ЖЭТФ, 2013, том 143, вып. 6, стр. 1217–1224

ПРОЯВЛЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКОГО ХАОСА В ПРОЦЕССАХ СПИН-СПИНОВОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

В. Л. Боднева, А. А. Лундин[*]

*Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук
117977, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 22 января 2013 г.

На основе развитой теории проанализированы результаты нескольких экспериментов, посвященных исследованию динамики парамагнитных спиновых систем. Показано, что асимптотики временных корреляционных функций различного (высокого) порядка взаимно подобны и имеют весьма характерный вид [18], что, вероятно, свидетельствует о «забывании» начальных условий вследствие развития неустойчивости по Ляпунову в динамической системе. Обнаруженные в предлагаемой работе существование экспонент с близкими показателями, описывающими затухание корреляций при экспериментальном наблюдении сигналов свободной прецессии ЯМР, и их нарастание в экспериментах по многоквантовому ЯМР являются проявлением упомянутой неустойчивости, поскольку показатели Ляпунова существуют парами. Полученные результаты позволяют предположить развитие «детерминированного хаоса» в рассматриваемых системах.

DOI: 10.7868/S0044451013060220

1. ВВЕДЕНИЕ

Ядерные спиновые системы твердых диэлектриков, благодаря их существенной изолированности от решетки (всех остальных степеней свободы образца) и хорошо известному гамильтониану межъядерных спин-спиновых взаимодействий, представляют собой, как отмечалось еще Н. Бломбергеном « ... великолепную лабораторию статистической физики». На общем фоне различных исследований в области неравновесной статистической механики, проводимых на парамагнитных спиновых системах, в связи с настоящей работой целесообразно выделить изучение процессов появления и разрастания корреляций между частицами в процессе релаксации соответствующей подсистемы образца к состоянию внутреннего равновесия.

Первые попытки теоретического исследования проблем подобного рода были предприняты еще в 60-х гг. Брюссельской школой И. Пригожина [1, 2], однако лишь с возникновением и развитием многоквантовой (МК) ЯМР-спектроскопии появилась возможность исследовать эти процессы экспериментально [3–9]. В МК-спектроскопии, вследствие воздействия на спиновую систему определенных последовательностей импульсов, возникают и развиваются состояния, называемые многоспиновыми (а в зависимости от условий эксперимента и многоквантовыми) когерентностями. Возникающие состояния описываются многочастичными временными корреляционными функциями (ВКФ) сложной структуры [3–5, 10]. Отметим, что 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. [11–13]. Наконец укажем, что процессы возникновения и затухания многочастичных спиновых корреляций имеют первостепенную значимость для современных методов обработки квантовой информации и квантовых вычислений (см., например, работу [14]).

Если же отвлечься от прикладных аспектов МК-спектроскопии и вновь обратиться к статистической механике, то следует указать, что исследование процессов появления и разрастания корреляций в спиновой системе имеет существенное значение для прояснения роли так называемого динамического хаоса в многочастичной системе. Как известно [15–17], один из наиболее существенных вопросов в

[*] E-mail: andylun@orc.ru

современной статистической механике ставится следующим образом: «является ли поведение многочастичной системы с сильным взаимодействием между частицами истинно хаотическим (в математическом смысле (см. обсуждение ниже))» или это «псевдохаотическое поведение», часто свойственное системам с бесконечным числом степеней свободы?

В настоящей работе на основе развитого нами ранее подхода [10] к описанию ВКФ парамагнитной ядерной спиновой системы рассматривается переход динамики спиновой системы к хаотическому режиму. Предложенная теория позволяет выявить одно из наиболее характерных проявлений хаотического режима — взаимное подобие ВКФ [15–18]. Другое характерное проявление возникновения режима динамического хаоса, впервые отмеченное и обсуждаемое в предлагаемой работе, — наблюдающееся экспериментально взаимное соответствие экспоненциально затухающей компоненты сигнала свободной прецессии (ССП) [19] и экспоненциального роста числа коррелированных спинов при развитии многоквантовых многоспиновых когерентностей в условиях МК ЯМР [6, 8], что также является проявлением динамической неустойчивости в подобных системах [15–18]. Именно благодаря этим неустойчивостям и развивается динамический хаос.

2. СПИНОВАЯ ДИНАМИКА, РЕЛАКСАЦИЯ И МНОГОСПИНОВЫЕ ВРЕМЕННЫЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

Секулярная часть межъядерных диполь-дипольных взаимодействий в неметаллических диамагнитных твердых телах, единственно ответственная за динамику спиновой системы, состоящей из легких ядер, например таких, как протоны или ядра ^{19}F, в условиях ЯМР, имеет вид [19]

$$H = \sum_{i>j}\left(\frac{3}{2}\,b_{ij}S_{zi}S_{zj} - \frac{1}{2}\,b_{ij}\mathbf{S}_i\cdot\mathbf{S}_j\right) = H_{zz}^0 + H_{ex} = \\ = \sum_{i>j}\left[b_{ij}S_{zi}S_{zj} - \frac{1}{4}b_{ij}\left(S_i^+S_j^- + S_i^-S_j^+\right)\right] = \\ = H_{zz} + H_{ff}. \quad (1)$$

В традиционных экспериментах, использующих магнитный резонанс, спиновая температура обычно существенно превосходит энергию зеемановского и других взаимодействий в спиновой системе. В связи с этим мы, как обычно, ограничимся исследованием ВКФ в высокотемпературном приближении. Равновесная высокотемпературная матрица плотности в сильном постоянном магнитном поле H_0 имеет вид [2]

$$\rho_0 \propto 1 + \frac{\gamma\hbar H_0}{kT}\sum_{j=1}^{N} S_{zj},$$

где k — постоянная Больцмана, γ — гиромагнитное отношение, T — температура и N — полное число спинов в образце.

Приведем основные соотношения, которые понадобятся нам при дальнейшем рассмотрении. Как известно [19], ССП, возникающий после приложения к равновесной ядерной спиновой системе $\pi/2$-импульса, пропорционален ВКФ, определяемой во вращающейся с ларморовской частотой системе координат соотношением

$$A_0(t) = \frac{\mathrm{Sp}\{S_x(t)S_x\}}{\mathrm{Sp}\{S_x^2\}} = \frac{\mathrm{Sp}\{S^+(t)S^-\}}{\mathrm{Sp}\{S^+S^-\}} \equiv \\ \equiv \sum_{n=0}^{\infty} i^{2n}\frac{M_{2n}}{2n!}\,t^{2n}. \quad (2)$$

Здесь M_n — моменты, т. е. коэффициенты разложения в ряд ССП по степеням времени и, поскольку температура очень высока по сравнению с межъядерным диполь-дипольным взаимодействием, лишь моменты четного порядка отличны от нуля; $S_x = \sum_{i=1}^{N} S_{xi}$ — суммарная x-компонента спина системы, удовлетворяющая уравнению Гейзенберга

$$\frac{dS_x}{dt} = i[H, S_x] = iLS_x, \quad (3)$$

L — оператор Лиувилля. В работе [20] было показано, что задача о вычислении ВКФ (2) полностью эквивалентна решению практически бесконечной (размерность порядка 10^{23}) системы дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} \dot{A}_0(t) &= i\nu_0^2 A_1(t), \\ \dot{A}_1(t) &= i\left[A_0(t) + \nu_1^2 A_2(t)\right], \\ &\vdots \\ \dot{A}_n(t) &= i\left[A_{n-1}(t) + \nu_n^2 A_{n+1}(t)\right], \\ &\vdots \end{aligned} \quad (4)$$

Система уравнений (4) содержит ВКФ различных (высоких) порядков и отражает процесс перераспределения межспиновых корреляций по множеству многочастичных ВКФ. Начальные условия для системы (4):

$$A_0(0) = 1, \quad A_n(0) = 0, \quad n \ge 1.$$

Функции $A_i(t)$ — многокоммутаторные (многочастичные) ВКФ [16]:

$$A_i(t) = \frac{\langle i|S_x(t)\rangle}{\langle i|i\rangle},$$

$$|i\rangle = L^i|0\rangle - \sum_{k=0}^{i-1} \frac{\langle k|L^i|0\rangle}{\langle k|k\rangle}|k\rangle, \quad |0\rangle = |S_x(0)\rangle.$$

Здесь, в соответствии с традицией, i-я степень оператора Лиувилля представляет собой процедуру вычисления i коммутаторов:

$$L^i = \underbrace{[H,[H,\ldots[H,\ldots]]]}_{i}.$$

В приведенных выражениях угловые скобки означают вычисление статистического среднего, что, вследствие принятого высокотемпературного приближения, означает просто вычисление следа операторов [20]. Параметры ν_n^2, свойства которых и определяют решение системы, однозначно связаны с моментами линии поглощения [20]:

$$\nu_n^2 = D_{n-1}D_{n+1}/D_n^2,$$

D_n — определители, имеющие вид

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

Для удобства читателя приведем выражения для нескольких первых коэффициентов:

$$D_{-1} = D_0 = 1, \quad D_1 = M_2,$$

$$D_2 = M_2(M_4 - M_2^2), \quad D_3 = (M_4 - M_2^2)(M_2M_6 - M_4^2),$$

$$\nu_0^2 = M_2 = \frac{9}{4}\sum_j b_{ij}^2, \quad \nu_1^2 = \frac{M_4 - M_2^2}{M_2},$$

$$\nu_2^2 = \frac{M_2M_6 - M_4^2}{(M_4 - M_2^2)M_2}.$$

Здесь и далее без ограничения общности [21] (см. также замечание ниже по тексту) мы полагаем величину ядерного спина $S = 1/2$.

Для сопоставления теории с имеющимися экспериментальными результатами целесообразно использовать предложенную и обоснованную нами ранее [22–24] модель разделения локального магнитного поля, создаваемого межъядерным диполь-дипольным взаимодействием (1), на две составляющие.

Основное положение модели [22–24] 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 по отношению к корреляциям, существующим в спиновой системе. Подчеркнем, что речь здесь идет исключительно о временных корреляциях; при этом корреляция поля, действующего на спин, с самим спином означает, что изменение ориентации выделенного спина влечет, с небольшим запаздыванием, изменение 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) 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 выражении (1), реализуется в спиновой системе в виде флип–флоп-процессов, вероятность которых, в соответствии с результатами работ [22–24], — быстро сходящаяся (пропорционально $1/r^6$) функция расстояния между разворачивающимися спинами. Спины, для которых вероятность флип–флоп-процессов 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 в зависимости от расстояния вероятности флип–флоп-процессов. Так, в монокристаллах флюорита CaF_2 — классического объекта для исследований спиновой динамики в ЯМР [19] — радиус области, в которой осуществляется коррелированное движение спинов («самовоздействие» выделенного спина), для трех главных ориентаций постоянного магнитного поля $\mathbf{H}_0$ равен d для $\mathbf{H}_0 \parallel [100]$, $\sqrt{2}d$ для $\mathbf{H}_0 \parallel [110]$ и $\sqrt{3}d$ для $\mathbf{H}_0 \parallel [111]$, где d — постоянная решетки ^{19}F в CaF_2.

Область кристалла с центром на выделенном спине и радиусом, равным радиусу указанных корреляций, была названа ячейкой [22–24]. В упомянутых работах было показано, что описание вклада в ССП спинов, не вошедших в ячейку, не требует существенной детализации. Для него справедлива центральная предельная теорема теории вероятности, и выражение для соответствующей ВКФ можно получить на основе статистической теории Андерсона [19]. Таким образом, в соответствии с теорией, развитой в работах [22–24], указанная компонента ССП имеет вид

$$A_0^{(ext)}(t) = \exp\left[-a^2 \int_0^t (t-\tau)k(\tau)\,d\tau\right], \qquad (5)$$

где a^2 — вклад во второй момент спинов, расположенных вне ячейки. Если обозначить время корреляции ядра $k(\tau)$ через T_2^* ($T_2^* \geq 3T_2$, где T_2 — характерное время спин-спиновых взаимодействий), то функция (5), оставаясь при временах $t < T_2^*$ гауссовой функцией, при больших временах трансформируется в простую экспоненциальную функцию $\exp(-ct)$ вследствие флип–флоп-процессов спинов далекого окружения, что полностью соответствует экспериментальным результатам [25]. Все характерные параметры и времена для выражения (5) были вычислены в работах [22–24] и находятся в хорошем согласии с экспериментальными результатами [25, 26].

В то же время описание вклада в ССП от спинов ячейки требует существенно более обстоятельного подхода, реализуемого, например [10], при помощи решения системы уравнений (4).

Как видно из изложенного, наличие двух вкладов в локальное поле обусловливается наличием в кристалле двух областей, в одной из которых спины движутся коррелированно в указанном выше смысле с выделенным спином, а в другой — нет. Стоит отметить, что практически приближения работ [22–24], как и других работ, использующих понятие ячейки, представляют 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 объяснение характерным особенностям сигнала свободной прецессии (фурье-образа спектра поглощения ЯМР) в твердом теле [22–24]. 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 гауссовой функции, $P_2(\omega_2)$. Тогда результирующее распределение $P(\omega) = P_1(\omega_1)P_2(\omega_2)$. В результате мы получаем для ССП выражение

$$G(t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} P(\omega)\,d\omega = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega_1 t} P_1(\omega_1)\,d\omega_1 \times \\ \times \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega_2 t} P_2(\omega_2)\,d\omega_2 = \frac{\sin(bt)}{bt}\exp\left(-\frac{a^2t^2}{2}\right)$$

— пробную функцию Абрагама, которая хорошо описывает эксперимент до времен, пока гауссова функция не перейдет в экспоненциальную [19, 25].

Ранее [27] нами исследовалась задача о нахождении ВКФ при «замораживании» констант в бесконечной системе дифференциальных уравнений (4), что и делало возможным решение системы. При этом под замораживанием понимается фиксация значений констант ν_k, начиная с некоторого произвольного номера m. В работе [27] было доказано существование и единственность такого рода решений, обсуждены вопросы сходимости решения в зависимости от m и размерности пространства, продемонстрирована корректность использования этого приближения для расчета компоненты ССП, обусловленной спинами ячейки в кристаллах с большим числом эквивалентных ближайших соседей Z. Проведены расчеты указанной компоненты ССП как в низшем, так и в более высоких приближениях. Существенно более сложная задача о вычислении ВКФ высшего порядка в работе [27] не рассматривалась.

Как показано в работе [10], при замораживании констант в низшем приближении теории ($\nu_k = \nu_0$ при всех $k \geq 0$) правые части системы (4) превращаются в систему разностных уравнений в выбранных точках ($h = 1$ — шаг по x) для вспомогательных функций $B_n(\nu_0 t)$, связанных с исходными функциями соотношениями

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

где $n = 1, 2, \ldots$ Отмеченное обстоятельство, в свою очередь, позволило свернуть систему уравнений (4) к однородному уравнению теплопроводности с чисто мнимым коэффициентом диффузии:

$$\begin{gathered} \frac{\partial u(z,\tau)}{\partial \tau} = \frac{i\partial^2 u}{\partial z^2}, \quad 0 < z < \infty, \\ u(0,\tau) = 0, \quad u(z,0) = \delta(z-1), \end{gathered} \qquad (6)$$

где $u(z,\tau) = B(z,\tau)\exp(-2i\tau)$, $\tau = \nu_0 t$, $z = x + 1$, а непрерывная переменная x играет роль дискретной переменной n. Разумеется, замена системы (4) уравнением (6) справедлива, вообще говоря, лишь для достаточно больших номеров n ($n \gg 1$), когда разницей между числами n и $n + 1$ можно пренебречь.

Решение уравнения (6), выраженное через интересующие нас исходные функции $A_n(t)$, имеет вид

$$A_n(t) = \frac{1}{\nu_0^n} \frac{1}{2\sqrt{\pi\nu_0 t}} \exp\left[i\left(2\nu_0 t - \frac{\pi}{4}\right)\right] \times \\ \times \left[\exp\left(\frac{in^2}{4\nu_0 t}\right) - \exp\left(\frac{i(n+2)^2}{4\nu_0 t}\right)\right]. \quad (7)$$

Приведенные решения (7) уравнения (6) (соответственно и системы (4)) абсолютно формальны и выписаны для случая замораживания констант в низшем приближении безотносительно к упомянутой выше физической модели [22–24]. Переход к модели означает подстановку для константы ν_0 в выражение (7) ее значения, рассчитанного для ячейки: $\nu_0^2 = M_2'$, где M_2' — вклад во второй момент от спинов ячейки. Далее интересующую нас компоненту ССП и ВКФ высшего порядка, обусловленные спинами ячейки, будем соответственно обозначать через $A_0^{(int)}(t)$ и $A_n^{(int)}(t)$. Таким образом, например, ССП для всего кристалла в принятых обозначениях приобретает форму

$$A_0(t) = A_0^{(int)}(t) A_0^{(ext)}(t)$$

(см. соотношение (5)). Отметим, что хотя решения (7) формально справедливы только при больших значениях n, выражение для $A_0^{(int)}(t)$, полученное из общего выражения (7), достаточно адекватно описывает [10] осциллирующую компоненту пробных функций, наблюдаемых экспериментально [19, 25]. Впрочем, при использовании замораживания констант в низшем приближении можно получить для $A_0^{(int)}(t)$ и точное решение [27]:

$$A_0^{(int)}(t) = \frac{J_1(2\nu_0 t)}{\nu_0 t}, \quad (8)$$

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

$$A_0(t) = A_0^{(int)}(t) A_0^{(ext)}(t) \approx \\ \approx \sqrt{\frac{1}{\pi\nu_0 t}} \frac{\sin(2\nu_0 t - \pi/4)}{\nu_0 t} e^{-ct}. \quad (9)$$

Стоит заметить, что формулы (8), (9) превосходно описывают осциллирующую компоненту ССП в CaF_2 прежде всего при ориентации поля вдоль [111], когда число спинов в ячейке максимально велико. Для описания экспериментальных ССП [25] при ориентациях [100] и [110] целесообразно использовать следующее приближение, заморозив все константы начиная с номера $k = 1$ [27], что приводит к выражению для ССП

$$A_0(t) = A_0^{(int)}(t) A_0^{(ext)}(t) = \frac{\sin(bt)}{bt} e^{-ct}, \\ b = \sqrt{3}\,\nu_0. \quad (9')$$

Итак, в принятом приближении ССП представляет собой слабо затухающую осциллирующую компоненту, помноженную на экспоненциально затухающий при больших временах вклад. Это, очевидным образом, относится и к ВКФ высокого порядка, задаваемым системой (4). Осциллирующие компоненты ВКФ описываются выражением (7), а экспоненциально затухающая компонента возникнет при подстановке в (4) асимптотической (простой экспоненциальной) формы функции (5). При последовательном дифференцировании произведения появится лишь несущественный постоянный множитель. Таким образом, и для ВКФ высшего порядка при больших временах имеем форму, совершенно аналогичную соотношению (9):

$$A_n(t) \approx C_n \frac{1}{\nu_0^n} \frac{n+1}{2\nu_0 t\sqrt{\pi\nu_0 t}} \sin(2\nu_0 t + \varphi) e^{-ct}, \quad (10)$$

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

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Соотношения (7)–(10), по всей видимости, указывают на наличие в рассматриваемой замкнутой спиновой системе с дискретным (или квазинепрерывным) энергетическим спектром резонансов Поликотт–Рюэля [15–18]. Наличие таких особенностей в частотном (комплексном) спектре ВКФ довольно широкого набора хаотических динамических систем было впервые предсказано в работе [18]. В работах [15–18] показано, что в ряде объектов такого сорта 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, как и другие, более удаленные, называются упомянутыми выше резонансами. Если эта особенность — простой полюс, лежащий в точке комплексной плоскости $\lambda = \gamma + i\omega$, вычет в нем, обычно имеющий вид $\sigma_-(B)\sigma_+(C)$ (где σ_- и σ_+ — распределения, ковариантные по отношению к временной эволюции, B и C — множества операторов, входящих в ВКФ), описывает временные асимптотики интересующей нас ВКФ [18]:

$$F(B, C)e^{(-\gamma+i\omega)t} + F^+(B, C)e^{(-\gamma-i\omega)t}.$$

Как отмечалось в экспериментальной работе [28], указанная выше асимптотическая зависимость как раз и определяет поведение ССП и сигналов спинового эха различного сорта при больших временах, приводя к выражению

$$A_0(t) = Ce^{(-\gamma t)} \cos(\omega t + \varphi). \qquad (11)$$

Кроме того, специально предпринятое экспериментальное исследование временной асимптотики ССП в твердом теле [28] продемонстрировало, что эта асимптотика не зависит от начальных условий: при возбуждении сигналов солид-эха при разных временах задержки между импульсами дальнейшее развитие ССП, появляющегося после второго импульса, асимптотически не зависело от длительности указанной задержки. Изложенное, в соответствии с результатами работ [15–18], является свидетельством проявления в многочастичной спиновой системе истинного динамического хаоса.

Подчеркнем, что как в упомянутой, так и в других экспериментальных работах (см. библиографию работы [28]) речь шла исключительно о функциях низшего (нулевого в терминологии системы (4)) порядка. Кроме того, несмотря на сравнительно неплохое согласие выражения (11) с экспериментальными результатами для асимптотики ССП, полученными авторами работы [28], это выражение находится в некотором противоречии с классическим и общепризнанным результатом Энгельсберга – Лоу [25] в отношении осциллирующей компоненты. Возможно, это — следствие заметно более грубой обработки экспериментальных результатов в [28] по сравнению с работой [25]. По-видимому, особенность Поликотт – Рюэля в данном случае является не полюсом, а точкой ветвления. Наконец отметим, что само по себе асимптотическое выражение (11) для ВКФ не позволяет как-либо определить входящие в него параметры. Для их нахождения требуется микроскопическое описание, основные черты которого приведены выше.

Как явствует из изложенного, теория позволяет получить выражения для многоспиновых ВКФ произвольного порядка. В работе [29] показано, что расчет ВКФ всех порядков из системы (4) решает ряд основополагающих проблем динамики многоспиновых многоквантовых когерентностей в твердом теле. В частности, на этой основе можно обсуждать скорость роста числа коррелированных спинов в кластере в зависимости от времени приготовления системы (см. формулы (9), (12), (14) из работы [29]). Так, при замене выражения для $A_0^{(ext)}(t)$ из формулы (5) функцией $1/\operatorname{ch}^2 t$ [29], являющейся простым и корректным обобщением формулы (5) (здесь время безразмерно), для роста числа коррелированных спинов возникает экспоненциально растущее выражение [29]

$$\langle n^2(t)\rangle = c + 2a \operatorname{sh}^2 t - c(\operatorname{ch} 2t)^{-2} - 2b\frac{\operatorname{sh}^2 t}{(\operatorname{ch} 2t)^{-3}}, \qquad (12)$$

объясняющее экспериментальные результаты [6–8]. Здесь a, b, c — константы, не зависящие от времени. Если попытаться осознать закономерность (12) в рамках модели работ [22, 23], становится понятным, что прирост числа коррелированных спинов происходит преимущественно за счет ядер, расположенных вне ячейки как вследствие относительно малого числа спинов в ней, так и по той причине, что требуемому росту должна соответствовать функциональная зависимость определенного класса. Заметим, что рассматриваемые с помощью (12) корреляции, т. е. корреляции, создающие «квантовый регистр», по-видимому, качественно отличаются от описанных выше корреляций, обусловливающих формирование 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 [21, 30]. Как было показано в работе [21], при большом числе примерно эквивалентных ближайших соседей (при большом числе спинов в ячейке) форма ССП не зависит от величины спина. Его значение лишь меняет масштаб вдоль оси времени.

Таким образом, корреляции указанного сорта, распространяясь через границы ячейки, обусловливают надлежащий рост коррелированного кластера, находящегося вне ее пределов. Проведенная в работе [29] обработка экспериментальных результатов, полученных для роста со временем числа коррелированных спинов в адамантане $C_{10}H_{16}$ [20] привела к аппроксимирующему выражению

$$N(t) = A_e \exp\left(0.3 M_2^{1/2} t\right), \qquad (13)$$

где A_e — постоянный предэкспоненциальный множитель, взятый из эксперимента, M_2 — полный второй момент адамантана. Используя соотношение (13), можно сопоставить получаемое таким образом значение констант роста с константами экспоненциального затухания в формуле (9), рассчитанными в работах [22, 23] и измеренными [25] для трех главных ориентаций внешнего магнитного поля во флюорите. Полученные результаты приведены в таблице

Таблица. Сопоставление констант скорости роста числа многоквантовых многоспиновых когерентностей с константами затухания экспоненциальной компоненты ССП и показателями Ляпунова

Ориентация, $\mathbf{H}_0$	c, мкс$^{-1}$, эксперимент [25]	c, мкс$^{-1}$, теория [22, 23]	$0.3M_2^{1/2}$, мкс$^{-1}$, формула (13)	λ_{max}, мкс$^{-1}$, формула (15)
[100]	0.050	0.035	0.027	0.049
[110]	0.041	0.03	0.025	0.027
[111]	0.031	0.0246	0.017	0.019

и демонстрируют, с учетом грубости приближения, задаваемого формулой (13), неплохое взаимное соответствие.

Численное совпадение констант экспоненциального затухания соответствующей компоненты ССП и константы экспоненциального роста числа коррелированных спинов, как и потеря зависимости от начальных условий, наблюдавшаяся в работе [28] для ВКФ низшего порядка, не является случайным обстоятельством и обусловливается экспоненциальной хаотизацией динамической системы вследствие ее неустойчивости [15–17]. Величина константы роста (затухания) является показателем Ляпунова, что соответствует известному факту: для динамической системы эти константы всегда сосуществуют парами $(-\lambda_i, \lambda_i)$ [17].

В недавно опубликованной работе [31] была предпринята попытка определения максимального значения постоянной Ляпунова для парамагнитной системы классических магнитных моментов с обобщенным гейзенберговским взаимодействием. Оценка проводилась на основе численного интегрирования уравнений движения магнитных моментов. Рассматривались решетки с различной геометрией, а механический момент был положен равным единице ($S^2 = 1$). Предполагалось, что взаимодействие выделенного (любого) спина непосредственно распространяется только на Z полностью эквивалентных ближайших соседей. Для спиновых систем, в которых соотношение констант анизотропного взаимодействия с ближайшими соседями (J_x, J_y, J_z) не слишком близко к изинговскому, в работе [31] предлагается эмпирическая формула

$$\lambda_{max} \propto \sqrt{\frac{Z}{3}(J_x^2 + J_y^2 + J_z^2)}\,. \qquad (14)$$

Эта формула определяет λ_{max} с точностью до множителя «вроде двойки» (factor-of-two) [31]. С учетом реалий 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 (14) следует переписать в виде

$$\lambda_{max} \propto (M_2'/3)^{1/2}\,. \qquad (15)$$

Необходимость трансформации выражения (14) в (15) обусловлена тем, что коэффициенты b_{ij} в гамильтониане (1) для спинов ячейки вследствие угловой зависимости не вполне одинаковы. Кроме того, магнитные моменты ядер ^{19}F не равны единице, в отличие от численного эксперимента [31]. Результаты расчета λ_{max} в соответствии с формулой (15) для трех главных ориентаций постоянного внешнего магнитного поля в CaF_2, приведенные в таблице, удовлетворительно согласуются с остальными имеющимися данными.

Может возникнуть впечатление, что формула (15), зависящая от вклада во второй момент лишь спинов ячейки, не имеет никакого отношения к ядрам «далекого окружения». Однако это не верно. Дело в том, что константа экспоненциального затухания c в соотношении (9) представляет собой произведение: $c = a^2 T_2^*$, причем константа a^2 из выражения (5) представляет собой вклад во второй момент ядер далекого окружения, а величина $(M_2^{1/2}/3)^{-1}$ практически и есть T_2^* [22, 23].

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

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Philippot, Physica **32**, 1283, 1289 (1966).
2. Р. Балеску, *Равновесная и неравновесная статистическая механика*, т. 2, Мир, Москва (1978).
3. Р. Эрнст, Дж. Боденхаузен, А. Вокаун, *ЯМР в одном и двух измерениях*, Мир, Москва (1990).

4. J. Baum, M. Munovitz, A. N. Garroway, and A. Pines, J. Chem. Phys. **83**, 2015 (1985).

5. M. Munovitz and A. Pines, Adv. Chem. Phys. **6**, 1 (1987).

6. H. G. Krojanski and D. Suter, Phys. Rev. Lett. **97**, 150503 (2006).

7. M. S. Lovric, H. G. Krojanski, and D. Suter, Phys. Rev. A **75**, 042305 (2007).

8. G. A. Alvarez and D. Suter, Phys. Rev. Lett. **104**, 230403 (2010).

9. S. I. Doronin, E. B. Fel'dman, and F. I. Zenchuk, J. Chem. Phys. **134**, 034102 (2011).

10. В. Л. Боднева, А. А. Лундин, ЖЭТФ **135**, 1142 (2009).

11. P.-K. Wang, J.-P. Ansermet, S. L. Rudaz et al., Science **234**, 35 (1986).

12. J. Baum and A. Pines, J. Amer. Chem. Soc. **108**, 7447 (1986).

13. S. I. Doronin, A. V. Fedorova, E. B. Fel'dman, and A. I. Zenchuk, J. Chem. Phys. **131**, 104109 (2009).

14. В. Е. Зобов, А. А. Лундин, ЖЭТФ **139**, 519 (2011).

15. P. Gaspard, *Hamiltonian Dynamics, Nanosystems and Nonequilibrium Statistical Mechanics, Lecture Notes for the International Summer School, Fundamental Problems in Statistical Physics XI*, Leuven, Belgium (2005).

16. P. Gaspard, in *Proc. of Symposium Henri Poincaré*, ed. by P. Gaspard, M. Henneaux, and F. Lambert, International Solvay Institute for Physics and Chemistry, Brussels (2007), p. 97.

17. P. Gaspard, *Chaos, Scattering and Statistical Mechanics*, Cambridge Univ. Press (1998).

18. D. Ruelle, Phys. Rev. Lett. **56**, 405 (1986).

19. А. Абрагам, *Ядерный магнетизм*, гл. 4, 10, Изд-во иностр. лит., Москва (1963).

20. F. Lado, J. D. Memory, and G. W. Parker, Phys. Rev. B **4**, 1406 (1971).

21. A. A. Lundin and V. E. Zobov, J. Magn. Res. **26**, 229 (1977).

22. А. А. Лундин, Б. Н. Провоторов, ЖЭТФ **70**, 2201 (1976).

23. А. А. Лундин, А. В. Макаренко, ЖЭТФ **87**, 999 (1984); А. А. Лундин, ЖЭТФ **102**, 352 (1992).

24. A. A. Lundin, A. V. Makarenko, and V. E. Zobov, J. Phys.: Condens Matter **2**, 10131 (1990).

25. M. Engelsberg and I. J. Lowe, Phys. Rev. B **12**, 3547 (1975).

26. D. A. McArthur, E. L. Hahn, and R. E. Walstedt, Phys. Rev. **188**, 609 (1969).

27. В. Л. Боднева, А. А. Лундин, А. В. Милютин, ТМФ **106**, 452 (1996).

28. E. G. Sorte, B. V. Fine, and B. Saam, Phys. Rev. B **83**, 064302 (2011).

29. В. Е. Зобов, А. А. Лундин, ЖЭТФ **130**, 1047 (2006).

30. S. J. K. Jensen and E. H. Hansen, Phys. Rev. B **13**, 1903 (1976).

31. A. S. de Wijn, B. Hess, and B. V. Fine, Phys. Rev. Lett. **109**, 034101 (2012).