

АСИМПТОТИЧЕСКОЕ ПОДОБИЕ ВРЕМЕННЫХ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ И ФОРМА СПЕКТРОВ ЯМР ^{13}C И ^{29}Si В АЛМАЗЕ И КРЕМНИИ

А. А. Лундин ^{a*}, В. Е. Зобов ^{b**}

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

^b *Институт физики им. Л. В. Киренского ФИЦ КИЦ Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 31 марта 2018 г.

На основе предлагаемой теории исследована форма спектров поглощения ЯМР ядер ^{13}C и ^{29}Si в кристаллах алмаза и кремния, обусловленная межъядерным диполь-дипольным взаимодействием. В соответствии с имеющимися экспериментальными данными рассмотрены как кристаллы со 100-процентным содержанием магнитоактивных изотопов, так и кристаллы со сравнительно небольшим разбавлением немагнитными ядрами. Продемонстрировано, что временные корреляционные функции (первая из которых фурье-образ спектра ЯМР), возникающие в бесконечной цепочке зацепляющихся дифференциальных уравнений, взаимно подобны с небольшим запаздыванием по времени. Предложенная теория позволяет вычислить спектр аналитически. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с экспериментальными. Отмечено, что взаимное подобие ВКФ есть, вероятно, следствие развития в системе динамического хаоса.

DOI: 10.1134/S0044451018080138

1. ВВЕДЕНИЕ

Форма спектров поглощения ЯМР или их фурье-образов — сигналов свободной прецессии (ССП) — с первых дней после открытия ЯМР и по настоящее время являются, пожалуй, основным источником информации о структуре вещества, подвижности в нем, электронно-ядерных взаимодействиях и электронном строении, фазовых переходах и т.п. Это обеспечило широчайшие приложения ЯМР от исследований в области физики и химии конденсированного состояния до биологии и медицины [1–4]. В дальнейшем развитие и совершенствование многоимпульсных методов ЯМР позволило (когда их применение возможно) улучшить с помощью «редактирования» спектров процесс извлечения актуальной информации и заметно углубить ее понимание [3].

Первые предположения относительно формы сигналов магнитного резонанса были высказаны

еще в пионерской работе Бломбергера, Перселла и Паунда [1]. Предполагалось, что линии поглощения близки по форме к двум основным типам кривых: лоренцевым и гауссовым. Лоренцевыми кривыми описывались спектры, возникающие в жидкостях и твердых веществах с сильным обменным взаимодействием, т.е. спектры, сформировавшиеся при наличии быстрых флуктуаций локального магнитного поля, создаваемого соседями на некотором спине. Для таких систем лоренцев спектр может быть получен, например, с помощью решения уравнений Блоха [2]. Кроме того, со времен классической работы Ф. Андерсона [2, 5] лоренцевыми кривыми стали описывать спектры поглощения магнито-разбавленных систем в отсутствие неоднородного уширения. Гауссовой же форме спектра ставили в соответствие квазистатическое распределение локальных полей, которое, как предполагалось, реализуется в обычных твердых телах.

Обнаружение осцилляций в сигналах свободной прецессии (ССП) ^{19}F в CaF_2 [2, 6] — классического пробного объекта для исследования спиновой динамики ЯМР — стало свидетельством неправомерности описания в нем спектров гауссовой функцией.

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

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

Это обстоятельство привело к появлению множества как теоретических, так и экспериментальных работ (см., например, статьи [6–22] и ссылки в них), тем более, что за ним скрывалось довольно много новых физических фактов и особенностей поведения спиновых систем. Новые нетривиальные факты и возможности обнаруживаются до сих пор.

Так, если отвлечься от перечисленных в начале прикладных аспектов ЯМР, следует указать, что проблема формы спектра ЯМР имеет фундаментальное значение для статистической физики, поскольку эта задача по существу является частным случаем центральной проблемы неравновесной статистической механики – проблемы установления равновесия в системе многих взаимодействующих тел. В этом смысле задача о релаксации к состоянию внутреннего равновесия многочастичной парамагнитной спиновой системы твердых тел с сильным спин-спиновым взаимодействием является одной из наиболее значимых, 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. д.). Помимо сказанного следует констатировать, что исследование процессов появления и разрастания спиновых корреляций и их возможной последующей деградации, сопровождающее сложные процессы, протекающие в многоспиновой системе образца при формировании спектра ЯМР (или ССП), имеет существенное значение для описания многочастичных корреляций, которые, в свою очередь, необходимы для реализации квантового регистра (квантового компьютера), см. работы [23–26].

Ранее нами была развита теория (см. работы [8, 17, 18, 20–22] и ссылки там), позволяющая понять некоторые характерные черты процессов, протекающих при формировании ССП, и весьма удовлетворительно описать спектры ЯМР в кристаллах, в которых каждый спин имеет ближайшее окружение из большого числа примерно эквивалентных соседей в отличие, скажем, от квазиодномерных систем (примеры – соответственно флюорит CaF_2 и фторапатит $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$). Однако, несмотря на широкую распространенность кристаллов первого из упомянутых типов, проводятся и довольно интенсивные исследования формы спектров ЯМР монокристаллов с решетками, в которых каждый спин окружен «промежуточным» между большим и малым числом эквивалентных соседей (подробнее см. ниже). Типичным примером служат монокристаллы алмаза и кремния, имеющие одностру-

ные кристаллические решетки (см., например, работы [11, 12, 19, 27–30]). При проведении упомянутых выше исследований для экспериментов были специально выращены монокристаллы, содержащие различное количество магнитоактивных изотопов ядер кремния и углерода ^{29}Si и ^{13}C с концентрациями вплоть до 100 %. Полученные спектры, особенно при некоторых ориентациях внешнего магнитного поля по отношению к кристаллографическим осям, при 100-процентном содержании магнитоактивных ядер предьявляют вызов теории, поскольку, как представляется, являют «промежуточный» между большим и малым числом эквивалентных соседей случай. В настоящей работе эти спектры обсуждаются и интерпретируются на основе развиваемой теории. На этой же основе обсуждаются и спектры, полученные при разбавлении магнитоактивных ядер основными изотопами ^{28}Si и ^{12}C .

2. ГАМИЛЬТониАН И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДИНАМИКИ ЯДЕРНОЙ СПИНОВОЙ СИСТЕМЫ

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

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

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

При традиционных экспериментах, использующих магнитный резонанс, спиновая температура обычно существенно превышает энергию зеемановского и других взаимодействий в спиновой системе. В связи с этим мы, как обычно, ограничимся исследованием временных корреляционных функций (ВКФ) в высокотемпературном приближении. Равновесная высокотемпературная матрица плотности

в сильном постоянном магнитном поле H_0 описывается выражением [2]

$$\rho_0 \propto \left(1 + \frac{\gamma \hbar H_0}{kT} \sum_{j=1}^N S_{zj} \right), \quad (2)$$

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

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

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

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

Здесь $\{M_n\}$ — моменты, т.е. коэффициенты разложения в ряд по степеням времени СПП и, поскольку температура очень высока по сравнению с межъядерным диполь-дипольным взаимодействием, лишь моменты четного порядка отличны от нуля, а СПП, таким образом, — четная функция времени, $S_x = \sum_{i=1}^N S_{xi}$ — суммарная x -компонента спина системы. Зависимость $S_x(t)$ задается уравнением Гейзенберга

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

L — оператор Лиувилля, N — полное число ядерных спинов в образце. В работе [31] было показано, что задача о вычислении СПП (3) полностью эквивалентна решению практически бесконечной (размерность порядка 10^{23}) системы дифференциальных уравнений

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

Система уравнений (5) содержит ВКФ различных (высоких) порядков и отражает процесс перераспределения межспиновых корреляций по множеству многочастичных ВКФ. Начальные условия для системы (5) таковы

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

Функции $\{A_i(t)\}$ — «многокоммутаторные» (многочастичные) ВКФ [31]:

$$A_i(t) = \frac{\langle i|S_x(t)\rangle}{\langle i|i\rangle}; \quad (6)$$

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

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

$$L^i = \underbrace{[H, [H, \dots [H, \dots]]]}_i. \quad (7)$$

В приведенных выражениях угловые скобки означают вычисление статистического среднего, что, вследствие принятого высокотемпературного приближения, означает просто вычисление следа [2, 31]. Параметры $\{\nu_n^2\}$, свойства которых и определяют решение системы, однозначно связаны с моментами линии поглощения [31]. Для удобства читателя приведем выражения для нескольких первых коэффициентов:

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

$$\nu_2^2 = \frac{M_2 M_6 - M_4^2}{(M_4 - M_2^2) M_2}.$$

Здесь и далее без ограничения общности [32] мы полагаем величину ядерного спина $S = 1/2$.

3. ВЗАИМНОЕ ПОДОБИЕ МНОГОСПИНОВЫХ ВРЕМЕННЫХ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ И ФОРМА СИГНАЛОВ СВОБОДНОЙ ПРЕЦЕССИИ

Система уравнений (5), говоря языком многоквантового (МК) ЯМР, развившегося за последние 20–25 лет и получившего широкое признание и распространение, отражает процесс передачи односпиновой одноквантовой когерентности $A_0(t)$ многоспиновым одноквантовым когерентностям [3, 32] (функции $\{A_i(t)\}$) или, другими словами [32], растекание газа корреляций по одномерному пространству Лиувилля, точками которого являются номера соответствующих когерентностей (временные корреляционные функции). В самом деле, первоначальный порядок, переданный спиновой системе в виде намагниченности, направленной вдоль оси x , растекается по ВКФ высших порядков, перераспределяясь среди них.

Как было показано в работе [21], для ВКФ $A_2(t)$ из системы (5) при некоторых дополнительных условиях (большое число соседей, окружающих спин в решетке (дальнейшее обсуждение см. ниже)) справедливо соотношение

$$A_2(t) \approx \alpha A_0(t + \tau(t)), \quad (8)$$

причем α — число, определяемое далее, $\tau(t)$ — функция, удовлетворяющая условию $\tau(t) \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$. Тем самым мы полагаем, что ВКФ $A_2(t)$ полностью подобна ССП при больших временах, несколько отличаясь при малых. Последнее обстоятельство очевидным образом связано с различными начальными условиями для $A_0(t)$ и $A_2(t)$ из системы (5). Всплеск амплитуды $A_2(t)$ от нулевого значения до конечного происходит с небольшой задержкой относительно момента $t = 0$ [32] и, таким образом, ВКФ $A_0(t)$ и $A_2(t)$ с учетом этой задержки подобны. Таким образом, при малых $\tau(t)$ получим из уравнения (5) выражение

$$A_2(t) = \alpha A_0(t) + \alpha \dot{A}_0(t)\tau(t), \quad (9)$$

отражающее взаимное подобие ВКФ с задержкой $\tau(t)$.

Используя систему (5) и непосредственно сравнивая разложения в ряды по степеням t функций $A_0(t)$, $A_1(t)$ и $A_2(t)$, несложно убедиться, что первый член разложения в степенной ряд функции $A_2(t)$ равен $t^2/2$, что в силу соотношения (9) однозначно определяет выбор функции $\tau(t)$:

$$\tau(t) = 1/\nu_0^2 t. \quad (10)$$

Одновременно соотношение (10) обеспечивает и правильность второго момента спектра поглощения (первое правило сумм). Положим далее $\alpha = \beta/\nu_1^2$. Здесь β — числовой параметр, определяемый ниже. Теперь закон подобия (9) преобразует систему (5) в замкнутое уравнение:

$$\begin{aligned} \ddot{A}_0(t) + (\beta/t)\dot{A}_0(t) + (\beta + 1)\nu_0^2 A_0(t) &= 0, \\ A_0(0) &= 1. \end{aligned} \quad (11)$$

Физически оправданное затухающее со временем решение уравнения (11) при $\beta > 0$ в соответствии с работами [33, 34] имеет вид

$$A_0(t) = C_1 \frac{J_\lambda(\sqrt{\beta + 1}\nu_0 t)}{(\sqrt{\beta + 1}\nu_0 t)^\lambda} = C_1 \frac{J_\lambda(bt)}{(bt)^\lambda}, \quad (12)$$

где $(2\lambda)^2 = (\beta - 1)^2$ [33].

Принципиальная возможность выражения высших ВКФ через низшие восходит к широко известным идеям, выдвинутым в работах Боголюбова. С другой же стороны, успех модели парных взаимодействий [35, 36] при описании ССП кристаллов с большим числом спинов в окружении выделенного (любого спина) можно полагать следствием распада высших ВКФ системы (5) на односпиновые и парные когерентности, что, вероятно, и позволяет реконструировать высшие когерентности через совокупность упомянутых низших.

Нужно отметить, что затухающее решение в форме (12) справедливо для положительных значений λ и $\beta + 1$; J_λ — функция Бесселя порядка λ ; C_1 — нормировочная постоянная, обеспечивающая начальные условия для системы уравнений (5), равная $C_1 = 2^\lambda \Gamma(\lambda + 1)$ [33]. Хотя функциональная зависимость затухающих решений уравнения (11) в любом случае определяется функциями Бесселя, их конкретный выбор определяется знаками последних двух слагаемых в уравнении (11) и соотношением констант. Так, если последнее слагаемое имеет отрицательный коэффициент, то решение будет выражаться через функции Макдональда $K(t)$, и в решении будут отсутствовать осцилляции [33, 34]. Частотный фурье-спектр функции (12) описывается выражением

$$g_0(\omega) = \frac{\Gamma(\lambda + 1)}{b\sqrt{\pi}\Gamma(\lambda + 0.5)} \left(1 - \frac{\omega^2}{b^2}\right)^{(2\lambda - 1)/2} \quad (13)$$

при $|\omega| < b$; при $|\omega| > b$ получаем $g_0(\omega) = 0$. Таким образом, спектр, заданный выражением (13), обретен при фиксированной частоте. Здесь $\Gamma(x)$ — гамма-функция, а спектральная компонента (13) нормирована на единицу:

$$\int_{-\infty}^{\infty} g_0(\omega) d\omega = 1.$$

Спектральные моменты функции (13) определяются по формуле

$$M_{2n} = \frac{1}{2^{2n}} \frac{b^{2n} (2n)! \Gamma(\lambda + 1)}{n! \Gamma(\lambda + n + 1)}. \quad (14)$$

Для рассматриваемого случая, когда решение уравнения (11) выражается через функции Бесселя $\{J_\lambda(t)\}$, параметры уравнения, а соответственно и порядок функций Бесселя, с помощью соотношения (14) могут быть выражены через эксцесс спектра $\varepsilon = M_4/M_2^2$:

$$\beta = \frac{3\varepsilon - 3}{3 - \varepsilon}, \quad \lambda = \frac{2\varepsilon - 3}{3 - \varepsilon}. \quad (15)$$

Отметим, что уравнение (15) содержит только два параметра, поэтому для их определения достаточно только двух моментов (выполнение первого и второго «правил сумм»). Разумеется, из сказанного не следует, что остальные моменты спектра отсутствуют. Они выражаются через указанные в соответствии с получаемой функциональной зависимостью. Наконец, укажем, что константы $\{\nu_j\}$, входящие в систему уравнений (5), очень быстро замораживаются ($\nu_j = \nu_k$ для всех $j > k$) с ростом номера j при расчете вкладов в спектр спинов ближайшего окружения (ячейки, см. ниже) некоторого выделенного спина [20, 21], что и позволяет ограничиться низшими моментами в этой ситуации.

Теперь для соотнесения изложенной теории с имеющимися экспериментальными результатами целесообразно использовать предложенную и обоснованную нами ранее [8, 35, 36] модель разделения локального магнитного поля, создаваемого межъядерным диполь-дипольным взаимодействием (1), на две составляющие. Основное положение указанной модели состоит в том, что вследствие высокой (по сравнению с взаимодействием) температуры локальное магнитное 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, и корреляция поля, действующего на спин с самим спином, означает, что изменение ориентации выделенного спина влечет за собой с небольшим запаздыванием изменение действующего на него поля. Такие корреляции в спиновой системе, свидетельствующие о том, 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 H_{zz} -взаимодействие, 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, в соответствии с результатами [8, 35, 36], определяется быстросходящейся ($\propto 1/r^6$) функцией расстояния между разворачивающимися спинами. Спины, с которыми вероятность ФФП велика (относительно других спинов), движутся коррелировано 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 ФФП. Так, в монокристаллах флюорита (CaF_2) — классического объекта для исследований спиновой динамики в ЯМР-радиус области, в которой осуществляется коррелированное движение спинов («самовоздействие» выделенного спина), для трех главных ориентаций постоянного магнитного поля равен [8, 35, 36] $[100] \leftrightarrow d$, $[110] \leftrightarrow 2^{1/2}d$, $[111] \leftrightarrow 3^{1/2}d$; 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 [8, 35, 36]. Далее в упомянутых работах было показано, что вклад в ССП спинов, не вошедших в ячейку, может быть описан при сравнительно небольших временах гауссовской случайной функцией. Таким образом, наличие двух вкладов в локальное поле обуславливается наличием в кристалле двух областей, в одной из которых спины движутся коррелировано в указанном выше смысле с выделенным спином, а в другой — нет. Стоит отметить, что практически приближения в работах [8, 35, 36], как и в других работах, 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)) — позволило дать объяснение характерным особенностям ССП в твердом теле. 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 $P(\omega) = P_1(\omega_1)P_2(\omega_2)$, и в результате мы получаем для ССП

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

пробную функцию Абрагама, которая хорошо описывает эксперимент, по крайней мере, при не слишком больших временах [2, 37].

Компонента ССП, обусловленная спинами далекого окружения, — функция, монотонно затухающая во времени. В соответствии с теорией, разви-

той в работах [8, 35, 36], она, в отличие от компоненты ССП, создаваемой спинами ячейки, может быть описана на основе статистической теории Андерсона [2]. Таким образом, оставаясь при небольших временах гауссовой, она при временах $T_2^* \geq 3T_2$ (T_2 — характерное время спин-спиновых взаимодействий) [8, 35] вследствие ФФП-спинов далекого окружения трансформируется в функцию

$$A_{0(ext)}(t) = \exp \left\{ -a^2 \int_0^t (t - \tau) k(\tau) d\tau \right\}. \quad (16)$$

Как и в экспериментальных результатах [37], при временах, меньших времени корреляции, для функции $k(\tau)$ выражение (16) дает гауссову функцию времени, а при больших временах — простую экспоненциальную. Все характерные параметры и времена, входящие в выражение (16), для флюорита были вычислены в работах [8, 35, 36] и находятся в хорошем согласии с экспериментальными результатами [37].

4. СООТНЕСЕНИЕ ТЕОРИИ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ РЕЗУЛЬТАТАМИ

Большинство целенаправленных детальных исследований формы линии ЯМР в твердых диэлектриках проведено на ядрах ^{19}F во флюорите CaF_2 — ярко выраженном ионном кристалле. В нем лишь ядра фтора, образующие простую кубическую решетку, обладают магнитным моментом (основной изотоп кальция имеет нулевой спин). Как модельный объект CaF_2 привлекателен сравнительной легкостью получения от него сигнала ЯМР и простой своей кристаллической структуры. Однако несомненный интерес представляет вопрос, насколько общими являются впервые обнаруженные в CaF_2 характерные особенности формы линии поглощения и сигнала свободной прецессии.

Для дальнейшего обсуждения целесообразно отметить, что приведенные выше соотношения (5)–(15), в принципе, фактически абсолютно формальны и были выписаны безотносительно к изложенной выше физической модели [8, 35, 36]. Переход к модели означает подстановку для константы ν_0 в соотношения (5)–(8) ее значения, рассчитанного для ячейки: $\nu_0^2 = M_2'$, где M_2' — вклад во второй момент от спинов ячейки, и дальнейшее использование закона подобия (6) с определенным выбором константы β . Далее интересующую нас компоненту

ССП, обуславливаемую спинами ячейки, будем обозначать через $A_{0(int)}(t)$. Таким образом, например, ССП для всего кристалла в принятых обозначениях приобретает форму

$$A_0(t) = A_{0(int)}(t)A_{0(ext)}(t). \quad (17)$$

Выше (соотношение (15)) было отмечено, что значение β (а следовательно, и порядок функции Бесселя λ) может быть легко связано с эксцессом ϵ компоненты ССП, создаваемой спинами ячейки. Для его вычисления нам необходимо определить вклад в четвертый момент спинов ячейки. При его оценке, чтобы не рассчитывать громоздкие решеточные суммы, что было проделано в работах [8, 35] для CaF_2 , ниже при расчетах спектров ЯМР алмаза и кремния мы для простоты будем пренебрегать отличием функции $A_{0(ext)}(t)$ от гауссовой. Подобная оценка не внесет значимой ошибки в расчеты. Обозначив четвертый момент ячейки через M_4' , найдем

$$M_4' = M_4 - 3M_{2(ext)}^2 - 6M_2'M_{2(ext)}. \quad (18)$$

Здесь $M_{2(ext)}$ — второй момент функции $A_{0(ext)}(t)$.

В монокристаллах CaF_2 при ориентациях внешнего поля вдоль направлений [100] и [110] значения ϵ для ячейки равны соответственно 1.75 и 1.88. Их целесообразно округлить до 1.8, что приводит к значениям $\lambda = 0.5$, а $\beta = 2$. Здесь мы несколько вольно обошлись с правилами округления. Однако, поскольку при каждом фиксированном значении аргумента бесселевы функции — целые функции своего порядка λ , — можно полагать, что сделанные округления не повлияют сколь-нибудь существенно на результаты расчета. В то же время, например, в данном случае, округление позволяет оперировать с функциями Бесселя полуцелого порядка, выражающимися через элементарные функции. Таким образом, для этих ориентаций в точном соответствии с пробной функцией Абрагама получим из формулы (12) [21]

$$A_{0(int)}(t) = \frac{C_1 J_{1/2}(\sqrt{3}\nu_0 t)}{(\sqrt{3}\nu_0 t)^{1/2}} = \frac{\sin(\sqrt{3}\nu_0 t)}{\sqrt{3}\nu_0 t}, \quad (19)$$

причем значение параметра b , вычисленное в соответствии с рецептом, изложенным в работах [8, 35], согласно которому $\sqrt{3}\nu_0 = \sqrt{3M_2'}$ (где M_2' — вклад во второй момент спектра от спинов ячейки), находится в замечательном согласии со всеми имеющимися экспериментальными результатами [37]. Один из примеров совершенно иной кристаллической структуры — растянутый кристаллический полиэтилен в форме транс-зигзага. Для спинов ячейки в кристаллическом полиэтилене при ориентации

поля вдоль оси молекулы вычисленное значение $\varepsilon = 1.83$ следует округлить до 1.8, вследствие чего для соответствующей компоненты ССП получим формулу (19). Заметим, что помимо этого авторы работы [38] адекватно описали осциллирующую компоненту ССП в полиэтилене функцией (19) при ориентациях внешнего магнитного поля не только вдоль оси молекулы, но и перпендикулярно и под углом 45° к ней. Впрочем, во всех случаях авторы работы [38] (в отличие от нас) используют функцию (19) просто как эмпирическую пробную функцию, подбирая значение параметра b по экспериментальным данным. Отметим, что при изменении ориентации внешнего магнитного поля по отношению к кристаллографическим осям характер (структура) межъядерного диполь-дипольного взаимодействия меняется вследствие угловой зависимости гамильтониана (1). Так, при ориентации поля вдоль направления [111] в CaF_2 значение $\varepsilon = 2.2$ целесообразно округлить до $\varepsilon \approx 2$ и мы получим $\lambda = 1$ и, соответственно, $\beta = 3$. Возникающая при этом функция $J_1(2\nu_0 t)/(2\nu_0 t)$ весьма хорошо описывает экспериментально наблюдаемую при этой ориентации осцилляторную компоненту ССП (см. рис. 1 из работы [21]). Из других исследований формы спектров в ионных кристаллах можно отметить результаты, полученные в кубических монокристаллах с различными типами решеток LiF , NaF , NaCl , CsF , SrF_2 и BaF_2 , с двумя сортами ядерных спинов, причем ЯМР наблюдался на каждом из сортов ядер [10, 39, 40]. Наблюдаемые в них ССП также описываются формулой (17), причем осциллирующая компонента по-прежнему удовлетворительно описывается выражением (19), а гаусс-экспоненциальная (андерсоновская) компонента, задаваемая формулой (16), теперь обуславливается не только спинами «далекого окружения», но и всеми (включая ближайших соседей) спинами другого сорта. Таким образом, если резонанс в LiF наблюдается на ядрах ^{19}F , то все спины лития вносят вклад в андерсоновскую компоненту.

Если в кристалле содержатся выделенные группы спинов (например, метильные группы, пары протонов воды и пр.), то в качестве ячейки как раз и выбирается выделенная группа [8]. Ее спектр обычно имеет тонкую структуру и является в известном смысле уникальным. Для выяснения вопроса об универсальности описания спектров трехмерных кристаллов, не содержащих выделенных групп спинов (например, кристаллогидратов с существенно выделенными парами протонов воды), на основе изложенной модели и, соответственно, формул

Таблица 1. Безразмерные константы диполь-дипольного взаимодействия при ориентации внешнего поля вдоль направления [100]

n	r^2	$3 \cos^2 \vartheta - 1$	$(1/r^6)(3 \cos^2 \vartheta - 1)^2$
4	3/4	0	0
4	11/4	16/11	$(4/11)^3(16/11)^2 = 0.1017$
8	11/4	-8/11	$(4/11)^3(8/11)^2 = 0.0254$
4	2	-1	$(1/2)^3 = 0.125$
8	2	1/2	$(1/2)^3(1/2)^2 = 0.03125$
2	4	2	$(1/4)^3 2^2 = 0.0625$
4	4	-1	$(1/4)^3 = 0.0156$

Таблица 2. Безразмерные константы диполь-дипольного взаимодействия при ориентации внешнего поля вдоль направления [110]

n	r^2	$3 \cos^2 \vartheta - 1$	$(1/r^6)(3 \cos^2 \vartheta - 1)^2$
2	3/4	-1	$(4/3)^3 = 2.370$
2	3/4	1	$(4/3)^3 = 2.370$
2	11/4	-1	$(4/11)^3 = 0.0481$
6	11/4	-5/11	$(4/11)^3(5/11)^2 = 0.0099$
4	11/4	13/11	$(4/11)^3(13/11)^2 = 0.0672$
2	2	2	$(1/2)^3 2^2 = 0.5$
2	2	-1	$(1/2)^3 = 0.125$
8	2	-1/4	$(1/2)^3(1/4)^2 = 0.0078$
2	4	-1	$(1/4)^3 = 0.0156$
4	4	1/2	$(1/4)^3(1/2)^2 = 0.0039$

(9), (12), (13), (17) далее, очевидно, следует изучить форму линии ЯМР и сигналы свободной прецессии в более сложных, чем кубическая, кристаллических структурах, возникновение которых обусловлено типом взаимодействия, заметно отличным от того, который ответствен за существование решетки в монокристалле CaF_2 . Один из подобных примеров — монокристаллический полиэтилен — мы уже обсудили выше. Спектры некоторых молекулярных кристаллов (нафталина и антрацена) обсуждались нами в работе [22].

Таблица 3. Безразмерные константы диполь-дипольного взаимодействия при ориентации внешнего поля вдоль направления [111]

n	r^2	$3 \cos^2 \vartheta - 1$	$(1/r^6)(3 \cos^2 \vartheta - 1)^2$
1	3/4	2	$(4/3)^3 2^2 = 9.4815$
3	3/4	-2/3	$(4/3)^3 (2/3)^2 = 1.0535$
3	11/4	-10/11	$(4/11)^3 (10/11)^2 = 0.0397$
3	11/4	14/11	$(4/11)^3 (14/11)^2 = 0.0779$
6	11/4	-2/11	$(1/11)^3 (2/11)^2 = 0.0016$
6	2	1	$(1/2)^3 = 0.125$
6	2	-1	$(1/2)^3 = 0.125$
6	4	0	0

Ниже мы обсудим спектры ^{13}C и ^{29}Si в монокристаллах алмаза и кремния, начиная с кристаллов со 100-процентным содержанием магнитоактивных изотопов. Стоит отметить, что в экспериментальных работах [11, 12, 27–30] приведены преимущественно именно спектры поглощения, а не сигналы ССП. Ближайшее окружение каждого из ядер в этих структурах входит в тетраэдр из четырех спинов (см. рис. 1 из работы [27] и рис. 1 из работы [30]), взаимодействие которых с центральным спином вследствие угловой зависимости гамильтониана (1) существенно зависит от ориентации внешнего магнитного поля (см. табл. 1–3). Благодаря этому обстоятельству существенный вклад могут вносить и более удаленные спины.

В табл. 1–3 демонстрируется влияние геометрического фактора на формирование спектров ЯМР ^{13}C и ^{29}Si в алмазе и кремнии. Длина ребра постоянной решетки принята равной 2, n — число спинов, имеющих за счет геометрических факторов одинаковое взаимодействие с «выделенным» (центральным) спином ячейки.

Как следует из табл. 1, при ориентации внешнего магнитного поля вдоль направления [100] примерно эквивалентными соседями относительно сильно взаимодействующими с центральным спином (а значит, и входящим в ячейку) оказываются восемь спинов. Остальные спины кристалла дают вклад в ВКФ $A_{0(ext)}(t)$, которую мы для простоты предполагали гауссовой. Полный второй момент спектра принимался за единицу. Доля полного второго момента, приходящаяся на спины ячейки, равнялась

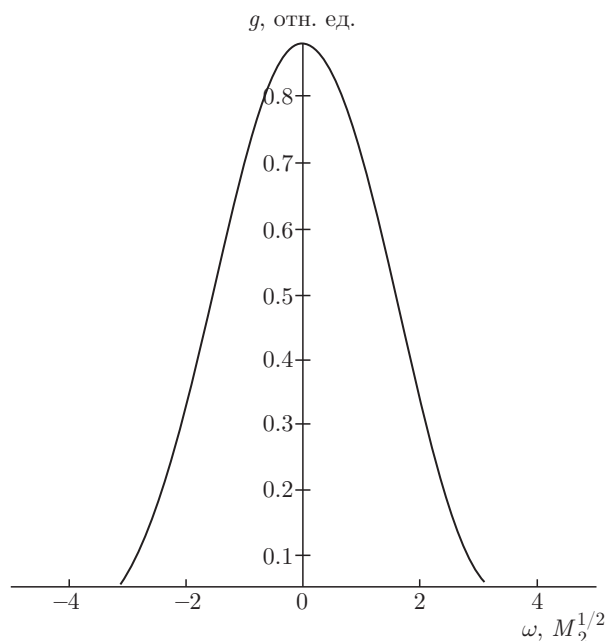


Рис. 1. Спектр ЯМР решетки алмаза/кремния при концентрации магнитоактивного изотопа $C = 1$. Внешнее магнитное поле направлено вдоль оси [100]. На оси абсцисс частота отложена в единицах $M_2^{1/2}$. На оси ординат — амплитуда g . Значение эксцесса ячейки, включающей при этой ориентации поля 8 спинов, составляет $\varepsilon = 2.03$. Порядок бесселевой функции $\lambda = 1.09$

0.487, а на «далекое окружение» — 0.513. Эксцесс спектральной компоненты ячейки, рассчитанный по формуле

$$\varepsilon_{int} = M'_4/M'_2, \tag{20}$$

для этой ориентации оказался равен примерно 2.03, значение параметра β — равным 3.19, а порядок функции Бесселя λ в соотношении (12) в соответствии с формулой (15) — 1.09. Вслед за этим, как следует из выражения (17), для получения спектра проводилось косинус-преобразование Фурье от произведения функций. Результаты, представленные на рис. 1, хорошо согласуются с экспериментальными спектрами в алмазе и кремнии (ср. с рис. 2 из работы [11] и с рис. 2 из работы [28]).

При ориентации внешнего магнитного поля вдоль направления [110] примерно эквивалентными соседями, входящими в ячейку, оказываются четыре спина (табл. 2). Доля второго момента, приходящегося на ячейку, равнялась 0.813, а на «далекое окружение» — 0.187. Эксцесс спектральной компоненты ячейки, рассчитанный по формуле (20) при этой ориентации, составляет 1.832, $\beta = 2.137$, а порядок бесселевой функции $\lambda = 0.567$. Представ-

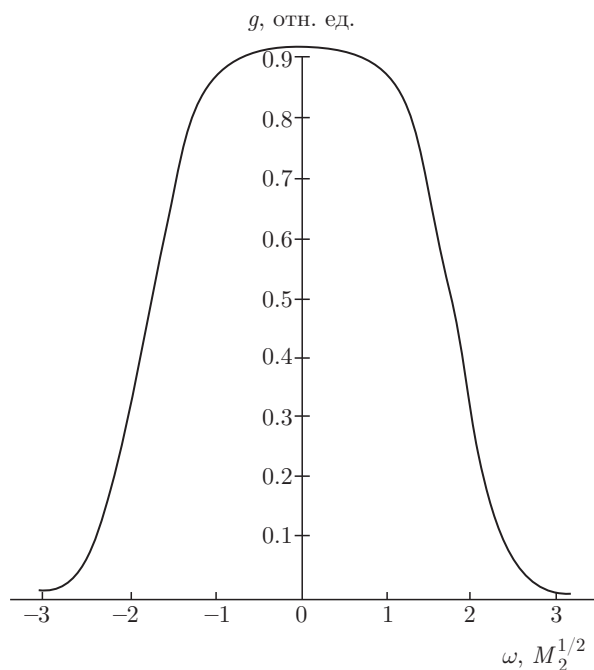


Рис. 2. Спектр ЯМР решетки алмаза/кремния при концентрации магнитоактивного изотопа $C = 1$. Внешнее магнитное поле направлено вдоль оси [110]. Значение эксцесса ячейки, содержащей при этой ориентации поля 4 спина, равно $\varepsilon = 1.832$. Порядок бесселевой функции $\lambda = 0.567$

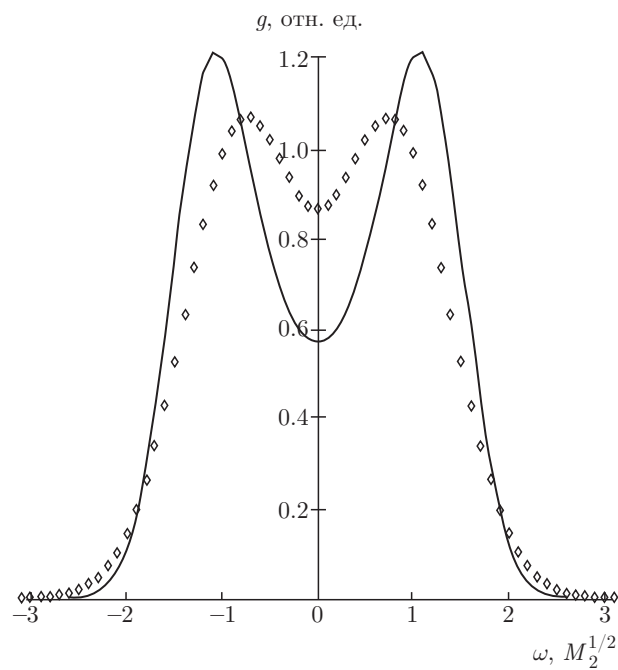


Рис. 3. Спектр ЯМР решетки алмаза/кремния при концентрации магнитоактивного изотопа $C = 1$. Внешнее магнитное поле направлено вдоль оси [111]. Ромбы — в ячейку входит только один ближайший сосед (пейковский дублет). Сплошная кривая — в ячейку входят 4 соседа (см. табл. 3). Значение эксцесса ячейки при указанном выборе ячейки (4 соседа) $\varepsilon = 1.3$, порядок бесселевой функции $\lambda = 0.232$

ленные на рис. 2 спектры хорошо согласуются с экспериментальными (ср. с рис. 2 из работы [11] и с рис. 2 из работы [28]).

При ориентации внешнего магнитного поля вдоль направления [111] взаимодействие с одним из ближайших соседей заметно превышает взаимодействие с остальными близкими спинами и составляет в долях второго момента 0.635. Если в качестве «ячейки» учесть только этого соседа, то спектр получается в виде выраженного пейковского дублета. Дополнение ячейки еще тремя ядрами (см. табл. 3) весьма заметно усиливает разрешение и углубляет провал дублета. При этом доля второго момента, приходящаяся на спины ячейки, становится равной 0.847, а на гауссову функцию — 0.153. Эксцесс, рассчитанный по формуле (20), оказался равен 1.303, а порядок бесселевой функции $\lambda = 0.232$. Результаты расчетов как для пейковского дублета, так и для вычислений посредством формулы (13) приведены на рис. 3. Как видно из сравнения полученных здесь кривых с экспериментальными (рис. 2 из работы [11] и рис. 2 из работы [28]), эксперименту лучше соответствует результат, полученный при включении в ячейку лишь одного соседа.

Помимо изложенного выше, для обсуждаемых кристаллов кремния и углерода исследовались спектры ЯМР, полученные при разбавлении магнитоактивного изотопа (снижении его концентрации) [28–30]. При небольшом разбавлении, когда число магнитоактивных ядер колебалось в районе 90 %, спектры практически не отличались от спектров неразбавленного кристалла. Как и следовало ожидать, при существенном разбавлении спектры в соответствии с общепринятыми представлениями сужались, трансформируясь в лоренцеподобные кривые (экспоненциальные ССП). Для изучения качественной трансформации спектра применим изложенную выше модель и для концентраций C меньших единицы. При этом для расчета ССП использовалось уравнение (11). Второй момент мы по-прежнему полагали равным 1, а значение эксцесса спектра, зависящего от концентрации, определяли в соответствие с формулой

Таблица 4. Значения решеточных сумм, используемых в формуле (21) (по материалам работы [41]), и величины эксцесса для решеток алмаза/кремния при основных ориентациях внешнего магнитного поля (по материалам работы [12])

Ориентация внешнего магнитного поля	S_2	S_3	ε
[100]	0.147	0.380	2.3906
[110]	0.169	0.201	2.2419
[111]	0.419	0.0121	1.7822

$$\varepsilon(C) = \frac{M_4(C)}{M_2^2(C)} = \frac{7}{3} + \left(\frac{1}{C} - \frac{7}{3}\right) S_2 + \frac{2}{3} S_3,$$

$$S_2 = \sum_k b_{jk}^4 / \left(\sum_k b_{jk}\right)^2, \quad (21)$$

$$S_3 = \frac{1}{N} \sum_{jkl} b_{jk}^2 b_{jl} b_{kl} / \left(\sum_k b_{jk}\right)^2.$$

Численные значения решеточных сумм, фигурирующих в формуле (21), и значения эксцесса при $C = 1$, взятые из работы [41] для решеток алмаза/кремния при различных ориентациях внешнего магнитного поля, приведены в табл. 4. Следует подчеркнуть, что в третьем слагаемом уравнения (11) множитель $(\beta + 1)$ умножился еще и на C . Значение параметра β определялось по величине эксцесса в соответствии с формулой (15). Результаты расчетов для концентраций $C = 0.8$ и $C = 0.5$ при ориентациях внешнего поля вдоль направлений [100] и [111] приведены на рис. 4 и 5. Видно, что происходит сужение спектра, причем дублет, характерный для ориентации [111], схлопывается. Отметим, что здесь и ниже мы будем отвлекаться от эффектов, связанных с легированием кристаллов кремния примесями (например, фосфором).

При существенном понижении концентрации и значениях эксцесса, превышающих 3, нужен какой-то иной способ выбора параметра β , поскольку при описанном выше подходе решение уравнения становится расходящимся и описание разбавленной спиновой системы на этой основе теряет смысл. Хотя спектр, задаваемый выражением (13), действительно сужается по мере роста порядка бesselевых функций λ , трансформация его происходит через гауссовоподобную кривую, крылья которой по-прежнему обрезаны в соответствии с этой формулой. Для больших λ имеем

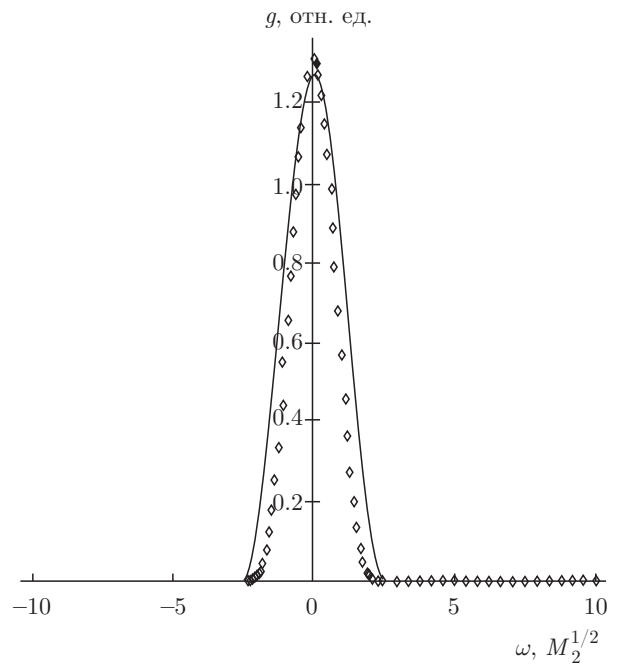


Рис. 4. Сужение спектров при ориентации поля вдоль оси [100] в кристаллах кремния/алмаза при магнитном разбавлении. Сплошная кривая — безразмерная концентрация $C_1 = 0.8$. Значение эксцесса $\varepsilon(C_1) \approx 2.43$, порядок бesselевой функции — $\lambda(C_1) \approx 4.49$. Точки — безразмерная концентрация $C_2 = 0.5$. Значение эксцесса $\varepsilon(C_2) \approx 2.54$, порядок бesselевой функции $\lambda(C_2) \approx 3.24$

$$g_0(\omega) \propto \exp\left[-\frac{\omega^2}{(b/\sqrt{\lambda})^2}\right] \quad \text{при } |\omega| < b; \quad (22)$$

$$g_0(\omega) = 0 \quad \text{при } |\omega| > b.$$

При приближении эксцесса в знаменателе формулы (15) к значению 3, соответствующему эксцессу «истинно гауссовой функции», формула теряет смысл, а с ней теряет смысл и соотношение (12), выражающее решение через бesselевы функции $\{J_\lambda\}$. В смысле «физической картины» это, вероятно, означает, что понятие ячейки становится бессмысленным и следует рассматривать спектр кристалла без выделения последней.

Таким образом, если пытаться описать дальнейшее сужение спектра, используя уравнение типа уравнения (11), то, вероятно, где-то вблизи предельной точки перед слагаемыми в уравнении (11) целесообразно соответствующим образом изменить знаки. Тогда его затухающие решения будут выражаться через функции Макдональда $K(t)$, близкие по форме к простой экспоненциальной функции [21, 33, 34]. Как известно, ни второй, ни момен-

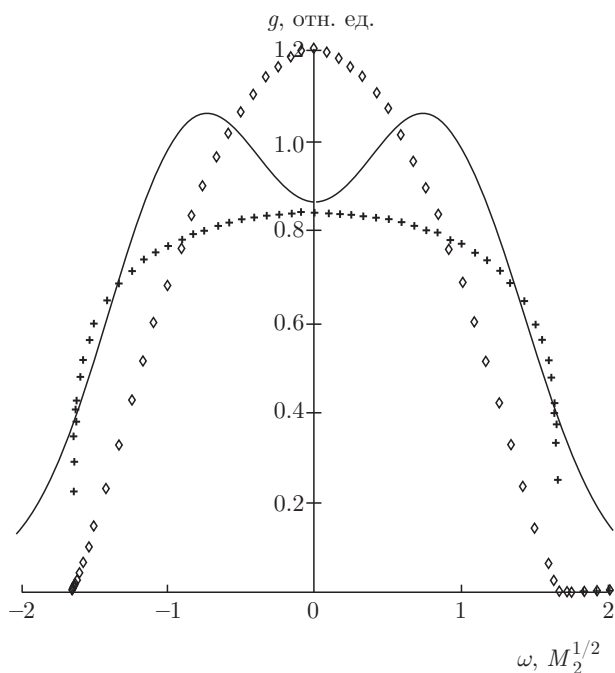


Рис. 5. Сужение спектров при ориентации поля вдоль оси [111] в кристаллах кремния/алмаза при магнитном разбавлении. Сплошная кривая — безразмерная концентрация $C = 1$. Кресты — безразмерная концентрация $C_1 = 0.8$. Значение эксцесса $\varepsilon(C_1) \approx 1.89$, порядок бесселевой функции $\lambda(C_1) \approx 0.7$. Точки — безразмерная концентрация $C_2 = 0.5$. Значение эксцесса $\varepsilon(C_2) \approx 2.2$, порядок бесселевой функции $\lambda(C_2) \approx 1.76$

ты более высоких порядков для лоренцевых кривых не могут быть определены [2]. При таком подходе числовые коэффициенты β перед слагаемыми также следует изменить разумным образом. Поскольку для гауссоподобных функций полуширина близка к квадратному корню из второго момента, величину ν_0^2 целесообразно заменить на квадрат полуширины спектра [2] $\Delta \approx 3.8\gamma^2\hbar C$. Теперь уравнение (11) преобразуется к виду

$$\ddot{A}_0(t) - \frac{\beta}{t} \dot{A}_0(t) - (\beta + 1)\Delta^2 A_0(t) = 0, \quad (23)$$

$$\beta > 0, \quad A_0(0) = 1.$$

Здесь C — безразмерная концентрация. Далее несложно убедиться, что, в принципе, при адекватном выборе параметра β спектр действительно станет «лоренцевоподобным».

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Универсальность описания ССП на основе описанной выше модели ячейки в веществах со столь

различной структурой, как, например, полиэтилен и флюорит (CaF_2), производит, на первый взгляд, довольно странное впечатление. Структуры исследованных здесь кристаллов с решетками алмаза и некоторых молекулярных кристаллов, рассмотренных в работе [22], так же существенно отличаются от перечисленных выше ионных, а полимерная цепочка полиэтилена вообще скорее напоминает одномерную систему фторов во фторапатите $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ [42], в котором линия — разрешенный триплет, нежели простую кубическую решетку флюорита. Как следует из изложенного, форма спектра ЯМР, вообще говоря, может не обладать выраженными различиями для кристаллических структур различного типа. Единственный общий элемент перечисленных выше структур — относительно большое число спинов в ячейке Z (примерно эквивалентных ближайших соседей). При этом, как видно из примера с полиэтиленом, «большим» в указанном смысле является число $Z = 3$. Во фторапатите ядра ^{19}F образуют изолированные линейные цепочки, $Z = 2$ и эффективно выделить ячейку оказывается невозможно. В то же время, если в силу «геометрических обстоятельств» спин входит в существенно изолированную группу (например, кристаллогидраты, метильные группы в некоторых соединениях, ситуация, складывающаяся при ориентации поля вдоль направления [111] в решетках типа алмаза и т. п.), выделение ячейки оказывается самоочевидным и возможным. Отметим, что, если выделение ячейки возможно, то ее вклад в спектр оказывается обрезанным при частоте, определяемой размерами ячейки.

Вероятная причина функциональной «универсальности» формы спектра ЯМР, его фактической независимости от кристаллической структуры (свертка обрезанной спектральной компоненты и гауссовоподобной функции) — развитие в ядерной спиновой системе динамического хаоса, имеющего, в силу консервативности системы, гомоклинический характер. Одним из аргументов в пользу этого служит, как следует из общей теории [43–45], взаимное подобие различных ВКФ, относящихся к одному и тому же объекту. Преобразования, задаваемые формулами типа (8)–(10), последовательно применяемые к системе уравнений (5), действительно при некоторых дополнительных условиях демонстрируют требуемое подобие ВКФ. Так, если преобразовать ВКФ $A_4(t)$ в соответствии с указанными формулами, получим

$$A_4(t) = \alpha_2 A_2(t) + \alpha_2 A_2(t) \tau_2(t). \quad (24)$$

Тогда при выборе $\tau_2(t) \propto 1/t$ уравнение для $A_4(t)$ будет по форме совпадать с уравнением (11), отличаясь в двух отношениях: константы $\{\nu_j\}$ в соответствии с системой (5) будут другими и появится неоднородный член $A_0(t)$. Однако, как было показано нами ранее [17, 18, 46], приближение «замороженных констант» $\{\nu_j\}$ (все $\nu_j = \nu_k$ для $j > k$) является очень хорошим приближением для описания вклада в ССП спинов ячейки, даже при замораживании, начинающемся с ν_0 , если число Z велико. Таким образом, если константы заморожены, то преобразования (24) и (9) полностью совпадут. Неоднородный же член $A_0(t)$ при относительно больших временах трансформируется в δ -функцию [34] и играет роль начального условия. Аналогичным образом может быть получено уравнение для $A_6(t)$ и т. д.

В заключение отметим работу [13] (см. также ссылки, приведенные в ней), в которой исследованы длинновременные асимптотики ССП твердого ксенона, обогащенного изотопами ксенона 129 и 131 в различных концентрациях (гранецентрированная кубическая решетка). Максимальная концентрация ^{129}Xe достигала 85.5%. Кроме того, были исследованы асимптотики ССП флюорита и асимптотики некоторых других ВКФ. Как отмечено в работе [13], все асимптотики хорошо описывались универсальным выражением

$$\Gamma(t) \propto \cos(\omega t + \phi) \exp(-ct). \quad (25)$$

Разумеется, константы в выражении (25) для каждого вещества и при каждой ориентации имели свои собственные значения. Они подбирались из эксперимента при аппроксимации асимптотик ВКФ эмпирической функцией (25). Отметим, что формула (25) несколько отличается от асимптотики ССП, измеренных ранее в CaF_2 в работе Энгельсберга и Лоу [37] при основных ориентациях кристалла по отношению к постоянному внешнему магнитному полю:

$$\Gamma(t) \propto \frac{\sin(bt)}{bt} \exp(-ct). \quad (26)$$

Вероятно, это различие обуславливается несколько менее прецизионной обработкой эксперимента в работе [13] по сравнению с работой [37]. Впрочем, для дальнейшего обсуждения это расхождение принципиальной роли не играет.

Как отмечено в работе [13], соотношение (25) для асимптотик различных ВКФ, по всей видимости, указывает на наличие в рассматриваемой замкнутой спиновой системе с дискретным (или, если угодно, квазинепрерывным) энергетическим спектром резонансов Поликотт–Рюэля [17, 18, 43–45]. Наличие та-

ких особенностей в частотном (комплексном) спектре ВКФ довольно широкого набора хаотических динамических систем было впервые предсказано в статье [47]. В работах [43–45, 47] 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, и называются упомянутыми выше резонансами. Если эта особенность — простой полюс, лежащий в точке комплексной плоскости $z = \gamma + i\omega$, 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), описывает временные асимптотики интересующей нас ВКФ:

$$F(B, C) \exp(-\gamma + i\omega)t + F^+(B, C) \exp(-\gamma - i\omega)t. \quad (27)$$

Наличие таких резонансов и, соответственно, асимптотик, описываемых формулами (25), (26), а равно и асимптотическое подобие различных ВКФ, протекающее в нашей работе из соотношений (8)–(10), (24), являются основными признаками развития в системе динамического хаоса. Из предлагаемой в настоящей работе теории (формулы (13), (16), (17)) следует [33], что временные асимптотики ССП безотносительно к кристаллической структуре описываются выражением

$$A_0(t) \approx \frac{C_1}{b^\lambda} \sqrt{\frac{2}{\pi t^{1+2\lambda}}} \cos\left(t - \lambda \frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{4}\right) \times \exp(-ct), \quad (28)$$

что соответствует выражению (27). Некоторое различие в предэкспоненциальных множителях в формулах (25), (26) и (28), возможно, обусловлено тем, что особенность Поликотт–Рюэля в данном случае является, например, точкой ветвления, а не полюсом [43–45]. Таким образом, вероятно, именно развитие гомоклинического динамического хаоса в ядерной спиновой системе и обуславливает слабую зависимость формы спектров поглощения ЯМР (или ССП) от структуры объекта.

Благодарим В. А. Ацаркина, В. В. Демидова, Ф. С. Джебарава, Э. Б. Фельдмана за обсуждение результатов работы.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ИХФ РАН на выполнение государственного задания, тема 0082-2018-0005, код ЦИТИС АААА-А18-118020690203.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound, *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948).
2. А. Абрагам, *Ядерный магнетизм*, Гл. 4, 10, Изд-во иностр. лит., Москва (1963).
3. Р. Эрнст, Дж. Боденхаузен, А. Вокаун, *ЯМР в одном и двух измерениях*, Мир, Москва (1990).
4. Б. Блюмих, *Основы ЯМР*, Техносфера (2007).
5. P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **82**, 342 (1951).
6. I. J. Lowe and R. Norberg, *Phys. Rev.* **157**, 46 (1957).
7. P. Borckmans and D. Walgraef, *Phys. Rev.* **167**, 282 (1968).
8. А. А. Лундин, Б. Н. Провоторов, *ЖЭТФ* **70**, 2201 (1976).
9. Н. В. Заварницкий, И. С. Солодовников, *ЖЭТФ* **114**, 1006 (1998).
10. В. Е. Зобов, М. А. Попов, Ю. Н. Иванов, А. И. Лифшиц, *ЖЭТФ* **115**, 285 (1999).
11. K. Lefman, B. Buras, E. J. Pedersen et al., *Phys. Rev. B* **50**, 15623 (1994).
12. J. Jensen, *Phys. Rev. B* **52**, 9611 (1994).
13. E. G. Sorte, B. V. Fine, and B. Saam, *Phys. Rev. B* **83**, 064302 (2011).
14. C. M. Sanchez, P. R. Levstein, R. A. Acosta, and A. K. Chattah, *Phys. Rev. A* **80**, 012328 (2009).
15. B. Meier, J. Kohlrautz, and J. Haase, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 177602 (2012).
16. S. W. Morgan, V. Oganessian, and G. S. Boutis, *Phys. Rev. B* **86**, 214410 (2012).
17. В. Л. Боднева, А. А. Лундин, *ЖЭТФ* **135**, 1142 (2009).
18. В. Л. Боднева, А. А. Лундин, *ЖЭТФ* **143**, 1217 (2013).
19. Ф. С. Джебпаров, Д. В. Львов, М. А. Веретенников, *Письма в ЖЭТФ* **98**, 543 (2013).
20. В. Л. Боднева, А. А. Лундин, А. А. Милютин, *ТМФ* **106**, 452 (1996).
21. А. А. Лундин, *ЖЭТФ* **110**, 1378 (1996).
22. В. О. Завельский, А. А. Лундин, *Химическая физика* **35**, 6 (2016).
23. В. Е. Зобов, А. А. Лундин, *ЖЭТФ* **130**, 1047 (2006).
24. G. A. Bochkin, E. B. Fel'dman, S. G. Vasil'ev, and V. I. Volkov, *Appl. Magn. Res.* **49**, 25 (2018).
25. S. I. Doronin, E. B. Fel'dman, and F. I. Zenchuk, *J. Chem. Phys.* **134**, 034102 (2011).
26. В. Е. Зобов, А. А. Лундин, *ЖЭТФ* **147**, 885 (2015).
27. R. Schaumburg, E. Shabanova, and J. P. F. Sellschop, *J. Magn. Res. Ser. A* **112**, 176 (1995).
28. A. S. Verhulst, D. Maryenko, Y. Yamamoto, and K. Ito, *Phys. Rev. B* **68**, 054105 (2003).
29. H. Hayashi, K. Ito, and L. Vlasenko, *Phys. Rev. B* **78**, 153201 (2008).
30. B. Christensen and J. C. Price, *Phys. Rev. B* **95**, 134417 (2017).
31. F. Lado, J. D. Memory, and G. W. Parker, *Phys. Rev. B* **4**, 1406 (1971).
32. M. Munovitz and A. Pines, *Adv. Chem. Phys.* **6**, 1 (1987).
33. М. А. Лаврентьев, Б. В. Шабат, *Методы теории функций комплексного переменного*, гл. 7, Наука, Москва (1987).
34. М. В. Федорюк, *Обыкновенные дифференциальные уравнения*, гл. 3, 7, Наука, Москва (1985).
35. А. А. Лундин, А. В. Макаренко, *ЖЭТФ* **87**, 999 (1984).
36. А. А. Лундин, *ЖЭТФ* **102**, 352 (1992).
37. M. Engelsberg and I. J. Lowe, *Phys. Rev. B* **10**, 822 (1974).
38. В. Д. Федотов, Н. А. Абдрашитова, *Высокомолек. соед.* **АХХII**, 624 (1980).
39. R. E. Fornes, G. W. Parker, and I. D. Memory, *Phys. Rev. B* **1**, 4228 (1970).
40. B. T. Gravely and I. D. Memory, *Phys. Rev. B* **3**, 3426 (1971).
41. H. T. Stokes and D. C. Ailion, *Phys. Rev. B* **15**, 1271 (1977).
42. W. Van der Lugt and W. J. Caspers, *Phys. Rev.* **30**, 1658 (1964).

43. 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); arXiv:cond-matter (2006).
44. P. Gaspard, in *Proc. Symposium Henri Poincare*, ed. by P. Gaspard, M. Henneaux, and F. Lambert, International Solvay Institute for Physics and Chemistry, Brussels (2007), p. 97.
45. P. Gaspard, *Chaos, Scattering and Statistical Mechanics*, Cambridge University Press, Cambridge (1998).
46. В. Л. Боднева, А. А. Лундин, ТМФ **179**, 267 (2014).
47. D. Ruelle, Phys. Rev. Lett. **56**, 405 (1986).