

ЭРГОДИЧЕСКАЯ ТЕОРЕМА ДЛЯ ПОДСИСТЕМЫ ПРИМЕСНЫХ СПИНОВ В ПАРАМАГНЕТИКЕ

Ф. С. Джепаров*

*Институт теоретической и экспериментальной физики
117259, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 23 марта 1999 г.

Предложена модель для проверки и развития основных идей, лежащих в основе эргодической гипотезы. Модель описывает динамику спиновой подсистемы, образованной примесными ядрами со спином I и с малым g -фактором в кристалле, в сильном постоянном внешнем магнитном поле и в условиях, когда спиновая система ядер кристалла изолирована от прочих степеней свободы. Аддитивным интегралом движения является проекция суммарного спина подсистемы на внешнее поле. Основное внимание уделено случаю $I = 1/2$. Показано, что эргодическая гипотеза выполнена, если в начальном состоянии радиус корреляции конечен, и что эргодическая гипотеза нарушается, если начальное состояние остро локализовано или имеет глобальную корреляцию. Выявлена неэргодичность спиновой подсистемы ${}^8\text{Li}-{}^6\text{Li}$, служащей удобным объектом для экспериментальных исследований по спиновой динамике. Получена оценка для времени перехода от остро локализованного возмущения канонического распределения к квазиравновесному состоянию.

PACS: 05.70.Ln, 05.30.Ch, 05.40.a, 05.45.-a, 76.20.+q, -76.60.-k

1. ВВЕДЕНИЕ

Под эргодической гипотезой обычно понимается следующее утверждение: среднее по большому интервалу времени от любой наблюдаемой величины равно ее среднему по какому-либо из распределений Гиббса:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t d\tau f(\tau) = \langle f \rangle_G. \quad (1)$$

Эта гипотеза является одним из важнейших элементов современной статистической физики. Зародившись при основании равновесной теории, она впоследствии перешла в физическую кинетику через представление о локально равновесных ансамблях [1].

Одно из важнейших применений эргодической гипотезы состоит в том, что при выводе кинетических уравнений обычно либо прямо требуют, чтобы их равновесные решения согласовывались с распределением Гиббса [2], либо вводят сильные гипотезы о расцеплении многочастичных корреляций, приводящие к выполнению этого свойства [1, 3–6].

*E-mail: dzheparov@vxitep.itep.ru

Стандартный вывод распределения Гиббса [7] основан на предположении о квазинезависимости макроскопических подсистем большой системы. Литература, посвященная попыткам прямого доказательства эргодической гипотезы, необозрима и зачастую весьма сложна. Более тридцати лет сосуществуют противоположные точки зрения как на степень доказанности этой гипотезы (см., например, [8–13]), так и на саму возможность построения теории необратимых процессов на базе чистой (квантовой) механики в рамках известных взаимодействий [13, 14]. Терминологические барьеры, разделяющие здесь физику и математику, чрезвычайно высоки. Поэтому полезно найти простой и содержательный физический процесс для проверки и развития хотя бы некоторых центральных идей эргодической теории.

С этой целью в данной работе рассмотрена динамика примесных ядерных спинов в случае, когда внешнее постоянное магнитное поле существенно больше, чем локальные поля, создаваемые спинами друг на друге, общая спиновая система ядер матрицы и примеси изолирована от прочих взаимодействий в кристалле, магнитные моменты ядер примеси меньше, а расстояния между ними больше, чем у матрицы. При выполнении этих условий можно пренебречь влиянием примеси на эволюцию спинов матрицы и флуктуации локальных полей, наводимых спинами матрицы на спинах примеси, происходят быстрее, чем развиваются процессы в примесной подсистеме. В качестве реалистического примера здесь может служить спиновая система ядер ^{107}Ag (примесь, спин $I = 1/2$) и ^{19}F (матрица) в кристалле AgF при обогащении его изотопом ^{109}Ag (естественное содержание изотопов ^{107}Ag и ^{109}Ag примерно одинаково, а взаимодействием спинов ^{109}Ag и ^{107}Ag можно пренебречь). Совершенно аналогично в качестве примеси в AgF могут быть выбраны ядра ^{109}Ag . Другой пример (для которого основные идеализации, обсуждаемые ниже, выполнены несколько хуже) — спиновая подсистема ядер ^8Li — ^6Li в LiF [15]. Можно считать, что в этой системе изначально есть только одно поляризованное ядро — ^8Li ($I = 2$), и с течением времени его поляризация размешивается среди окружающих ядер ^6Li ($I = 1$) вследствие практического совпадения g -факторов ^8Li и ^6Li , причем наблюдаемой величиной служит поляризация β -активного ядра ^8Li . Эта система удобна для экспериментального исследования многих важных процессов спиновой динамики и статистической физики, поскольку в ней вследствие присутствия β -активных ядер возможно наблюдение локальных характеристик процессов в противовес стандартным методам ЯМР, где все измеряемые величины по существу глобальны [15].

Анализ данной модели представляется своевременным, потому что он дает наглядное представление о свойствах «нормы», в то время как в ряде работ найдены указания на «аномалии» (на неэргодичность [16–18] и на недиффузионную длинновременную асимптотику [19]) в поведении некоторых $1d$ - и $2d$ -спиновых моделей.

Отметим, что польза спиновых систем для трактовки равновесной статистической физики была прекрасно продемонстрирована Киттелем в монографии [20]. Возможно, что рассмотренная здесь модель выполнит аналогичную роль в физической кинетике.

Работа организована следующим образом. В разд. 2 сформулирована основная модель, выведено точное уравнение типа master equation для диагональной части матрицы плотности ρ_D , на его основе для случая слабого взаимодействия внутри подсистемы получено более простое уравнение марковского типа для ρ_D и определена связь недиагональной части ρ_N с ρ_D . В разд. 3 показано, что марковское уравнение распадается на независимые уравнения, описывающие эволюцию m -частичных корреляций. Стационарные решения этих уравнений и их соответствие с каноническим распределением

Гиббса проанализированы в разд. 4. В разд. 5 доказано, что стационарные решения точного master equation и марковского уравнения совпадают при любом конечном соотношении между величинами взаимодействия внутри подсистемы и взаимодействия с термостатом. В разд. 6 эти результаты распространены на случай точного секулярного диполь-дипольного взаимодействия. В разд. 7 выявлена неэргодичность эволюции в системе ${}^8\text{Li}-{}^6\text{Li}$. Иной и совершенно общий взгляд на роль начальных условий в точной квантостатистической эволюции в связи с эргодической проблемой изложен в разд. 8. В разд. 9 рассмотрены некоторые общие свойства эволюции недиагональной части матрицы плотности, а в разд. 10 получена оценка для времени «термализации», по истечении которого подсистема, стартуя с состояния, содержащего остро локализованное возмущение канонического распределения, приближается к квазиравновесному состоянию. Для полноты и замкнутости изложения в разд. 12 кратко рассмотрен вопрос об обращении эволюции как для изучаемой модели, так и для представляемых ею реальных спиновых систем, а в Приложении приведен вывод секулярного гамильтониана диполь-дипольного взаимодействия, управляющего рассмотренными процессами.

2. ФОРМУЛИРОВКА МОДЕЛИ И ВЫВОД КИНЕТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ

Если спиновая система помещена в сильное постоянное магнитное поле, направленное по оси z , то подсистема примесных спинов I_k , $k = 1, \dots, N$, не замкнута, и ее энергия (складывающаяся из зеемановской и дипольной) не сохраняется. Однако подсистема имеет другой аддитивный интеграл движения — z -компоненту полного спинового момента:

$$I_z = \sum_{k=1}^N I_k^z. \quad (2)$$

Поэтому можно ожидать, что в типичных условиях, когда дипольная температура и теплоемкость термостата (спинов матрицы) бесконечны, подсистема конечного, но достаточно большого объема, стартуя с любого физически реализуемого распределения, с течением времени придет в равновесие, описываемое каноническим распределением

$$\rho_G = \exp(\Phi - \xi I_z). \quad (3)$$

Здесь, как обычно, Φ и ξ определяются из условий $\text{Tr} \rho = 1$ и $\text{Tr} I_z \rho = \langle I_z \rangle$.

Соответственно, при этом квантостатистическое среднее $f(t) = \text{Tr}(f\rho(t))$ с ростом времени t стремится к стационарному значению $\langle f \rangle_G = \text{Tr}(f\rho_G)$, что ведет к выполнению соотношения (1). Взаимодействие с термостатом порождает фазовую релаксацию, и именно поэтому матрица плотности для образца конечного объема (при «правильном» выборе начальных условий, см. ниже) с ростом времени стремится к распределению Гиббса (3). В этом пункте эволюция рассматриваемой системы существенно отличается от поведения изолированных конечных объектов, в которых (согласно классической теореме возврата Пуанкаре и ее квантовомеханического аналога, см., например, [6, 13]) начальное состояние многократно и с любой точностью воспроизводится с течением времени.

Для описания эволюции в нашей системе можно применить теорию, развитую в работе [21].

Математическая модель, лежащая в ее основе, использует гамильтониан

$$H = H_0 + H_1, \quad H_0 = \sum_j \omega_j(t) I_j^z, \quad H_1 = \frac{1}{2} \sum_{jk} a_{jk} I_j^+ I_k^-, \quad (4)$$

где $I_j^+ = I_j^x + i I_j^y$, $I_j^- = (I_j^+)^+$, $a_{j \neq k} = a_0 r_0^3 r_{jk}^{-3} (1 - 3 \cos^2 \vartheta_{jk})$, $a_{jj} = 0$. Здесь $\mathbf{r}_{jk} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$ — вектор, соединяющий спины j и k , а ϑ_{jk} — угол между \mathbf{r}_{jk} и внешним постоянным полем, направленным вдоль оси z . Для определенности в трактовке дальнедействующей части взаимодействия (если распределение примесей трехмерно) будем предполагать, что образец имеет форму шара и поэтому макроскопическое поле от ядер равно нулю. Главное модельное предположение состоит в том, что локальное поле $\omega_j(t)$, создаваемое спинами термостата на j -ом спине примеси, является δ -коррелированным нормальным стационарным случайным процессом, т. е.

$$\langle \omega_j(t) \omega_k(\tau) \rangle_n = \frac{2}{T_2} \delta(t - \tau) \delta_{jk}, \quad (5)$$

$$U(t, t_0, [\alpha]) = \left\langle \exp \left(i \sum_{j=1}^N \int_{t_0}^t d\tau \alpha_j(\tau) \omega_j(\tau) \right) \right\rangle_n = \exp \left[- \sum_{j=1}^N \left| \int_{t_0}^t \frac{d\tau}{T_2} \alpha_j^2(\tau) \right| \right].$$

Здесь $\langle \dots \rangle_n$ — усреднение по распределению локальных полей (шум), а $\alpha_j(t)$ — достаточно произвольная действительная функция. Обсуждение путей и результатов обобщения этих формул для учета более реалистических (гладких по времени и скоррелированных в пространстве) флуктуаций локальных полей содержится в работах [15, 21].

Из δ -коррелированности процесса следует, что

$$U(t, t_0, [\alpha]) = U(t, t_1, [\alpha]) U(t_1, t_0, [\alpha]), \quad (6)$$

если $t \geq t_1 \geq t_0$.

Переведем уравнение движения для матрицы плотности $\rho(t)$

$$\dot{\rho} = -i(L_0(t) + L_1)\rho, \quad L_0(t)\rho = [H_0(t), \rho], \quad L_1\rho = [H_1, \rho]$$

в интегральную форму

$$\rho(t) = V(t, 0)\rho_0 - i \int_0^t d\tau V(t, \tau) L_1 \rho(\tau), \quad V(t, t_0) = \exp \left(-i \int_{t_0}^t d\tau L_0(\tau) \right). \quad (7)$$

Здесь $\rho_0 = \rho(t = 0)$, а супероператоры L_0 , L_1 , и V действуют, как обычно, в пространстве Лиувилля, векторами которого являются операторы гильбертова пространства квантовой механики.

Операторы I_j^z коммутируют друг с другом, поэтому из (5) и (6) следует, что

$$\langle V(t, \tau) \rangle_n = \exp \left(-\frac{|t - \tau|}{T_2} \sum_{j=1}^N S_j \right), \quad S_j f = [I_j^z, [I_j^z, f]], \quad (8)$$

$$\langle V(t, t_0) \rangle_n = \langle V(t, \tau) \rangle_n \langle V(\tau, t_0) \rangle_n,$$

где f — произвольный оператор, а $t \geq \tau \geq t_0$. Усредним (7) по флуктуациям локальных полей в предположении того, что ρ_0 от них не зависит, и учтем, что в силу последнего из соотношений (8)

$$\langle V(t, \tau) L_1 \rho(\tau) \rangle_n = \langle V(t, \tau) \rangle_n L_1 \langle \rho(\tau) \rangle_n. \quad (9)$$

В справедливости этого равенства можно убедиться, например, подставляя вместо $\rho(\tau)$ итерационное решение уравнения (7). Таким образом,

$$\langle \rho(t) \rangle_n = \langle V(t, 0) \rangle_n \rho_0 - i \int_0^t d\tau \langle V(t, \tau) \rangle_n L_1 \langle \rho(\tau) \rangle_n,$$

или, в дифференциальной форме,

$$\dot{\langle \rho \rangle}_n = -(R + iL_1) \langle \rho \rangle_n, \quad R = \frac{1}{T_2} \sum_{j=1}^N S_j, \quad t \geq 0. \quad (10)$$

Пусть проектор π выделяет из всякого оператора его диагональную часть, а $\rho_D = \pi \langle \rho \rangle_n$, причём ρ_D диагональна в представлении собственных векторов операторов I_j^z и их произведений. Стандартные преобразования [22] приводят к замкнутому уравнению для ρ_D :

$$\lambda \rho_D = \rho_0 - M(\lambda) \rho_D, \quad M(\lambda) = \pi L_1 \bar{\pi} \frac{1}{\lambda + R + i\bar{L}_1} \bar{\pi} L_1 \pi, \quad (11)$$

где $\bar{\pi} = 1 - \pi$,

$$\bar{L}_1 = \bar{\pi} L_1 \bar{\pi}, \quad \rho_D(\lambda) = \int_0^{\infty} dt \rho_D(t) \exp(-\lambda t)$$

— лаплас-образ для $\rho_D(t)$. Здесь учтено, что $\bar{\pi} \rho_0 = 0$, $\pi R = R\pi = 0$, $\pi L_1 \pi = 0$. В общепринятом представлении для спиновых матриц [2] оператор ρ_D и супероператоры L_1 и R действительны. Поэтому при действительных λ супероператор $M(\lambda)$ тоже действителен, т. е.

$$M(\lambda) = \text{Re} \left(\pi L_1 \bar{\pi} \frac{1}{\lambda + R + i\bar{L}_1} \bar{\pi} L_1 \pi \right).$$

Соответственно, при всех λ

$$M(\lambda) = \pi L_1 \bar{\pi} \frac{1}{\lambda + R + \bar{L}_1 \frac{1}{\lambda + R} \bar{L}_1} \bar{\pi} L_1 \pi. \quad (12)$$

Последнее соотношение получено на основе следующего преобразования резольвенты:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\lambda + R + i\Lambda} &= \frac{1}{(1 + i\Lambda G_0)(\lambda + R)} = G_0 \frac{1}{1 + i\Lambda G_0} = \\ &= G_0 \frac{1}{1 + (\Lambda G_0)^2} (1 - i\Lambda G_0) = \frac{1}{\lambda + R + \Lambda G_0 \Lambda} (1 - i\Lambda G_0), \end{aligned} \quad (12a)$$

где $G_0 = (\lambda + R)^{-1}$.

В главном порядке по L_1^2

$$M(\lambda) = \pi L_1 \bar{\pi} \frac{1}{\lambda + R} \bar{\pi} L_1 \pi = \frac{1}{\lambda + 2T_2^{-1}} \pi L_1^2 \pi,$$

где учтено, что оператор $L_1 \pi \rho$ является собственным вектором супероператора R . С этой точностью ρ_D при $t \gg T_2$ удовлетворяет более простому уравнению [21]:

$$\dot{\rho}_D = -\frac{1}{2} \sum_{jk} w_{jk} [I_j^+ I_k^-, [I_j^- I_k^+, \rho_D]] = -\hat{A} \rho_D, \tag{13}$$

где $w_{j \neq k} = a_{jk}^2 T_2 = w_{kj} = \nu_0 (1 - 3 \cos \vartheta_{jk})^2 \tau_0^6 / r_{jk}^6$, $w_{kk} = 0$.

Анализ матричных элементов $M(\lambda)$ (в базисе операторных произведений, введенном ниже), отброшенных при переходе от (12) к (13), показывает, что они малы, если фазовая релаксация происходит быстрее, чем перенос по примесным спинам, т. е. при $\epsilon \sim \sum_j w_{jk} T_2 \ll 1$ [21].

Непосредственно из уравнения (10) следует, что в главном порядке по ϵ и при $t \gg T_2$ недиагональная часть матрицы плотности

$$\rho_N(t) = \bar{\pi} \rho(t) = R^{-1} L_1 \rho_D(t) = 2T_2 [H_1, \rho_D(t)]. \tag{13a}$$

3. ВЫДЕЛЕНИЕ ИНВАРИАНТНЫХ ПОДПРОСТРАНСТВ

Примем, что все $I_k = 1/2$. Назовем операторным произведением ранга m оператор

$$C_m(j_1, \dots, j_m) = \prod_{\alpha=1}^m I_{j_\alpha}^z,$$

где штрих указывает, что все j_α различны. Совокупность всех независимых операторных произведений (например, только тех, у которых $j_1 < \dots < j_m$) образует полный ортогональный базис в подпространстве диагональных матриц плотности.

Совокупность операторных произведений фиксированного ранга m образует m -ное инвариантное подпространство оператора \hat{A} , поскольку

$$\hat{A} C_m(j_1, \dots, j_m) = \sum_{j_i \notin [m]} \sum_{l=1}^m w_{j_i j_l} (C_m(j_1, \dots, j_m) - C_m(j_1, \dots, j_m | j_l \rightarrow j_i)). \tag{14}$$

Здесь $[m]$ есть совокупность номеров j_1, \dots, j_m , а $C_m(j_1, \dots, j_m | j_l \rightarrow j_i)$ есть операторное произведение $C_m(j_1, \dots, j_m)$, в котором спин с номером j_l заменен на j_i .

Отметим, что при расчете

$$\hat{A} C(j_1, \dots, j_m) = \frac{1}{2} \sum_{kl} w_{kl} [I_k^+ I_l^-, [I_k^- I_l^+, C(j_1, \dots, j_m)]]$$

достаточно рассмотреть ситуации, когда только один из индексов k или l принадлежит группе j_1, \dots, j_m , после чего прямой расчет коммутаторов приводит к соотношению (14). Действительно, если в эту группу попадают и k , и l , то соответствующий вклад равен нулю, поскольку $I_k^z I_l^z = (I_k^z + I_l^z)^2 / 2 - 1/4$ и $[I_k^+ I_l^-, I_k^z + I_l^z] = 0$.

Коэффициенты $K_m(j_1, \dots, j_m, t)$ в разложении

$$\rho_D(t) = \frac{1}{\text{Tr} 1} \left\{ 1 + \sum_{m \geq 1} \sum_{j_1 < j_2 < \dots < j_m} z_m C_m(j_1, \dots, j_m) K_m(j_1, \dots, j_m, t) \right\}, \quad (15)$$

$$K_m(j_1, \dots, j_m, t) = \langle C_m(j_1, \dots, j_m) \rangle = \text{Tr} C_m(j_1, \dots, j_m) \rho_D(t),$$

$$z_m^{-1} = \text{Tr}(C_m(j_1, \dots, j_m))^2 / \text{Tr} 1,$$

удовлетворяют уравнению

$$\begin{aligned} \dot{K}_m(j_1, \dots, j_m, t) &= -A_m K_m(j_1, \dots, j_m, t) = \\ &= - \sum_{j_i \notin [m]} \sum_{l=1}^m w_{j_i j_l} (K_m(j_1, \dots, j_m, t) - K_m(j_1, \dots, j_m, t | j_l \rightarrow j_i)), \end{aligned} \quad (16)$$

которое непосредственно следует из (14) и (15).

При $m = 1$ уравнение (16) совпадает с известным уравнением случайных блужданий:

$$\dot{K}_1(j) = - \sum_{i(\neq j)} w_{j_i} (K_1(j) - K_1(i)). \quad (17)$$

Отметим, что если примесные спины образуют правильную d -мерную подрешетку, то длинновременная асимптотика решения уравнения (17) будет диффузионной при любом d . Сравнение с существующими точно решаемыми одномерными [23] и многомерными [24] моделями, а также результаты численного моделирования при $d = 3$ [25] дают веские основания для аналогичного утверждения и при случайном распределении примесей. Длинновременная асимптотика решений уравнений (16) изучена значительно меньше. Естественно ожидать, что она также диффузионная в dm -мерном пространстве.

4. ЭРГОДИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕШЕНИЙ КИНЕТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ

Вернемся к эргодической гипотезе. Единственное стационарное состояние уравнения (14) соответствует равномерному размещиванию начального условия на все $N_m = N!/(m!(N - m)!)$ независимых операторных произведений ранга m . Действительно, после умножения уравнения (16) на $K_m(j_1, \dots, j_m, t)$ и после стандартных преобразований получается, что

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \sum_{j_1 < \dots < j_m} K_m^2(j_1, \dots, j_m, t) = \\ = - \sum_{j_1 < \dots < j_m} \sum_{j_i \notin [m]} \sum_{l=1}^m w_{j_i j_l} (K_m(j_1, \dots, j_m, t) - K_m(j_1, \dots, j_m, t | j_l \rightarrow j_i))^2. \end{aligned}$$

Отсюда следует, что если $K_m(j_1, \dots, j_m, t)$ с разными j_α различны, то это состояние не стационарно. Если же они одинаковы, то состояние стационарно, что очевидно из (16).

Поэтому

$$K_m(j_1, \dots, j_m, t \rightarrow \infty) = Q_m, \quad Q_m = \frac{1}{N_m} \sum_{j_1 < \dots < j_m} K_m(j_1, \dots, j_m, t = 0). \quad (18)$$

При представлении гиббсова состояния (3) в форме (15) получается

$$\rho_G = \frac{1}{\text{Tr} 1} \prod_{j=1}^N (1 + z_1 p I_j^z), \quad p = -\frac{1}{2} \text{th} \frac{\xi}{2}, \quad z_1 \equiv \frac{3}{I_j(I_j + 1)} = 4, \\ K_m^G(j_1, \dots, j_m) = \text{Tr}(C_m(j_1, \dots, j_m) \rho_G) = p^m. \quad (3a)$$

Таким образом, нам остается сравнить Q_m и K_m^G .

Пусть начальное состояние имеет вид

$$\rho(t = 0) = \left(1 + \frac{3p_1^0}{I_1(I_1 + 1)} I_1^z \right) / \text{Tr} 1, \quad p_1^0 = \text{Tr} I_1^z \rho(t = 0), \quad (19)$$

т.е. вначале поляризован только один спин и, соответственно, все $K_m(t = 0) = 0$, $m > 1$. Тогда матрица плотности любой большой, но конечной системы при $t \rightarrow \infty$ примет форму

$$\rho(t \rightarrow \infty) = \rho_1 = (1 + \bar{p} z_1 I_z) / \text{Tr} 1, \quad \bar{p} = p_1 / N, \quad (20)$$

поскольку начальная поляризация равномерно размещается на всех спинах. Очевидно, что это распределение не совпадает с гиббсовым (3), (3a). Важно, что состояния (19) осуществляются в реальных экспериментах [15], и ниже будет показано, что эволюция, например, в системе ${}^8\text{Li}-{}^6\text{Li}$ в кристаллах типа LiF также не эргодична в той ее части, которая доступна измерению.

Отметим, что начальное состояние (19) может рассматриваться как модель начального состояния в теории корреляционных функций, поскольку среднее $\langle I_j^z(t) \rangle$ пропорционально односпиновой корреляционной функции:

$$\langle I_j^z(t) \rangle = \text{Tr}(I_j^z \rho(t)) = p_1^0 z_1 \text{Tr}(I_j^z(t) I_1^z) / \text{Tr} 1.$$

Пусть начальное состояние имеет так называемую локально равновесную форму

$$\rho(t = 0) = \exp \left(\Phi - \sum_{j=1}^N \xi_j I_j^z \right) = \frac{1}{\text{Tr} 1} \prod_{j=1}^N (1 + z_1 p_j^0 I_j^z), \quad p_j^0 = -\frac{1}{2} \text{th} \frac{\xi_j}{2}, \quad (21)$$

идеально соответствующую представлению о квазинезависимости подсистем, при этом

$$K_m(j_1, \dots, j_m, t = 0) = \prod_{\alpha=1}^m p_{j_\alpha}^0.$$

Распределение Гиббса (3), (3a), очевидно, является частным случаем соотношения (21) при $\xi_j = \xi$ и $p_j^0 = p$, при этом $K_m(j_1, \dots, j_m) = p^m$.

Состояние (21) является аналогом известного начального условия, которое традиционно используется в теории кинетических уравнений [3,1,5].

Предположим, что

$$\bar{p} = \frac{1}{N} \sum p_j^0 \sim N^0. \tag{21a}$$

Тогда из формул (18) следует, что состоянию (21) соответствуют

$$K_1(t \rightarrow \infty) = Q_1 = \bar{p}, \tag{22}$$

$$K_2(j_1, j_2, t \rightarrow \infty) = Q_2 = \bar{p}^2 - \frac{1}{N-1}(\bar{p}^2 - \bar{p}^2) = \bar{p}^2 - \frac{1}{N-1} \Delta p^2,$$

и вообще, если $\bar{p} \sim N^0$, то

$$K_m(j_1, \dots, j_m, t \rightarrow \infty) = \bar{p}^m + O((m-1)/N). \tag{23}$$

В итоге получается распределение, которое с точностью до величин $\sim O((m-1)/N)$ на первых m операторных произведениях неотличимо от гиббсовского, то есть в данном случае эволюция является эргодической. Отметим, что хотя начальное состояние (19) является частным случаем формулы (21), выводы об эргодичности поведения оказались противоположными, поскольку условие $\bar{p} \sim N^0$ в случае (19) не выполнено.

Подчеркнем, что формально распределение (20) можно представить в форме

$$\rho_1 = \rho_{G1}(1 + O(1/N^2)), \quad \rho_{G1} = \exp(\Phi_1 - \bar{p}_1 z_1 I_z),$$

а соотношениям (21a)–(23) соответствует

$$\rho_2 = \rho_{G2}(1 + O(1/N)), \quad \rho_{G2} = \exp(\Phi_2 - \bar{p}_2 z_1 I_z),$$

где $\bar{p}_1 \sim 1/N$, а $\bar{p}_2 \sim N^0$, и при такой записи ρ_1 выглядит гораздо более близким к гиббсову распределению, чем ρ_2 . Наш же вывод был противоположен, и он основан на том, что относительное отклонение K_m , где $m \geq 2$, вычисленного с распределением ρ_{G2} , от точного значения (23) имеет порядок $1/N$, тогда как для распределения ρ_{G1} аналогичное отклонение не мало.

Начальное распределение (21) принадлежит к числу простейших, в которых состояния разных спинов не скоррелированы. Если начальные состояния скоррелированы в конечном объеме радиуса R_c , содержащем N_c спинов, например $K_2(i, j, t = 0) \neq p_i^0 p_j^0$, но $K_2(i, j, t = 0) \rightarrow p_i^0 p_j^0$ при $R_c/r_{ij} \rightarrow 0$, причем

$$Q_2 = \frac{1}{N_2} \sum_{i < j} K_2(i, j, t = 0) = \bar{p}^2 + O\left(\frac{N_c}{N}\right), \quad \bar{p} \sim N^0, \tag{24}$$

и вообще,

$$Q_m = \bar{p}^m + O((m-1)N_c/N), \tag{25}$$

то система снова эргодична в главном порядке по mN_c/N . Но если корреляции глобальны, т. е. при $N \rightarrow \infty$

$$Q_m \neq Q_1^m = \bar{p}^m, \tag{26}$$

то эргодичность нарушается.

5. ВЫХОД ЗА РАМКИ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ. СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СВОЙСТВ ТОЧНОГО ОПЕРАТОРА ПАМЯТИ

Наш анализ опирался на уравнение (13), полученное в рамках разложения оператора памяти M по $\epsilon \sim \sum_j w_{jk} T_2 \ll 1$. Поэтому он не строг формально математически для отыскания асимптотики $t \rightarrow \infty$.

Для более последовательного анализа рассмотрим спектр супероператора $M(\lambda)$ из (12). Представим его как

$$M(\lambda) = \pi L_1 \bar{\pi} \frac{1}{\lambda + R + M_1} \bar{\pi} L_1 \pi, \quad M_1 = \bar{L}_1 \frac{1}{\lambda + R} \bar{L}_1, \quad R \equiv \bar{\pi} R \bar{\pi}. \quad (27)$$

При действительных неотрицательных λ эрмитов супероператор $M_1(\lambda)$ неотрицателен, поскольку для любого ϕ

$$(\phi | M_1(\lambda) | \phi) = \sum_{\mu} |(\phi | \bar{L}_1 | \mu)|^2 \frac{1}{\lambda + R_{\mu}} \geq 0, \quad (28)$$

где скалярное произведение в пространстве Лиувилля определено, как обычно, соотношением

$$(\phi | \chi) = \text{Tr}(\phi^+ \chi),$$

а $|\mu\rangle$ — собственный вектор для R , причем $R|\mu\rangle = R_{\mu}|\mu\rangle$ и $R_{\mu} \geq 1/T_2$. Собственные векторы R можно выбрать в форме

$$|\mu\rangle = C_m(j_1, \dots, j_m) \prod_{\alpha=1}^n I_{l_{\alpha}}^{s_{\alpha}}, \quad n \geq 1. \quad (29)$$

Здесь, как и в исходном определении для $C_m(j_1, \dots, j_m)$, все номера спинов j_1, \dots, j_m и l_1, \dots, l_n различны. Индексы s_{α} принимают значения «+» и «-», нумеруя ортогональные к внешнему полю компоненты спиновых операторов. Собственные значения $R_{\mu} = n/T_2$ зависят только от элемента n из мультииндекса μ . Наименьшее собственное значение эрмитова супероператора $M_0 = M_1 + R$ не меньше чем $1/T_2$, поскольку M_1 неотрицателен.

Стационарные решения точного кинетического уравнения

$$\dot{\rho}_D = - \int_0^t d\tau M(\tau) \rho_D(t - \tau) \quad (30)$$

совпадают с собственными векторами эрмитова супероператора $M(\lambda)$ (и $M(t)$), отвечающими нулевым собственным значениям. Для поиска таких векторов рассмотрим произвольный диагональный элемент

$$(f | M(\lambda) | f) = \sum_{\nu} |(\nu | L_1 | f)|^2 (\lambda + M_{0\nu})^{-1},$$

где $\pi f = f$, а $|\nu\rangle$ и $M_{0\nu}$ — собственные векторы и собственные значения для M_0 . Это выражение может обращаться в нуль при $\lambda \geq 0$, только если $(\nu | L_1 | f) = 0$, что в силу

полноты набора $|\nu\rangle$ влечет условие $L_1|f\rangle = 0$. Разложим $|f\rangle$ по базису $C_m(j_1, \dots, j_m)$:

$$|f\rangle = \sum_m \sum_{j_1 < \dots < j_m} f_m(j_1, \dots, j_m) C_m(j_1, \dots, j_m)$$

и учтем, что,

$$L_1 I_k^z = \frac{1}{2} \sum_i a_{ik} (I_i^+ I_k^- - I_i^- I_k^+).$$

Таким образом, получаем уравнение

$$L_1|f\rangle = \frac{1}{4} \sum_m \sum_{j_1 < \dots < j_m} \sum_{j_i \notin [m]} \sum_{l=1}^m a_{j_i j_l} (I_{j_i}^+ I_{j_l}^- - I_{j_i}^- I_{j_l}^+) \times \\ \times C_m(j_1, \dots, j_m | \bar{j}_l) (f_m(j_1, \dots, j_m) - f_m(j_1, \dots, j_m | j_l \rightarrow j_i)) = 0, \quad (31)$$

где

$$C_m(j_1, \dots, j_m | \bar{j}_l) = \prod_{\alpha=1(\alpha \neq l)}^m I_{j_\alpha}^z.$$

В итоге, с учетом полноты базиса операторных произведений (29), приходим к переопределенной системе уравнений

$$a_{j_i j_l} (f_m(j_1, \dots, j_m) - f_m(j_1, \dots, j_m | j_l \rightarrow j_i)) = 0, \quad j_l \in [m], \quad j_i \notin [m] \quad (32)$$

с единственным нетривиальным решением $f_m(j_1, \dots, j_m) = f_m$, не содержащим зависимости от координат спинов. Очевидно, что эти решения совпадают с полученными выше решениями (18).

Всякий оператор $O_m = \sum_{j_1 < \dots < j_m} C_m(j_1, \dots, j_m)$ может быть представлен как полином от I_z степени m , и обратно, любая степень $(I_z)^m$ может быть разложена по операторным произведениям ранга $k \leq m$ как

$$I_z^m = a_0 + \sum_{n=1}^m a_n O_n.$$

Поэтому все стационарные решения ρ_{DS} описываются общей формулой

$$\rho_{DS} = F(I_z), \quad (33)$$

где $F(x)$ — достаточно произвольная функция, ограниченная лишь условиями неотрицательности, эрмитовости и нормировки ρ_{DS} .

В этом выводе (также как и при обсуждении в разд. 4 вопроса о единственности стационарного решения уравнений (16)) существенно, что взаимодействие a_{ij} — дальнотействующее. Если взаимодействие исчезает вне некоторого радиуса r_c , то возможно появление изолированных кластеров, которые нельзя соединить ненулевым взаимодействием с окружающими спинами. Среди этих кластеров можно выделить минимальные. Классификация стационарных решений $f_m(j_1, \dots, j_m)$ может проводиться по номерам

минимальных кластеров, среди которых распределены спины j_1, \dots, j_m , причем важны не сами номера спинов, а только факт их принадлежности (или не принадлежности) к определенным минимальным кластерам. Вышеприведенное решение для дальнедействующих a_{ij} соответствует случаю, когда минимальный кластер один — вся система.

Покажем, что для комплексных $\lambda = \lambda_1 + i\lambda_2$ все особенности резольвенты $G(\lambda) = [\lambda + M(\lambda)]^{-1}\pi$ расположены при $\lambda_1 \leq 0$, причем особенности при $\lambda_1 = 0$ соответствуют $\lambda = 0$.

Для этого рассмотрим вспомогательную резольвенту

$$Z(\lambda) = \frac{1}{\lambda + \hat{a} + i\hat{b}} = Z_1 + iZ_2, \quad (34)$$

$$Z_1 = \frac{1}{\lambda_1 + \hat{a} + (\lambda_2 + \hat{b}) \frac{1}{\lambda_1 + \hat{a}}}, \quad Z_2 = -Z_1(\lambda_2 + \hat{b}) \frac{1}{\lambda_1 + \hat{a}}.$$

Здесь использованы соотношения (12а). Пусть операторы \hat{a} и \hat{b} эрмитовы и \hat{a} неотрицателен. Операторный коэффициент Z_2 (как и Z_1) эрмитов, что легко проверить на основе соотношений типа $\hat{c}(1 + \hat{c}\hat{c})^{-1} = (1 + \hat{c}\hat{c})^{-1}\hat{c}$. Ясно, что все особенности $Z(\lambda)$ лежат при $\lambda_1 \leq 0$.

Из соотношений (12) и (34) следует, что

$$M_1(\lambda) = M_1^{(1)} + i\lambda_2 M_1^{(2)}, \quad (35)$$

$$M_1^{(1)} = \bar{L}_1(\lambda_1 + R)[(\lambda_1 + R)^2 + \lambda_2^2]^{-1}\bar{L}_1, \quad M_1^{(2)} = -\bar{L}_1[(\lambda_1 + R)^2 + \lambda_2^2]^{-1}\bar{L}_1,$$

$$M(\lambda) = M^{(1)} + i\lambda_2 M^{(2)}, \quad (36)$$

$$M^{(1)} = \pi L_1 Y L_1 \pi, \quad M^{(2)} = -\pi L_1 Y (M_1^{(2)} + 1)(\lambda_1 + R + M_1^{(1)})^{-1} \bar{\pi} L_1 \pi,$$

$$Y = \bar{\pi} \left[\lambda_1 + R + M_1^{(1)} + \lambda_2^2 (M_1^{(2)} + 1)(\lambda_1 + R + M_1^{(1)})^{-1} (M_1^{(2)} + 1) \right]^{-1} \bar{\pi},$$

$$G(\lambda) = G^{(1)} + i\lambda_2 G^{(2)}, \quad (37)$$

$$G^{(1)} = \pi \left[\lambda_1 + M^{(1)} + \lambda_2^2 (M^{(2)} + 1)(\lambda_1 + M^{(1)})^{-1} (M^{(2)} + 1) \right]^{-1},$$

$$G^{(2)} = -\pi G^{(1)} (M^{(2)} + 1)(\lambda_1 + M^{(1)})^{-1}.$$

Из представления (36) на основе такого же анализа, какой был проведен выше при выводе соотношения (33), очевидно, что все собственные векторы с нулевыми собственными значениями оператора $M^{(1)}$ описываются формулой (33) и являются нулевыми собственными векторами и для $M^{(2)}$. Поэтому из (37) следует, что особенности, которые могут существовать у $G(\lambda)$ при $\lambda_1 = 0$ соответствуют и $\lambda_2 = 0$. Все особенности расположены симметрично относительно действительной оси, обеспечивая действительность $\rho_D(t)$.

При таком положении особенностей, в силу обычных свойств преобразования Лапласа, с течением времени решения точного кинетического уравнения (30) приближаются к стационарным значениям (18) при любом начальном условии $\rho_D(t=0)$, причем предельные значения $\rho_D(t \rightarrow \infty)$ могут как совпадать, так и не совпадать с гиббсовыми в точном соответствии с анализом, проведенным выше в разд. 4.

При обсуждении данной работы В. И. Оселедец отметил, что к формуле (33) можно было бы прийти и другим путем, отправляясь от уравнения (10) и применив теорему Эванса [26; 27, п. 2.4], гласящую, что алгебра инвариантных элементов лиувиллиана \mathcal{L} , определенного соотношением

$$\mathcal{L}\rho = [h, \rho] - i \sum_{k=1}^n (v_k^+ v_k \rho + \rho v_k^+ v_k - v_k^+ 2\rho v_k),$$

где $h^+ = h$, есть коммутант наименьшей самосопряженной подалгебры, содержащей h и все v_k .

6. ОБОБЩЕНИЕ ДЛЯ ТОЧНОГО СЕКУЛЯРНОГО ГАМИЛЬТониАНА МЕЖПРИМЕСНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Естественно, что при конечных t решения уравнений (13) и (30) различаются в меру малости ϵ . Такие же по порядку величины поправки должны возникать и при учете так называемых z - z -членов дипольного гамильтониана

$$H_2 = - \sum_{jk} a_{jk} I_j^z I_k^z, \quad (38)$$

которые опущены в (4), но несомненно присутствуют в реальной спиновой динамике [2, 21] (см. также Приложение). Для доказательства того, что z - z -члены не влияют на эргодические свойства рассматриваемой системы, достаточно заметить, что при замене $H_1 \rightarrow H_1 + H_2$ и, соответственно, $L_1 \rightarrow L = L_1 + L_2$ в формуле (27) изменится только M_1 , поскольку $\pi L_2 = L_2 \pi = 0$. После этого весь спектральный анализ и выводы предыдущего раздела остаются в силе.

7. НЕЭРГОДИЧНОСТЬ ЭВОЛЮЦИИ В СПИНОВОЙ СИСТЕМЕ ${}^8\text{Li}$ — ${}^6\text{Li}$

Как уже отмечалось выше, начальное состояние (19) реализуется в современных опытах. Например, в типичных β -ЯМР экспериментах [15] в образце LiF с $N_0 \sim 10^{23}$ узлов Li одновременно содержится $N_I \leq 10^8$ β -активных ядер ${}^8\text{Li}$, инициирующих процесс, и $N = cN_0 \sim 3 \cdot 10^{-2} N_0$ примесных ядер ${}^6\text{Li}$, по которым происходит перенос, причем экспериментально процесс можно отследить только до тех пор, пока начальная поляризация одного ядра ${}^8\text{Li}$ размещивается по $N_D \leq 10^4$ спинам ${}^6\text{Li}$. То есть вся наблюдаемая часть процесса протекает так, что зоны влияния ядер ${}^8\text{Li}$ не перекрываются и можно использовать начальное условие (19), причем индекс p_1 соответствует ${}^8\text{Li}$, а $p_{j \neq 1} = {}^6\text{Li}$. Тот факт, что этот процесс а) не эргодичен и б) не может быть аппроксимирован квазиравновесным распределением (21), непосредственно следует, например,

уже из того, что все средние

$$\langle C_m(j_1, \dots, j_m, t) \rangle = 0 \quad (39)$$

при четном $m = 2n$. Удовлетворить этому свойству в рамках квазигиббсовых распределений (21) невозможно. Равенство (39) является прямым следствием инвариантности полного секулярного гамильтониана спин-спиновых взаимодействий (примесь + матрица) в сильном постоянном внешнем поле к вращениям на π вокруг оси x или y . Естественно, что (39) выполнено и в рассмотренной выше модели (4), (5), (38) при произвольном значении спинов I_k .

8. ЕЩЕ РАЗ О РОЛИ НАЧАЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ

Отметим также иной взгляд на некоторые из полученных результатов. Каноническое распределение

$$\rho_G = \exp \left(\Phi - \sum_{k=1}^K \beta_k \hat{J}_k \right) \quad (40)$$

задается средними значениями K аддитивных интегралов движения $J_k = \text{Tr}(\hat{J}_k \rho_G)$ и условием нормировки $\text{Tr} \rho_G = 1$. Одновременно имеют вполне определенные средние значения операторы дисперсии $\hat{D}_{kl}^{(2)} = \Delta \hat{J}_k \Delta \hat{J}_l$, где $\Delta \hat{J}_k = \hat{J}_k - J_k$, а с ними и все операторы дисперсий высших рангов, например $\hat{D}_{kl,m}^{(3)} = \Delta \hat{D}_{kl}^{(2)} \Delta \hat{J}_m$, $\hat{D}_{kl,mn}^{(4)} = \Delta \hat{D}_{kl}^{(2)} \Delta \hat{D}_{mn}^{(2)}$ и т. д., причем все они — интегралы движения. Поэтому, если в начальном состоянии средние значения этих операторов таковы, что не соответствуют никакому каноническому распределению, они существенно ограничивают точность, с которой матрица плотности может быть аппроксимирована квазигиббсовым или гиббсовым распределением по мере роста t . Наличие глобальной корреляции означает, что по крайней мере какая-то одна из этих дисперсий имеет аномально большое по N значение.

9. ЭВОЛЮЦИЯ НЕДИАГОНАЛЬНОЙ ЧАСТИ МАТРИЦЫ ПЛОТНОСТИ

В общем случае, когда в начальном состоянии присутствуют недиагональные компоненты матрицы плотности, удобно следующее представление, которое является непосредственным обобщением соотношения (11):

$$\hat{G}(\lambda) = (\lambda + R + iL)^{-1} = G(\lambda) + \pi \hat{G}(\lambda) \bar{\pi} + \bar{\pi} \hat{G}(\lambda) \pi + \bar{\pi} \hat{G}(\lambda) \pi, \quad (41)$$

$$G(\lambda) = \pi \hat{G}(\lambda) \pi = \pi [\lambda + M(\lambda)]^{-1}, \quad M(\lambda) = \pi L_1 \bar{\pi} \frac{1}{\lambda + R + \bar{L} \frac{1}{\lambda + R} \bar{L}} \bar{\pi} L_1 \pi, \quad (42)$$

$$\bar{\pi} \hat{G}(\lambda) \pi = -\bar{G}(\lambda) i L_1 G(\lambda), \quad (43)$$

$$\pi \hat{G}(\lambda) \bar{\pi} = -G(\lambda) i L_1 \bar{G}(\lambda), \quad (44)$$

$$\bar{\pi}\hat{G}(\lambda)\bar{\pi} = \bar{G}(\lambda) - \bar{G}(\lambda)L_1G(\lambda)L_1\bar{G}(\lambda), \tag{45}$$

$$\bar{G}(\lambda) = \bar{\pi}[\lambda + R + i\bar{L}]^{-1}, \tag{46}$$

где $L = L_1 + L_2$ и $\bar{L} = \bar{\pi}L\bar{\pi}$. Из формул (34) и того факта, что все собственные значения оператора R в подпространстве недиагональных матриц плотности не меньше чем $1/T_2$, очевидно, что все особенности $\bar{G}(\lambda)$ расположены при $\lambda_1 \leq -1/T_2$.

Непосредственно из соотношений (41)–(46) следует, что сингулярности недиагональной части матрицы плотности $\rho_N(\lambda) = \bar{\pi}\rho(\lambda) = \bar{\pi}G(\lambda)\rho_0$ определяются особенностями как $\bar{G}(\lambda)$, так и $G(\lambda)$, причем все вклады в затухание, более медленные чем $\exp(-t/T_2)$, порождаются из $G(\lambda)$, а $\bar{G}(\lambda)$ определяет только амплитуду этих членов. Представление (13а) иллюстрирует это общее положение в случае малого ϵ .

В отличие от ρ_D недиагональная часть $\rho_N(t \rightarrow \infty) = 0$. Действительно, $\rho_N(t \rightarrow \infty) = \lim \lambda\rho_N(\lambda)$ при $\lambda \rightarrow +0$, а из (44)–(46) следует, что последнее выражение может быть отлично от нуля только за счет сомножителя $\lim \lambda G(\lambda)$, который, согласно анализу разд. 5, (вместе со всеми стоящими справа от него сомножителями) имеет форму $F(I_z)$. Но этот сомножитель входит в (44) и (45) только как произведение $L_1F(I_z) \equiv 0$.

Важный класс экспериментально наблюдаемых величин, связанных с недиагональными матрицами плотности, составляют такие, для которых либо недиагональное начальное состояние, либо сам недиагональный оператор инвариантны к перестановке (перенумерации) спинов. Сразу оба эти свойства выполнены, например, для сигнала свободной индукции

$$\Gamma(t) = \text{Tr}(I_+(t)I_-) / \text{Tr} 1 = \text{Tr}(I_+\bar{\pi}\hat{G}(t)\bar{\pi}I_-) / \text{Tr} 1,$$

который можно записать в форме

$$\Gamma(t) = \frac{1}{h} \text{Tr}(I_+\rho(t))$$

при $\rho_0 = (1+hI_-) / \text{Tr} 1$, где h — некоторая константа. Для данного класса наблюдаемых величин вклад слагаемых $\bar{\pi}G\pi$ и $\pi G\bar{\pi}$ пропадает, а $\bar{\pi}G\bar{\pi}$ сводится к \bar{G} . Поэтому они затухают со временем не медленнее чем $\exp(-t/T_2)$.

Докажем это утверждение для случая, когда недиагональная наблюдаемая \bar{f} инвариантна к перестановке спинов, а начальное состояние ρ_0 произвольно. Введем (супер)оператор \hat{S} симметризации по перестановкам спинов. Лиувиллиан $\mathcal{L} = L_1 - iR$, определяющий согласно (10) эволюцию $\rho(t)$, инвариантен к перестановкам, т. е. $[\hat{S}, \mathcal{L}] = 0$. Поэтому

$$(\bar{f}|\rho(t)) = (\hat{S}\bar{f}|\rho(t)) = (\bar{f}|\hat{S}|\rho(t)) = (\bar{f}|\hat{G}(t)\hat{S}|\rho_0), \tag{47}$$

и в качестве начального состояния можно выбрать $\rho_0^s = \hat{S}\rho_0$. Разделим ρ_0^s на диагональную $\rho_{0D} = \pi\rho_0^s$ и недиагональную $\rho_{0N} = \bar{\pi}\rho_0^s$ части. Учитывая соотношение (43) и то, что всякий диагональный оператор, инвариантный к перестановке спинов, представим как $F(I_z)$, получаем, что матричный элемент $(\bar{f}|\hat{G}(\lambda)|\rho_{0D}^s) = 0$ поскольку $L_1F(I_z) = 0$. Совершенно аналогично $(\bar{f}|\hat{G}(\lambda)L_1\{G(\lambda)L_1\bar{G}(\lambda)|\rho_{0N}^s\}) = 0$. Здесь также $\{\dots\}$ есть некоторая функция от I_z .

10. О ВРЕМЕНИ ПРИБЛИЖЕНИЯ К ЛОКАЛЬНО РАВНОВЕСНОМУ СОСТОЯНИЮ

Локально равновесные состояния играют важную роль в физической кинетике, выступая в качестве главного приближения к точному статистическому оператору по истечении некоторого времени «термализации» τ_q (см., например, [1, 5]). Естественно считать, что в нашей модели скорость установления квазиравновесия (21) по порядку величины совпадает с $W_q \sim \sum_j w_{jk}$ и слабо зависит от начального состояния. Однако время τ_q зависит от начального состояния существенно.

Ограничимся простейшим (но, по крайней мере, в принципе реализуемым экспериментально) случаем, когда вначале из равновесия выведен один спин:

$$\begin{aligned} \rho(t=0) &= \exp \left(\Phi - \xi_1 I_1^z - \xi \sum_{j=2}^N I_j^z \right) = \\ &= \frac{1}{\text{Tr} 1} \left(1 + \frac{3p_1^0}{I_1(I_1+1)} I_1^z \right) \prod_{j=2}^N \left(1 + \frac{3p^0}{I_j(I_j+1)} I_j^z \right). \end{aligned} \quad (48)$$

Представим квазиравновесное состояние для любого момента времени t как

$$\rho_q(t) = \exp \left(\Phi(t) - \sum_{j=1}^N \xi_j(t) I_j^z \right) = \frac{1}{\text{Tr} 1} \prod_{j=1}^N \left(1 + \frac{3p_j(t)}{I_j(I_j+1)} I_j^z \right), \quad (49)$$

где $p_j(t) = K_1(j, t)$ определены уравнениями (17). Положим

$$p_j(t) = p^0 + q_j(t), \quad q_j(t=0) = \delta_{j1} q_1^0 = \delta_{j1} (p_1^0 - p^0)$$

и сравним значение

$$K_2^q(i, j, t) = \text{Tr}(C_2(i, j) \rho_q(t)) = p_i(t) p_j(t) = (p^0)^2 + p^0(q_i(t) + q_j(t)) + q_i(t) q_j(t) \quad (50)$$

с точным значением $K_2(i, j, t)$, определенным уравнениями (16) с начальным условием

$$K_2(i, j, t=0) = (p^0)^2 + p^0(q_i^0 + q_j^0). \quad (51)$$

Из линейности уравнений (16) следует, что слагаемое $q_i q_j$ в (50) является безусловно лишним. Остальные же слагаемые приблизительно совпадают с аналогичными членами в $K_2(i, j, t)$. Поэтому время τ_q должно удовлетворять условию

$$\max_j (q_j(\tau_q)) \approx q_1(\tau_q) \ll p^0, \quad (52)$$

при выполнении которого лишний (квадратичный по q_k) член в (50) мал в сравнении с линейными по q_k членами, несущими всю существенную зависимость от времени. Если $q_1^0 \gg p^0$, то неравенство (52) достигается на диффузионной стадии эволюции, когда $q_1(t) \sim (Wt)^{-d/2} q_1^0$. При случайном пространственном распределении примесей и $d = 3$ в качестве W следует [15, 21] использовать ферстеровскую константу $\beta = (256/243)\pi^3 \nu_0 (nr_3^0)^2$, где n — плотность примесей, а остальные параметры определены в формуле (13). Очевидно, что $\tau_q \rightarrow \infty$ при $p^0 \rightarrow 0$, и в этом пределе система становится неэргодической в полном соответствии с результатами разд. 4.

Отметим еще одно важное следствие уравнений (16), которое состоит в том, что развитие многоспиновых корреляций сильно замедлено, если спины j_1, \dots, j_m образуют плотную группу. Действительно, внутригрупповые взаимодействия в (16) отсутствуют, поэтому вся эволюция плотной группы определяется ее поверхностными взаимодействиями, эффективность которых уменьшается с ростом m за счет уменьшения отношения числа спинов на поверхности группы к их числу в объеме.

11. ЭРГОДИЧНОСТЬ И ОБРАТИМОСТЬ ДВИЖЕНИЯ

Спиновая динамика замечательна тем, что в ней достигнуты наиболее впечатляющие успехи в построении последовательной микроскопической теории и в понимании на ее основе макропроцессов. Так, например, еще в 1970 г. были найдены и реализованы экспериментально основные принципы обращения эволюции (омоложения) ядерных спиновых систем [28, 29]. Позднее в работе [30] была обращена спиновая диффузия. Существенно, что ядерные спиновые системы являются термодинамическими в том же смысле, в каком вообще термодинамика применима к магнетикам. В частности, в них обнаружены, в полном соответствии с равновесной теорией Гиббса, парамагнитное, ферромагнитное и антиферромагнитное состояния и фазовые переходы между ними [2].

Выше мы показали, что эволюция в нашей модельной системе ведет к гиббсову равновесию для широкого класса естественных начальных условий. Тем не менее, в соответствии с общими принципами гамильтоновой динамики, эта эволюция обратима, что может быть доказано экспериментально методами, подобными использованным в [28–30]. Они основаны на создании условий, в которых эффективный гамильтониан совпадает с исходным, умноженным на отрицательный численный коэффициент. В гомоядерных образцах это можно реализовать, прикладывая достаточно сильное переменное внешнее поле с амплитудой ω_1 и частотой $\tilde{\omega}$, близкой к зеemanовской ω_Z . Пусть эффективное поле во вращающейся системе координат $\omega_{eff} = \sqrt{\omega_1^2 + \Delta^2} \gg \omega_1$ направлено под углом $\theta = \text{arctg}(\omega_1/\Delta)$ к постоянному полю $\mathcal{H} = (0, 0, \mathcal{H})$. Здесь $\Delta = \tilde{\omega} - \omega_Z$, а ω_1 — так называемая локальная частота, определенная стандартным образом [2, 29], она характеризует среднеквадратичное значение спин-спиновых взаимодействий. В этих условиях секулярная часть гомоядерных диполь-дипольных взаимодействий $H_{sec}(z) = H_1 + H_2$, определенная соотношениями (П.4) (или (4) и (38)), может быть секуляризована еще раз, что эффективно сводится к преобразованию

$$H_{sec}(z) \rightarrow H'_{sec}(z') = \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} H_{sec}(z'). \quad (53)$$

Здесь $H_{sec}(z')$ отличается от $H_{sec}(z)$ заменой в операторах $I_j^z I_k^z$ оси z на ось z' , ориентированную вдоль эффективного поля. Различие в направлениях осей z и z' легко компенсируется приложением импульсов переменного поля, вращающих спиновую систему (но не решетку кристалла) как целое. В итоге при $\cos^2 \theta < 1/3$ многочастичная эволюция под влиянием гамильтониана $H'_{sec}(z')$ идет в направлении, противоположном эволюции с гамильтонианом $H_{sec}(z)$ и, очевидно, с меньшим темпом. В [28–30] использован $\cos \theta = 0$.

Примесная система вместе с термостатом содержит два сорта спинов — примеси I

и термостата F . Общий секулярный гамильтониан диполь-дипольных взаимодействий

$$H_{sec}(z) = H_{sec}^I(z) + H_{sec}^F(z) + H_{sec}^{IF}(z), \quad (54)$$

где первые два слагаемых определены, как и в гомоядерных системах, формулой (П.4), а последнее — соотношением (П.5), оно описывает взаимодействие спинов I и F между собой. Для обращения многочастичной эволюции здесь надо приложить два переменных поля с частотами $\tilde{\omega}_I = \omega_{IZ} + \Delta_I$ и $\tilde{\omega}_F = \omega_{FZ} + \Delta_F$ (близкими к резонансным частотам примеси ω_{IZ} и термостата ω_{FZ}) с соответствующими амплитудами ω_{1I} и ω_{1F} и направляющими углами θ_I и θ_F . Эффективный гамильтониан для описания эволюции при наличии взаимодействия (54) и указанных выше переменных полей выводится стандартными методами [29, 31, 32] и имеет вид

$$H'_{sec}(z'_I, z'_F) = \frac{3 \cos^2 \theta_I - 1}{2} H_{sec}^I(z'_I) + \frac{3 \cos^2 \theta_F - 1}{2} H_{sec}^F(z'_F) + \cos \theta_I \cos \theta_F H_{sec}^{IF}(z'_I, z'_F). \quad (55)$$

Очевидно, что обращение эволюции будет реализовано при

$$\frac{3 \cos^2 \theta_I - 1}{2} = \frac{3 \cos^2 \theta_F - 1}{2} = \cos \theta_I \cos \theta_F < 0, \quad (56)$$

т.е. при

$$\cos^2 \theta_I = \cos^2 \theta_F = \frac{1}{5}, \quad \cos \theta_I = -\cos \theta_F. \quad (57)$$

Данный метод обращения эволюции может быть реализован в любой ядерной спиновой системе, содержащей два сорта спинов с существенно разными гиромагнитными отношениями. Отметим, что обращение эволюции в гетероядерных системах уже было реализовано экспериментально [33], но для несколько иного, чем (П.5), гамильтониана взаимодействия спинов разных сортов.

Если ограничиться формальными рамками рассмотренной ранее модели, в которой движение локальных полей моделируется нормальным случайным процессом, то обращение эволюции примесных спинов достигается при обращении знака спинового гамильтониана и одновременном обращении траекторий локальных полей. Точнее, пусть на интервале времени $0 \leq t \leq T$ движение системы описывается гамильтонианом $H = H_0(t) + H_1 + H_2$, и пусть при $t > T$ проводится обращение эволюции. Оно будет достигнуто, если эффективный гамильтониан при $t > T$ примет форму

$$H = -\kappa[H_0(T - \kappa(t - T)) + H_1 + H_2],$$

где $\kappa > 0$ — численный коэффициент (отметим, что в известных методах обращения спиновой эволюции обычно реализуется $\kappa < 1$, в соотношениях (55)–(57) $\kappa = 1/5$, а в работе [33] $\kappa = 1$, но при этом замедлена скорость прямой эволюции). В частности, начальное состояние ρ_0 восстановится в момент $t = (\kappa + 1)T/\kappa$.

12. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наш анализ показал, что одна и та же открытая система может иметь как эргодическое, так и неэргодическое поведение в зависимости от начального условия. Поэтому

как точные кинетические уравнения типа master equation, так и их приближенные формы могут иметь решения обоих типов, если часть из них не отсеяна в процессе вывода этих уравнений.

В изученном выше примере эргодичность выполнена, если в начальном состоянии а) корреляции затухают достаточно быстро при росте расстояния между частицами и б) величина аддитивного интеграла движения $\langle I_z \rangle \sim N^1$; эргодичность нарушается, если в начальном состоянии $\langle I_z \rangle \sim N^0$, или если есть глобальные корреляции. Данная классификация не является общей, но в целом полученные результаты позволяют определить конечное состояние для широкого класса начальных условий.

Отметим, что в рассмотренной системе эргодичность обеспечивается фазовой релаксацией, источником которой служит взаимодействие с термостатом. Фазовая релаксация может быть весьма эффективна даже если вызывающее ее взаимодействие невелико, так как, в отличие от продольной релаксации (релаксации населенностей), она не требует существенных энергетических затрат.

Еще раз подчеркнем, что из нашего анализа следует, что квазиравновесная матрица плотности (21) не будет хорошей аппроксимацией для истинной матрицы плотности $\rho_D(t)$, если начальное состояние близко к (19). Таким образом, теория корреляционных функций и теория кинетических уравнений должны, вообще говоря, строиться на основе методов, способных учесть данное свойство.

Благодарю за обсуждения Б. М. Гуревича, И. П. Звягина, Р. А. Минлоса, В. И. Оселдца, Я. Г. Синая, Э. Б. Фельдмана, Т. Н. Хазановича, В. Е. Шестопала, сотрудников общемосковского семинара «Проблемы магнитного резонанса» и сотрудников семинара ИТЭФ по спиновой динамике.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Связь модельного гамильтониана (4) со стандартным диполь-дипольным взаимодействием

Магнитное дипольное взаимодействие ядерных спинов S_1 и S_2 , расположенных в точках \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 и помещенных во внешнее поле $\mathcal{H} = (0, 0, \mathcal{H})$ описывается гамильтонианом [2]

$$H_{12} = H_Z + H_{12}^d, \quad (\text{П.1})$$

$$H_Z = -(\mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2)\mathcal{H} = -\sum_{j=1}^2 \omega_{Zj} S_j^z, \quad H_{12}^d = B_{12}[\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 - 3(\mathbf{S}_1 \mathbf{r}_{12})(\mathbf{S}_2 \mathbf{r}_{12})r_{12}^{-2}],$$

где $\mathbf{m}_j = g_j \beta_n \mathbf{S}_j$ — магнитный момент, g_j — g -фактор, β_n — ядерный магнетон, $B_{12} = g_1 g_2 \beta_n^2 / r_{12}^3$, а $\omega_{Zj} = g_j \beta_n \mathcal{H}$. В достаточно сильном магнитном поле $B_{12} \sim \epsilon \omega_{Zj}$, где $\epsilon \ll 1$, и можно существенно упростить гамильтониан H_{12}^d . Для этого удобно перевести уравнение движения

$$\dot{\rho} = -i[H_{12}, \rho] \quad (\text{П.2})$$

в представление взаимодействия посредством унитарного преобразования $V(t) = \exp(iH_Z t)$:

$$\tilde{\rho}(t) = -i[\tilde{H}_{12}^d(t), \tilde{\rho}(t)], \quad (\text{П.3})$$

$$\tilde{\rho}(t) = V(t)\rho(t)V^+(t), \quad \tilde{H}_{12}^d(t) = V(t)H_{12}^dV^+(t).$$

Учтем, что $V(t)S_j^+V^+(t) = S_j^+ \exp(-i\omega_{Z_j}t)$, $V(t)S_j^-V^+(t) = S_j^- \exp(i\omega_{Z_j}t)$, $V(t)S_j^zV^+(t) = S_j^z$, и выразим декартовы компоненты операторов S_j^α из $H_{12}^d(t)$ через $S_j^+ = S_j^x + iS_j^y$ и $S_j^- = S_j^x - iS_j^y$. Теперь ясно, что оператор $\tilde{H}_{12}^d(t)$ можно разделить на не зависящую от времени (секулярную) и быстро (в сравнение с B_{12}) осциллирующую (несекулярную) части, причем, как обычно в теории быстро осциллирующих взаимодействий, влияние несекулярной части мало в сравнении с вкладом секулярного взаимодействия при $B_{12}t \sim 1$ [2, 29, 31–34].

Если $\omega_{Z_1} = \omega_{Z_2}$, то секулярная часть

$$H_{12}^{sec} = \bar{B}_{12}(3S_1^zS_2^z - S_1S_2) = \bar{B}_{12}(2S_1^zS_2^z - \frac{1}{2}(S_1^+S_2^- + S_1^-S_2^+)), \quad (\text{П.4})$$

$$\bar{B}_{12} = \frac{1}{2}B_{12}(1 - 3\cos^2\vartheta_{12}),$$

что согласно формулам (4) и (38) с точностью до обозначений совпадает с двухспиновым взаимодействием, соответствующим гамильтониану $H_1 + H_2$.

Взаимодействию разных спинов с существенно разными частотами $\omega_{Z_1} \neq \omega_{Z_2}$ отвечает

$$H_{12}^{sec} = 2\bar{B}_{12}S_1^zS_2^z. \quad (\text{П.5})$$

Именно так описывается взаимодействие спинов примеси со спинами термостата.

В общепринятом представлении для спиновых операторов [2] матрицы S_j^x и S_j^z действительны, а S_j^y — чисто мнимая, поэтому матрицы гамильтонианов (П.4) и (П.5) действительны. Очевидно, что операторы (П.4) и (П.5) инвариантны к вращению на угол π вокруг любой оси, ортогональной оси z . Это свойство использовано в разд. 7.

В основном тексте взаимодействие (П.5) заменено на внешнее случайное поле, действующее на спины изучаемой подсистемы. Эта замена, известная также как модель Андерсона—Вейсса—Кубо, была введена более 40 лет назад именно для случая быстрых флуктуаций локальных полей на примесных спинах, который рассмотрен в данной работе, и до сих пор не известно никаких противопоказаний для ее применения в этой области. Более того, в работе [15] показано, что она дает хорошие результаты при экспериментальной проверке и в случае, когда скорость флуктуаций локальных полей сравнима с $1/T_2$.

Члены дипольного гамильтониана, отброшенные при переходе от (П.1) к (П.4) определяют многоспиновые и многоквантовые релаксационные процессы, которые в настоящее время достаточно хорошо изучены (см., например, [31, 34, 35]). Скорости этих процессов с ростом внешнего поля \mathcal{H} убывают не медленнее чем $1/\mathcal{H}^2$, что позволяет пренебречь ими в широком диапазоне значений \mathcal{H} и времени t .

Литература

1. Д. Н. Зубарев, *Неравновесная статистическая термодинамика*, Наука, Москва (1970).

2. А. Абрагам, М. Гольдман, *Ядерный магнетизм. Порядок и беспорядок*, Мир, Москва (1982), т. 1, 2.
3. Н. Н. Боголюбов, *Проблемы динамической теории в статистической физике*, Гостехиздат, М.-Л. (1946).
4. Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, *Физическая кинетика*, Наука, Москва (1979).
5. Р. Либов, *Введение в теорию кинетических уравнений*, Мир, Москва (1974).
6. Ю. Л. Климонтович, *Статистическая теория открытых систем*, Наука, Москва (1995).
7. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, ч. 1, Наука, Москва (1995).
8. Р. Кубо, *Статистическая механика*, Мир, Москва (1967).
9. Р. Л. Добрушин, Ю. М. Сухов, *Итоги науки и техники. Современные проблемы математики*, 14, ВИНТИ, Москва (1979).
10. Б. М. Гуревич, ТМФ 90, 424 (1992).
11. Г. А. Мартынов, УФН 166, 1105 (1996).
12. Я. Г. Синай, *Введение в эргодическую теорию*, Фазис, Москва (1996).
13. И. Пригожин, *От существующего к возникающему*, Наука, Москва (1985).
14. Г. Николис, И. Пригожин, *Познание сложного*, Мир, Москва (1990).
15. Ю. Г. Абов, А. Д. Гулько, Ф. С. Джепаров, С. В. Степанов, С. С. Тростин, ЭЧАЯ 26, 1654 (1995).
16. A. A. Lundin and V. E. Zobov, *Physica A* 115, 185, 200 (1982).
17. R. Brusweiler and R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* 264, 393 (1997).
18. E. V. Fel'dman and S. Lacelle, *J. Chem. Phys.* 108, 4709 (1998).
19. D. K. Sodickson and J. S. Waugh, *Phys. Rev. B* 52, 6467 (1995).
20. Ч. Киттель, *Статистическая термодинамика*, Наука, Москва (1977).
21. Ф. С. Джепаров, ЖЭТФ 99, 982 (1991).
22. Д. Форстер, *Гидродинамические флуктуации, нарушенная симметрия и корреляционные функции*, Атомиздат, Москва (1980).
23. S. Alexander, J. Bernasconi, W. Schneider, and R. Orbach, *Rev. Mod. Phys.* 53, 175 (1981).
24. Ф. С. Джепаров, В. Е. Шестопап, Письма в ЖЭТФ 60, 178 (1994).
25. Ф. С. Джепаров, Д. В. Львов, В. Е. Шестопап, ЖЭТФ 114, 2166 (1998).
26. D. E. Evans, *Comm. Math. Phys.* 54, 293 (1977).
27. В. И. Оселедец, *Итоги науки и техники. Теория вероятностей. Математическая статистика. Теоретическая кибернетика*, 20, ВИНТИ, Москва (1983), с. 52.
28. W.-K. Rim, A. Pines, and J. S. Waugh, *Phys. Rev. Lett.* 25, 220 (1970).
29. Дж. Уо, *Новые методы ЯМР в твердых телах*, Мир, Москва (1978).
30. S. Zhang, V. H. Meier, and R. R. Ernst, *Phys. Rev. Lett.* 69, 2149 (1992).
31. Ф. С. Джепаров, С. В. Степанов, Препринт ИТЭФ № 139 (1982).
32. Р. Р. Эрнст, Дж. Боденхаузен, А. Вокаун, *ЯМР в одном и двух измерениях*, Мир, Москва (1990).
33. M. Ernst, V. H. Meier, M. Tomaselli, and A. Pines, *J. Chem. Phys.* 108, 9611 (1998).
34. М. Гольдман, *Спиновая температура и ЯМР в твердых телах*, Мир, Москва (1972).
35. Ю. Г. Абов, М. И. Булгаков, А. Д. Гулько и др., Письма в ЖЭТФ 35, 344 (1982).