu_0 t), \quad n = 1, 2, \dots$$

Введем вместо дискретной величины n , $n = 0, 1, 2, \dots$, величину x и функцию $B(x, \tau)$, полагая $B(0, \tau) = B_0(\tau)$, $B(1, \tau) = B_1(\tau)$, $\dots$, $B(n, \tau) = B_n(\tau)$. В этих обозначениях уравнения (15) представляют собой систему разностных уравнений [42] в выбранных точках (шаг по x составляет $h = 1$).

Действительно, рассмотрим n -е уравнение системы (15). Запишем его в виде

$$\frac{\partial B_n(\tau)}{\partial \tau} = i \frac{B_{n-1}(\tau) - 2B_n(\tau) + B_{n+1}(\tau)}{h^2} + 2iB_n(\tau), \quad n = 1, 2, \dots, \quad h = 1. \quad (16)$$

Первое слагаемое в правой части (16) – это вторая производная по x функции $B(x, \tau)$ в точке $x = n$. Таким образом, в непрерывном случае получим уравнение

$$\frac{\partial B(x, \tau)}{\partial \tau} = \frac{i \partial^2 B(x, \tau)}{\partial x^2} + 2iB(x, \tau), \quad 0 < x < \infty. \quad (17)$$

Разумеется, замена системы (15) уравнением (17) справедлива, вообще говоря, лишь для достаточно больших номеров n ($n \gg 1$), когда разницей между числами n и $n + 1$ можно пренебречь.

Первое уравнение системы (15) нельзя записать в виде (16), поскольку оно не является разностным для уравнения (17) в точке $x = 0$. Введем “фиктивную” точку $x = -1$ и положим $B(-1, \tau) = 0$. Тогда уравнение (16) будет выполнено и для $n = 0$, а уравнение (17) справедливо для $-1 < x < \infty$ с граничным условием $B(-1, \tau) = 0$.

Чтобы свести задачу к классической первой краевой задаче для уравнения теплопроводности на полуоси, сделаем замену переменной $z = x + 1$ и получим уравнение

$$\frac{\partial B(z, \tau)}{\partial \tau} = \frac{i \partial^2 B(z, \tau)}{\partial z^2} + 2iB(z, \tau), \quad 0 < z < \infty, \quad (18)$$

с граничным условием $B(0, \tau) = 0$ и начальным условием $B(z, 0) = \delta(z - 1)$.

Сведем задачу к однородному уравнению теплопроводности. Положим

$$B(z, \tau) = e^{2i\tau} u(z, \tau). \quad (19)$$

Получим

$$\frac{\partial u(z, \tau)}{\partial \tau} = \frac{i \partial^2 u}{\partial z^2}, \quad 0 < z < \infty, \quad u(0, \tau) = 0, \quad u(z, 0) = \delta(z - 1), \quad (20)$$

т. е. уравнение теплопроводности с мнимым коэффициентом диффузии. Решением этого уравнения является функция Грина $G(z, \xi, \tau)$ для задачи (20) в точке $\xi = 1$ [43]:

$$u(z, \tau) = G(z, 1, \tau) = \frac{1}{2\sqrt{\pi i \tau}} [e^{-(z-1)^2/4i\tau} - e^{-(z+1)^2/4i\tau}] \quad (21)$$

или

$$u(z, \tau) = \frac{1}{2\sqrt{\pi \tau}} e^{-i\pi/4} [e^{i(z-1)^2/4\tau} - e^{i(z+1)^2/4\tau}]. \quad (22)$$

Переходя к переменной x и используя (19), запишем функции $B(x, \tau)$:

$$B(x, \tau) = \frac{1}{2\sqrt{\pi\tau}} e^{i(2\tau - \pi/4)} [e^{ix^2/4\tau} - e^{i(x+2)^2/4\tau}].$$

Наконец, возвращаясь к исходным функциям, найдем

$$A_n(t) = \frac{1}{\nu_0^n} \frac{1}{2\sqrt{\pi\nu_0 t}} e^{i(2\nu_0 t - \pi/4)} [e^{in^2/4\nu_0 t} - e^{i(n+2)^2/4\nu_0 t}], \quad (23)$$

откуда, в частности, следует

$$\begin{aligned} A_0(t) &= \frac{1}{2\sqrt{\pi\nu_0 t}} e^{i(2\nu_0 t - \pi/4)} [1 - e^{i/\nu_0 t}], \\ A_1(t) &= \frac{1}{\nu_0} \frac{1}{2\sqrt{\pi\nu_0 t}} e^{i(2\nu_0 t - \pi/4)} [e^{i/4\nu_0 t} - e^{9i/4\nu_0 t}], \\ A_2(t) &= \frac{1}{\nu_0^2} \frac{1}{2\sqrt{\pi\nu_0 t}} e^{i(2\nu_0 t - \pi/4)} [e^{i/\nu_0 t} - e^{4i/\nu_0 t}], \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \quad (24)$$

Перейдем теперь к рассмотрению следующего приближения теории. Фиксируя константы в системе уравнений (5) начиная с ν_1 ($\nu_1 = \nu_2 = \dots = \nu_k = \dots$) и используя ранее описанную процедуру, систему (5) можно свести к следующему виду:

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{B}_0(t)}{dt} &= i \frac{\nu_0^2}{\nu_1} \tilde{B}_1(t), \\ \frac{d\tilde{B}_1(t)}{dt} &= i\nu_1 (\tilde{B}_0(t) + \tilde{B}_2(t)), \\ \frac{d\tilde{B}_2(t)}{dt} &= i\nu_1 (\tilde{B}_1(t) + \tilde{B}_3(t)), \\ &\dots\dots\dots, \\ \frac{d\tilde{B}_n(t)}{dt} &= i\nu_1 (\tilde{B}_{n-1}(t) + \tilde{B}_{n+1}(t)), \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \quad (25)$$

Как и в нулевом приближении, положим $\tau = \nu_1 t$, $\tilde{B}(t) = B(\tau)$, тогда система (25) запишется в виде

$$\begin{aligned} \frac{dB_0(\tau)}{d\tau} &= i \frac{\nu_0^2}{\nu_1^2} B_1(\tau), \\ \frac{dB_1(\tau)}{d\tau} &= i(B_0(\tau) + B_2(\tau)), \\ \frac{dB_2(\tau)}{d\tau} &= i(B_1(\tau) + B_3(\tau)), \\ &\dots\dots\dots, \\ \frac{dB_n(\tau)}{d\tau} &= i(B_{n-1}(\tau) + B_{n+1}(\tau)), \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \quad (26)$$

Подобно предыдущему приближению, полагая $B_i(\tau) = B(i, \tau)$ и принимая шаг по x равным единице ($h = 1$), систему (26) (за исключением первого уравнения) можно теперь переписать в виде уравнения в частных производных:

$$\frac{\partial B(x, \tau)}{\partial \tau} = i \frac{\partial^2 B(x, \tau)}{\partial x^2} + 2iB(x, \tau), \quad 1 < x < \infty. \quad (27)$$

Для того чтобы первое из уравнений системы (5) можно было адекватно записать на отрезке $[0, 1]$, целесообразно опять ввести точку $x = -1$ и положить $B(-1, \tau) = 0$. Тогда получим уравнение

$$\frac{\partial B(x, \tau)}{\partial \tau} = i \frac{\nu_0^2}{\nu_1^2} \frac{\partial^2 B(x, \tau)}{\partial x^2} + 2i \frac{\nu_0^2}{\nu_1^2} B(x, \tau), \quad -1 < x \leq 1. \quad (28)$$

Далее сделаем замену $z = x + 1$. На полупрямой $z \in (0, \infty)$ уравнения (27), (28) запишутся в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial B(z, \tau)}{\partial \tau} &= iD \frac{\partial^2 B(z, \tau)}{\partial z^2} + 2iDB(z, \tau), \quad 0 < z < \infty, \\ B(0, \tau) &= 0, \quad B(z, 0) = \delta(z - 1), \end{aligned} \quad (29)$$

где $D = \nu_0^2/\nu_1^2$, если $0 < z \leq 2$, и $D = 1$, если $2 < z < \infty$.

Сведем уравнение (29) к однородному уравнению, положив

$$B(z, \tau) = e^{2iD\tau} u(z, \tau). \quad (30)$$

Получим

$$\frac{\partial u(z, \tau)}{\partial \tau} = iD \frac{\partial^2 u(z, \tau)}{\partial z^2}. \quad (31)$$

Таким образом, в этом приближении теории исходная система (5) эквивалентна двум уравнениям в частных производных: уравнению

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_1(z, \tau)}{\partial \tau} &= i \frac{\nu_0^2}{\nu_1^2} \frac{\partial^2 u_1(z, \tau)}{\partial z^2}, \quad 0 < z \leq 2; \\ u_1(0, \tau) &= 0, \quad u_1(z, 0) = \delta(z - 1), \end{aligned} \quad (32a)$$

и уравнению

$$\frac{\partial u_2(z, \tau)}{\partial \tau} = i \frac{\partial^2 u_2(z, \tau)}{\partial z^2}, \quad 2 \leq z < \infty; \quad u_2(z, 0) = 0. \quad (32b)$$

При этом должны выполняться условия сшивки решений

$$\begin{aligned} u_1(2, \tau) &= u_2(2, \tau), \\ i \frac{\nu_0^2}{\nu_1^2} \frac{\partial u_1}{\partial z} &= i \frac{\partial u_2}{\partial z}. \end{aligned} \quad (33)$$

Выпишем решения этих двух уравнений. Введем неизвестную функцию $\mu(\tau)$ в качестве правого граничного условия ($u_1(2, \tau) = \mu(\tau)$) для задачи (32a) и в качестве левого граничного условия ($u_2(2, \tau) = \mu(\tau)$) для задачи (32б). Тогда согласно теории, изложенной в учебнике [43] (глава III), решения этих задач запишутся следующим образом: для уравнения (32a)

$$u_1(z, \tau) = \nu(z, \tau) + \frac{z}{\ell} \mu(\tau), \quad \ell = 2, \quad (34)$$

где

$$\nu(z, \tau) = \frac{2}{\ell} \sum_{n=1}^{\infty} \sin \frac{\pi n}{\ell} \sin \frac{\pi n}{\ell} z e^{-(\pi n/\ell)^2 a_1^2 \tau} + \int_0^{\tau} \int_0^{\ell} G(z, \xi, \tau - t) \bar{f}(\xi, t) d\xi dt,$$

причем

$$G(z, \xi, \tau - t) = \frac{2}{\ell} \sum_{n=1}^{\infty} \sin \frac{\pi n}{\ell} z \sin \frac{\pi n}{\ell} \xi e^{-(\pi n/\ell)^2 a_1^2 (\tau - t)},$$

$$\bar{f}(\xi, t) = \frac{\xi}{\ell} \mu'(\tau), \quad a_1^2 = i \frac{\nu_0^2}{\nu_1^2};$$

для уравнения (32б)

$$u_2(z, \tau) = \frac{a_2^2}{2\sqrt{\pi}} \int_0^{\tau} \frac{z - \ell}{[a_2^2(\tau - t)]^{3/2}} e^{-(z-\ell)^2/4a_2^2(\tau-t)} \mu(t) dt, \quad a_2^2 = i. \quad (35)$$

Функцию $\mu(\tau)$ надо найти, используя второе из условий (33). Первое условие выполняется автоматически в силу выбора $\mu(\tau)$.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Решения (23), (24) уравнения (20) (а соответственно, и системы (5)) абсолютно формальны и выписаны для случая фиксированных констант в низшем приближении. Для обсуждения проблемы развития в спиновой системе динамического хаоса и соотнесения изложенной теории с имеющимися экспериментальными результатами целесообразно использовать предложенную и обоснованную нами ранее [37], [44] модель разделения локального магнитного поля, создаваемого межъядерным диполь-дипольным взаимодействием (1), (2) на две составляющие.

Основное положение модели [37], [44] состоит в том, что вследствие высокой (по сравнению с взаимодействием) температуры локальное поле, действующее на некоторый выделенный (любой) ядерный спин в кристалле, можно представить в виде суммы двух статистически независимых вкладов, имеющих принципиально различную природу корреляций, существующих в спиновой системе. Подчеркнем, что речь здесь идет исключительно о временных корреляциях, и корреляция поля, действующего на спин с самим спином означает, что изменение ориентации выделенного спина влечет изменение с небольшим запаздыванием действующего на него поля. Такие корреляции в спиновой системе, означающие, что спин в известном смысле действует “сам на себя”, подкручивая соседа, осуществляются только благодаря наличию в гамильтониане (1), (2) флип-флоп члена H_{ff} (или, при иной форме записи,

скалярного члена H_{ex}), поскольку в противном случае, когда остается лишь взаимодействие H_{zz} , движение выделенного спина никак не влияет на действующее на него поле. Действие слагаемого H_{ff} , содержащегося в (1), реализуется в спиновой системе в виде флип-флоп процессов (ФФП), вероятность которых, как показано в [37], [38], – быстро сходящаяся ($\propto 1/r^6$) функция расстояния между разворачивающимися спинами. Спины, вероятность ФФП с которыми велика (относительно других спинов), движутся коррелированно с выделенным спином в указанном выше смысле. Число таких спинов, однако, не может быть слишком большим по причине быстрой сходимости вероятности ФФП с ростом расстояния. Так в монокристаллах флюорита (CaF_2) – классического объекта для исследований спиновой динамики [2] – радиус области, в которой осуществляется коррелированное движение спинов (“самовоздействие” выделенного спина), для трех главных ориентаций постоянного магнитного поля составляет соответственно $[100] \rightarrow d$, $[110] \rightarrow 2^{1/2}d$, $[111] \rightarrow 3^{1/2}d$, где d – постоянная решетки ^{19}F в CaF_2 . Различие радиусов корреляции при изменении ориентации внешнего магнитного поля есть следствие угловой зависимости гамильтониана системы.

Область кристалла с центром на выделенном спине и радиусом, равным радиусу указанных корреляций, была названа ячейкой [37], [38]. Далее в упомянутых работах было показано, что вклад в ССП спинов, не вошедших в ячейку, может быть описан при небольших временах функцией Гаусса, переходящей при больших временах в простую экспоненциальную функцию. Наличие двух вкладов в локальное поле обусловлено существованием в кристалле двух областей, в одной из которых спины движутся коррелированно в указанном выше смысле с выделенным спином, а в другой – некоррелированно. Стоит отметить, что в практическом отношении приближение работ [37], [38], как и других работ, использующих понятие “ячейки”, представляет собой разложение по обратному числу спинов в ячейке Z .

Разделение локального поля (ω в частотных единицах) на некотором выделенном спине на две компоненты, $\omega = \omega_1 + \omega_2$ (ω_1 от ближайших соседей (ячейки) и ω_2 от более далеких спинов (далекое окружение)), впервые позволило дать физическое объяснение характерным особенностям ССП (фурье-образа спектра поглощения ЯМР) в твердом теле [37], [38]. Действительно, пусть ω_1 и ω_2 – два статистически независимых вклада в случайное локальное поле с функциями распределения соответственно в форме прямоугольника ($P_1(\omega_1)$) и в виде функции Гаусса ($P_2(\omega_2)$). Тогда $P(\omega) = P_1(\omega_1)P_2(\omega_2)$, и в результате мы получаем для ССП

$$G(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} P(\omega) d\omega = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega_1 t} P_1(\omega_1) d\omega_1 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega_2 t} P_2(\omega_2) d\omega_2 = \frac{\sin bt}{bt} e^{-a^2 t^2 / 2}$$

– пробную функцию Абрагама, которая хорошо описывает эксперимент при сравнительно небольших временах [11].

Компонента ССП, обусловленная спинами далекого окружения, – функция, монотонно затухающая со временем. В соответствии с теорией, развитой в работах [37], [38], она, в отличие от компоненты ССП, создаваемой спинами ячейки, требующей существенно более детального описания, может быть описана на основе статистической теории Андерсона [11]. Таким образом, отражающая статическое распределе-

ние локальных полей функция Гаусса трансформируется в выражение

$$A_{0(\text{ext})}(t) = \Gamma_1(t) = \exp\left\{-a^2 \int_0^t (t - \tau)k(\tau) d\tau\right\}. \quad (36)$$

Как и в экспериментальных результатах [44], оставаясь при небольших временах функцией Гаусса от времени, соотношение (36) при временах, больших характерного времени корреляции ядра $k(\tau)$, обозначенного T_2^* [37], [38] ($T_2^* \geq 3T_2$, T_2 – характерное время спин-спиновых взаимодействий), переходит в простую экспоненциальную зависимость вследствие ФФП для спинов далекого окружения. В соответствии с теми же результатами величина a^2 есть компонента второго момента системы, создаваемого спинами, расположенными вне ячейки. Все характерные параметры и времена для выражения (36) были вычислены в работах [37], [38] и находятся в хорошем согласии с экспериментальными результатами [44].

Переход к физической модели [37], [38] означает подстановку в качестве константы ν_0 в (23) ее значения, рассчитанного для ячеек: $\nu_0^2 = M_2'$, где M_2' – вклад во второй момент от спинов ячеек. Далее интересующие нас компоненты ССП и ВКФ более высокого порядка, обусловленные спинами ячейки, в низшем приближении теории (20), (23) будем обозначать через $A_{0(\text{int})}(t)$ и $\{A_{k(\text{int})}(t)\}$ соответственно. Таким образом, например, ССП для всего кристалла в принятых обозначениях в низшем приближении теории приобретает форму $A_0(t) = A_{0(\text{int})}(t)A_{0(\text{ext})}(t)$ (см. соотношение (36)). Отметим, что хотя решения (23), (24) формально справедливы только при больших значениях n , выражение для $A_{0(\text{int})}(t)$, полученное из общего выражения (24), довольно адекватно описывает осциллирующую компоненту ССП, наблюдаемую, по крайней мере, при ориентации внешнего магнитного поля вдоль направления [111] во флюорите (см. ниже). Впрочем, при фиксировании констант в низшем приближении для $A_{0(\text{int})}(t)$ можно получить и точное решение [39]:

$$A_{0(\text{int})}(t) = \frac{J_1(2\nu_0 t)}{(\nu_0 t)}, \quad (37)$$

что при больших значениях времени с учетом асимптотической формы функции Бесселя дает в нулевом приближении для ССП

$$A_0(t) = A_{0(\text{int})}(t)A_{0(\text{ext})}(t) \approx \sqrt{\frac{1}{\pi\nu_0 t}} \frac{\sin(2\nu_0 t - \pi/4)}{2\nu_0 t} e^{-ct}. \quad (38)$$

Как уже отмечалось выше, формулы (37), (38) описывают осциллирующую компоненту ССП в CaF_2 , прежде всего, при ориентации поля вдоль направления [111], когда число спинов в ячейке максимально велико. При описании же осциллирующей компоненты экспериментальных ССП [44] при ориентациях поля вдоль направлений [100] и [110] наилучший результат, как указывалось в работе [44], дает пробная функция [11], [44]

$$A_0(t) = A_{0(\text{int})}(t) = \frac{\sin bt}{bt}, \quad b = \sqrt{3}\nu_0. \quad (39)$$

Следовательно, для лучшего описания экспериментальных результатов нам надлежит рассмотреть следующее, первое приближение теории.

Рис. 1. Сплошная кривая – эмпирическая пробная функция из формулы (39). Пунктирная кривая – ССП $A_0(t)$, рассчитанная в первом приближении. Штриховая кривая – результат расчета по формуле (37). Штрихпунктирная кривая – ССП $A_0(t)$, рассчитанная в нулевом приближении (соотношение (24)).

Рис. 2. ВКФ 10-го порядка (штриховая кривая) и 12-го порядка (пунктирная кривая) в сравнении между собой и с результатом для ВКФ 10-го порядка, получаемым из эмпирической пробной функции (39) (сплошная кривая).

Для перехода к этому приближению (фиксирование констант начиная с ν_1) необходимо реализовать соотношения (34), (35), (33). Так как функцию $\mu(\tau)$ найти аналитически не представляется возможным, следует сразу численно решить уравнение в частных производных с разрывным коэффициентом диффузии (29). Последнее уравнение сводилось к системе уравнений на действительную и мнимую части, которая решалась методом конечных разностей.

На рис. 1 приведены решение системы (5) для осциллирующей компоненты ССП $A_0(t)$ в первом приближении теории (через уравнение диффузии с разрывным коэф-

фициентом (29)), та же компонента в нулевом приближении (функция $A_0(t)$ из соотношений (24)) и формула (37) в сопоставлении с экспериментальной (эмпирической) пробной функцией (39). На рис. 2 приведены ВКФ высокого порядка, рассчитанные в первом приближении теории, в сопоставлении с результатом ВКФ 10-го порядка, полученным прогонкой экспериментальной пробной функции (39). Как видно из рис. 2, с ростом времени приведенные ВКФ практически сливаются.

Хотя выражение (36) достаточно адекватно описывает монотонно затухающую компоненту ССП, ему присущи некоторые “врожденные” недостатки. Так, формула (36) для крыльев спектра ЯМР приводит к выражению $\sim e^{-\omega \ln \omega}$ [45], а не к простой экспоненциальной зависимости.

В основу возможного довольно простого способа исправления указанных недостатков в описании монотонной компоненты ССП может быть положено использование самосогласованного уравнения для ВКФ спинов в парамагнитной спиновой системе с изотропным гейзенберговским взаимодействием, предложенного в работе [46]:

$$\Gamma_1(t) = \exp \left\{ - \int_0^t (t - \tau) \Gamma_1(\tau) d\tau \right\} \quad (40)$$

для описания ВКФ типа

$$\Gamma_x^H(t) \propto \text{Sp}\{S_{xi}(t)S_{xj}\}, \quad \Gamma_z^H(t) \propto \text{Sp}\{S_{zi}(t)S_{zj}\}, \quad (41)$$

обычно подлежащих вычислению в системах с упомянутым выше гамильтонианом, поскольку они необходимы, например, для описания магнитной части сечения рассеяния нейтронов магнетиком. При этом наиболее актуальна для расчетов, в том числе и в настоящей работе, автокорреляционная часть ВКФ ($i = j$) в формулах (41) [47], [39], [45].

Ядро $k(\tau)$ в (36) представляет собой функцию корреляции z -компоненты локального поля на выделенном спине от спинов далекого окружения [37], [47], [38], поэтому уравнение (41) – интуитивно понятная трансформация выражения (36). Время в формуле (40) в нашем случае измеряется в единицах обратного корня квадратного из вклада во второй момент спинов далекого окружения. Решением этого уравнения является функция

$$\Gamma_1(t) = \frac{1}{\text{ch}^2(t/\sqrt{2})}. \quad (42)$$

Как и требуется, при небольших временах функция (42) имеет гауссову зависимость от времени, а при больших – простую экспоненциальную. Легко видеть, что, продолжая $\Gamma_1(t)$ в комплексную плоскость переменной t , мы обнаружим полюсы второго порядка в точках мнимой оси, удовлетворяющих условию

$$t_k = \frac{i\pi(2k+1)}{\sqrt{2}}, \quad k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (43)$$

которые и обеспечивают экспоненциальное крыло спектра ЯМР [47].

Как следует из изложенного выше, ССП представляет собой осциллирующую компоненту, помноженную на экспоненциально затухающий при больших временах

вклад. Это очевидным образом относится и к ВКФ высокого порядка, задаваемых системой (14). Осциллирующие компоненты ВКФ в низшем приближении описываются выражением (23), а экспоненциально затухающая компонента возникнет при подстановке в (14) асимптотической формы функции (42) с соответствующим изменением коэффициента ν_0 . При последовательном дифференцировании появится лишь несущественный постоянный множитель. Таким образом, для ВКФ высшего порядка при больших временах имеем

$$A_n(t) \approx C_n \frac{1}{\nu_0^n} \frac{n+1}{2\nu_0 t \sqrt{\pi\nu_0 t}} \sin(2\nu_0 t + \varphi) e^{-ct}, \quad (44)$$

где C_n – константы, не зависящие от времени, а $\varphi = -\pi/4$ для четных n и $\varphi = -3\pi/4$ для нечетных n .

Соотношения (36)–(44) прямо указывают на наличие в рассматриваемой замкнутой спиновой системе с дискретным (или, если угодно, квазинепрерывным) энергетическим спектром резонансов Поликотт–Рюэля [34], [40]. Наличие таких особенностей в частотном (комплексном) спектре ВКФ довольно широкого набора хаотических систем было предсказано в работе [40]. В работах [34], [40] показано, что в ряде хаотических систем временные асимптотики ВКФ вне зависимости от структуры и вида операторов, в нее входящих, определяются ближайшей к действительной оси особенностью ее комплексного частотного спектра. Эта особенность, а также другие, более удаленные, и называются резонансами Поликотт–Рюэля. Если эта особенность – простой полюс, лежащий в точке комплексной плоскости $\nu = \gamma + i\omega$, то вычет в нем, обычно имеющий вид $\sigma_-(B)\sigma_+(C)$ (где σ_- и σ_+ – распределения, ковариантные по отношению к временной эволюции, B и C – множество операторов, входящих в ВКФ), как раз и описывает асимптотики интересующей нас ВКФ: $F(B, C)e^{-\gamma+i\omega t} + F^+(B, C)e^{-\gamma-i\omega t}$ [40].

Как отмечалось в экспериментальной работе [10], именно такая асимптотическая зависимость определяет поведение ССП и сигналов спинового эха различного сорта при больших временах, что приводит к выражению

$$\Gamma_0(t) = Ae^{-\gamma t} \cos(\omega t + \varphi_0). \quad (45)$$

Кроме того, специальное исследование временной асимптотики ССП твердого тела, проведенное в работе [10], продемонстрировало, что она не зависит от начальных условий: при возбуждении сигналов солид-эха при разных временах задержки между импульсами дальнейшее развитие появляющегося после второго импульса ССП асимптотически не зависело от длительности указанной задержки. Как следует из результатов работ [34], [35], [40], именно такое поведение ВКФ является следствием развития в многочастичной спиновой системе истинного, динамического хаоса, имеющего в силу консервативности системы гомоклинический характер.

Подчеркнем, что как в упомянутой, так и в других экспериментальных работах (см. библиографию работы [10]) речь шла исключительно о функциях низшего (нулевого в терминологии системы (5)) порядка. Кроме того, несмотря на сравнительно неплохое согласие выражения (45) с экспериментом, проведенным авторами [10], это выражение находится в некотором противоречии с классическим и общепризнанным

результатом Лоу–Энгельсберга [44] (произведение функций из (39) и (40)). Вероятно, это следствие существенно более грубой обработки экспериментальных результатов [10] в сравнении с работой [44]. По-видимому, особенность Поликотт–Рюэля в данном случае является не полюсом, а точкой ветвления. Наконец, отметим, что само по себе асимптотическое выражение для ВКФ типа соотношения (36) не позволяет как-либо определить входящие в него параметры. Для их определения требуется микроскопическое описание, предложенное выше.

Очень важным, хотя до сих пор и не упоминавшимся здесь свойством соотношения (42), является возможность на его основе корректного (причем с помощью соотношений, полученных аналитически) описания экспериментально наблюдавшегося роста числа коррелированных спинов в процессе формирования многоспиновых МК-когерентностей методами МК-спектроскопии [20]–[23], [48]. Дело в том, что разные функции, входящие в произведение (44), обеспечивают разную функциональную зависимость констант $\{\nu_k\}$ от номера k в системе уравнений (5). Как показано выше, для адекватного описания компонент ВКФ $\{A_{k(\text{int})}(t)\}$, обусловленных ячейкой, константы необходимо фиксировать: $\nu_k = \text{const}$. Для экспоненциального же роста числа наблюдаемых когерентностей требуется квадратичная зависимость этих параметров от номера k [24]. Квадратичная зависимость параметров ν_k^2 от номера k

$$\nu_k^2 = (k+1)(k+2)\nu_0^2 \quad (46)$$

возникает при выборе соответствующего вклада в ВКФ в форме (42). В этом случае

$$A_j(t) = \frac{1}{\text{ch}^2 t} \frac{(\text{th } t)^j}{j!}. \quad (47)$$

При этом для второго момента распределения интенсивностей когерентностей различного порядка в МК-спектре, отражающего рост числа коррелированных спинов, действительно возникает экспоненциально растущее выражение [24]:

$$\langle n^2(t) \rangle = c + 2a \text{sh}^2 t - c(\text{ch } 2t)^{-2} - 2b \text{sh}^2 t (\text{ch } 2t)^{-3}, \quad (48)$$

где a , b и c – константы, не зависящие от времени.

Расчет ВКФ всех порядков из системы (5) решает ряд основополагающих проблем динамики многоспиновых МК-когерентностей в твердом теле. В частности, на этой основе можно обсуждать скорость роста числа коррелированных спинов в кластере в зависимости от времени приготовления системы. Заметим, что последние корреляции, т. е. корреляции, создающие “квантовый регистр”, по-видимому, качественно отличаются от описанных выше корреляций, формирующих ячейки. Это фазовые корреляции, занимающие заметно большие пространственные области, чем ячейка. Кроме того, корреляции, формирующие ячейку, имеют преимущественно динамический характер и присутствуют в том числе и в системах с классическими магнитными моментами вместо спинов [49], [50]. Корреляции же, сопутствующие возникновению “квантового регистра”, носят существенно квантовый характер, что проявляется, в частности, в появлении “запутанности” состояний.

Мы уже упоминали, что, как было показано в работе [24] и подтверждено экспериментами [20]–[23], [48], число коррелированных частиц экспоненциально растет со временем. Если попытаться осознать эту закономерность в рамках модели [31], [36], становится понятно, что прирост числа коррелированных спинов происходит за счет ядер, расположенных вне ячейки, как вследствие относительно малого числа спинов в ней, так и в связи с тем, что требуемому росту должна соответствовать квадратичная функция порядка (номера): $\nu_k \sim k^2$. Таким образом, корреляции указанного сорта, распространяясь через границы ячейки, обеспечивают надлежащий рост коррелированного кластера, находящегося вне ее пределов. Проведенная обработка экспериментальных результатов, полученных для роста со временем числа коррелированных спинов в адамантане ($C_{10}H_{16}$) [20], привела к аппроксимирующему выражению

$$N(t) = A_e e^{0.3(M_2)^{1/2}t}, \quad (49)$$

где M_2 – полный второй момент адамантана. Используя соотношение (49), можно сопоставить получаемое таким образом значение констант роста с константами экспоненциального затухания в формуле (36), рассчитанными в работах [37], [38] и измеренными [44] для трех главных ориентаций внешнего магнитного поля во флюорите. Полученные результаты демонстрируют (с учетом грубости приближения, задаваемого формулой (49)) неплохое взаимное соответствие (подробнее см. ниже). Отметим, что в соответствии с результатами, полученными ранее [49], для кристаллов с большим числом спинов в ячейке спиновая динамика системы, определяемая ССП, не зависит от величины спина S . Его величина влияет лишь на масштаб оси времени.

Как следует из изложенного выше (см. соотношение (44)), численное совпадение констант экспоненциального затухания соответствующей компоненты ССП и константы экспоненциального роста числа коррелированных спинов, как и потеря зависимости ВКФ от начальных условий, экспериментально наблюдавшаяся в работе [10] и следующая из полученных в настоящей работе решений (38), (44), никоим образом не является случайным обстоятельством, а обусловлена экспоненциальной, вследствие неустойчивости динамической системы, хаотизацией [34], [35], [51]. В самом деле, величина константы роста (затухания) является показателем Ляпунова (в данном случае максимального), причем эти константы (показатели) всегда сосуществуют парами ($-\lambda_i, \lambda_i$) для динамической системы [51].

В недавно опубликованных работах [52], [53] была предпринята попытка определения максимального значения постоянной Ляпунова для парамагнитной системы классических магнитных моментов с обобщенным гейзенберговским взаимодействием. Оценка производилась на основе численного интегрирования уравнений движения магнитных моментов. Рассматривались решетки с различной геометрией. Считалось, что механический момент равен единице ($S^2 = 1$). Предполагалось, что взаимодействие выделенного (любого) спина непосредственно распространяется только на Z эквивалентных ближайших соседей. Для спиновых систем, соотношение констант взаимодействия в которых не слишком близко к изинговскому, в работе [52] предложена эмпирическая формула

$$\lambda_{\max} \propto \left[\frac{Z}{3} (J_x^2 + J_y^2 + J_z^2) \right]^{1/2}. \quad (50)$$

Эта формула определяет $\lambda_{\max}$ с точностью до множителя порядка двойки [52]. В работе [53] численный коэффициент в формуле (50) несколько изменен:

$$\lambda_{\max} \propto 0.25[(Z(J_x^2 + J_y^2 + J_z^2))^{1/2}]. \quad (51)$$

С учетом реальных традиционно рассматриваемой в спиновой динамике ЯМР пробной системы (монокристалл CaF_2 с простой кубической решеткой, образуемой ядрами фтора и секулярным диполь-дипольным взаимодействием (1), связывающим ядра фтора) соотношение (50) следует переписать в виде

$$\lambda_{\max}^0 \propto \left[\frac{M'_2}{3} \right]^{1/2}, \quad (52)$$

где M'_2 – вклад во второй момент спектра ЯМР от спинов ячейки. Необходимость трансформации выражения (50) в (52) обусловлена тем, что коэффициенты b_{ij} из гамильтониана (1) для спинов ячейки вследствие угловой зависимости не вполне одинаковы. Кроме того, магнитные моменты ядер ^{19}F не равны единице, в отличие от принятых в численном эксперименте [52]. Точно так же и формула из работы [53], фигурирующая у нас под номером (51), и по тем же причинам преобразуется в формулу

$$\lambda_{\max}^1 \propto 0.25[M'_2]^{1/2}. \quad (53)$$

Результаты расчета $\lambda_{\max}$ по формулам (52), (53) для трех главных ориентаций постоянного внешнего магнитного поля [100], [110] и [111] в CaF_2 дают следующие значения в обратных микросекундах соответственно: $\lambda_{\max}^0 \rightarrow 0.049, 0.027, 0.019$; $\lambda_{\max}^1 \rightarrow 0.022, 0.012, 0.082$. Результаты расчета соответствующих решеточных сумм на основе рассматриваемой модели (см. соотношения (40), (42), (44); см. также [37]) удовлетворительно согласуются со всеми имеющимися данными: $\lambda_{\max} \rightarrow 0.035, 0.03, 0.0246$, и, в частности, с экспериментально наблюдаемыми константами экспоненциального роста числа корреляций (формула (49)): $\lambda_{\max} \rightarrow 0.027, 0.025, 0.017$.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продемонстрированная в настоящей работе возможность систематического описания разрастания корреляций в многоспиновой системе на основе уравнения диффузии с разрывным (в приближениях выше нулевого порядка) коэффициентом диффузии позволит в дальнейшем решить ряд проблем, возникающих в спиновой динамике (например, в МК-спектроскопии ЯМР), и других родственных многочастичных проблем. Однако сказанное не исчерпывает актуальности проведенного рассмотрения.

Как многократно подчеркивалось в литературе (см., например, [34]–[36], [51]), связь между статистической механикой и физикой хаотических систем – одна из наиболее принципиальных, но противоречивых проблем современной теоретической физики. Дело в том, что статистическая механика опирается на вероятностные (статистические) законы, характерные для микроскопической шкалы многочастичной системы. В то же время связь этих законов с истинной (в математическом смысле) теорией хаоса, хорошо обоснованной и проверенной для систем с малым числом степеней свободы и апеллирующей к теории устойчивости Ляпунова, до сих

пор совершенно не ясна: в системах с макроскопическим числом степеней свободы крайне трудно разделить влияние хаотизации, привносимой в систему “истинным” хаосом, и хаотизацией, являющейся следствием многочастичности системы. Развитое в настоящей работе теоретическое описание ВКФ парамагнитной ядерной спиновой системы позволяет проследить переход спиновой динамики в “хаотический режим”, одно из наиболее характерных проявлений которого – взаимное подобие ВКФ (формула (44) и рис. 2) [28], [29], [34], [54]. Другое характерное проявление этого режима – взаимное соответствие экспоненциально затухающей компоненты ССП и экспоненциального роста числа коррелированных спинов при развитии многоспиновых МК-когерентностей в условиях МК-спектроскопии ЯМР, являющееся проявлением динамической неустойчивости в подобных системах.

Наконец, отметим, что для построения корректного микроскопического описания процесса нарастания многоспиновых корреляций необходим адекватный учет многочастичных процессов, протекающих среди спинов далекого (по отношению к выделенному (любому) спину) окружения, что и следует из изложенного выше. Кроме того, укажем, что эти процессы непременно будут протекать непосредственно внутри собственных ячеек каждого из спинов далекого окружения.

Благодарности. Авторы благодарны В. А. Ацаркину, Ф. С. Джепарову, В. Е. Зобову, Э. Б. Фельдману за обсуждение результатов и В. С. Посвянскому за помощь при численном решении системы уравнений в частных производных с разрывным коэффициентом диффузии (29).

Список литературы

- [1] N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, *Phys. Rev.*, **73**:7 (1948), 679–712.
- [2] Ф. С. Джепаров, И. В. Каганов, *Письма в ЖЭТФ*, **75**:6 (2002), 309–313.
- [3] В. Е. Зобов, М. А. Попов, *ЖЭТФ*, **124**:1(7) (2003), 89–95.
- [4] K. Lefman, B. Buras, E. K. Pedersen, E. J. Pedersen, E. S. Shabanova, P. A. Thorsen, F. B. Rasmussen, J. P. F. Sellschop, *Phys. Rev. B*, **50**:21 (1994), 15623–15627.
- [5] J. Jensen, *Phys. Rev. B*, **52**:13 (1995), 9611–9619, arXiv: cond-mat/9501039.
- [6] Ф. С. Джепаров, А. А. Лундин, Т. Н. Хазанович, *ЖЭТФ*, **92**:2 (1987), 554–568.
- [7] А. А. Лундин, *ЖЭТФ*, **110**:4 (1996), 1378–1391.
- [8] В. Е. Зобов, А. А. Лундин, О. Е. Родионова, *ЖЭТФ*, **120**:3 (2001), 619–636.
- [9] S. V. Morgan, B. V. Fine, B. Saam, *Phys. Rev. Lett.*, **101**:6 (2008), 067601, 4 pp.
- [10] E. G. Sorte, B. V. Fine, B. Saam, *Phys. Rev. B*, **83**:6 (2011), 064302, 11 pp., arXiv: 1010.6044.
- [11] А. Абрагам, *Ядерный магнетизм*, ИЛ, М., 1963.
- [12] У. Хеберлен, М. Меринг, *ЯМР высокого разрешения в твердых телах*, Мир, М., 1980.
- [13] J. Baum, M. Munowitz, A. N. Garroway, A. Pines, *J. Chem. Phys.*, **83**:5 (1985), 2015–2025.
- [14] M. Munowitz, A. Pines, “Principles and Applications of Multiple-Quantum Nmr”, *Advances in Chemical Physics*, **66**, eds. I. Prigogine, S. A. Rice, John Wiley & Sons, New York, 1987, 1–152.
- [15] Р. Эрнст, Дж. Боденхаузен, А. Вокаун, *ЯМР в одном и двух измерениях*, Мир, М., 1990.
- [16] В. Л. Боднева, А. А. Лундин, *ЖЭТФ*, **135**:6 (2009), 1142–1150.

- [17] P.-K. Wang, J.-P. Ansermet, S. L. Rudaz, Z. Wang, S. Shore, C. P. Slichter, J. H. Sinfelt, *Science*, **234**:4772 (1986), 35–41.
- [18] J. Baum, A. Pines, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986), 7447–7454.
- [19] S. I. Doronin, A. V. Fedorova, E. B. Fel'dman, A. I. Zenchuk, *J. Chem. Phys.*, **131**:10 (2009), 104109–104109, 7 pp., arXiv: 0906.1413.
- [20] H. G. Krojanski, D. Suter, *Phys. Rev. Lett.*, **97**:15 (2006), 150503.
- [21] M. S. Lovrić, H. G. Krojanski, D. Suter, *Phys. Rev. A*, **75**:4 (2007), 042305, 8 pp.
- [22] G. A. Álvarez, D. Suter, *Phys. Rev. Lett.*, **104**:23 (2010), 230403, 4 pp., arXiv: 1004.5003.
- [23] G. Cho, P. Cappellaro, D. G. Cory, C. Ramanathan, *Phys. Rev. B*, **74**:22 (2006), 224434, 7 pp., arXiv: cond-mat/0608620.
- [24] В. Е. Зобов, А. А. Лундин, *ЖЭТФ*, **130**:6 (2006), 1047–1060.
- [25] В. Е. Зобов, А. А. Лундин, *ЖЭТФ*, **139**:3 (2011), 519–528.
- [26] S. I. Doronin, E. B. Fel'dman, A. I. Zenchuk, *J. Chem. Phys.*, **134**:3 (2011), 034102, arXiv: 1008.0949.
- [27] Р. Балеску, *Равновесная и неравновесная статистическая механика*, т. 2, Мир, М., 1978.
- [28] Н. Н. Боголюбов, С. В. Тябликов, *Докл. АН СССР*, **126**:1 (1959), 53–56.
- [29] Д. Н. Зубарев, *УФН*, **71** (1960), 71–116.
- [30] Ю. Г. Рудой, “Современное состояние метода двухвременных функций Грина в квантовой теории магнетизма”: Н. Н. Боголюбов, *Статистическая физика и квантовая теория поля*, Наука, М., 1973, 97–164; Ю. А. Церковников, “Двухвременные температурные функции Грина в теории неидеального бозе-газа”, *Статистическая физика и квантовая теория поля*, ред. Н. Н. Боголюбов, Наука, М., 1973, 187–204; Н. М. Плакида, “Метод двухвременных функций Грина в теории ангармонических кристаллов”, *Статистическая физика и квантовая теория поля*, ред. Н. Н. Боголюбов, Наука, М., 1973, 205–240.
- [31] С. В. Тябликов, *Методы квантовой теории магнетизма*, Наука, М., 1975.
- [32] Ю. А. Церковников, *ТМФ*, **49**:2 (1981), 219–233.
- [33] Ю. А. Церковников, *ТМФ*, **147**:3 (2006), 503–510.
- [34] P. Gaspard, *Physica A*, **369** (2006), 201–246, arXiv: cond-mat/0603382 .
- [35] P. Gaspard, “From dynamical system theory to nonequilibrium thermodynamics”, *Symposium Henri Poincaré. Proceedings*, v. 1: *Higher Spin Gauge Theories* (Brussel, May 12–14, 2004), eds. P. Gaspard, M. Henneaux, F. Lambert, International Solvay Institute for Physics and Chemistry, Brussel, 2007, 97–119.
- [36] В. К. Воронов, А. В. Подоплелов, *Современная физика*, УРСС, М., 2005.
- [37] А. А. Лундин, Б. Н. Провоторов, *ЖЭТФ*, **70** (1976), 2201–2210.
- [38] А. А. Лундин, А. В. Макаренко, *ЖЭТФ*, **87** (1984), 999–1009; А. А. Лундин, *ЖЭТФ*, **102**:1 (1992), 352–354.
- [39] В. Л. Боднева, А. А. Лундин, А. В. Милютин, *ТМФ*, **106**:3 (1996), 452–468.
- [40] D. Ruelle, *Phys. Rev. Lett.*, **56**:5 (1986), 405–407.
- [41] F. Lado, J. D. Memory, G. W. Parker, *Phys. Rev. B*, **4**:5 (1971), 1406–1422.
- [42] А. А. Самарский, А. В. Гулин, *Численные методы*. Ч. I, Наука, М., 1989.
- [43] А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, *Уравнения математической физики*, Наука, М., 1972.
- [44] M. Engelsberg, I. J. Lowe, *Phys. Rev. B*, **12**:9 (1975), 3547–3552.
- [45] В. Е. Зобов, А. А. Лундин, *Письма в ЖЭТФ*, **43**:9 (1986), 418–420.
- [46] M. Blume, J. Hubbard, *Phys. Rev. B*, **1**:9 (1970), 3815–3830.
- [47] А. А. Лундин, А. В. Макаренко, В. Е. Зобов, *J. Phys. C*, **2**:50 (1990), 10131–10145.
- [48] G. A. Álvarez, D. Suter, *Phys. Rev. A*, **84**:1 (2011), 012320, 10 pp., arXiv: 1103.4546.

- [49] A. A. Lundin, V. E. Zobov, *J. Magn. Res.*, **26**:2 (1977), 229–235.
- [50] S. J. Jensen, E. K. Hansen, *Phys. Rev. B*, **13**:5 (1976), 1903–1918.
- [51] P. Gaspard, *Chaos, Scattering and Statistical Mechanics*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1998.
- [52] A. S. de Wijn, B. Hess, B. V. Fine, *Phys. Rev. Lett.*, **109**:3 (2012), 034101, 5 pp.
- [53] B. V. Fine, T. A. Elsayed, C. M. Kropf, A. S. de Wijn, *Absence of exponential sensitivity to small perturbations in nonintegrable systems of spins 1/2*, arXiv:1305.2817.
- [54] Н. В. Заварницкий, И. С. Солодовников, *ЖЭТФ*, **114**:3 (1998), 1006–1017.

Поступила в редакцию 26.08.2013,
после доработки 28.11.2013