Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

А. А. Хамзин, Р. Р. Нигматуллин, Форма линии ЯМР системы ядерных спинов с равными константами спин-спиновых взаимодействий, *ТМФ*, 2011, том 167, номер 1, 111–122

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf6628>

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

Параметры загрузки:

IP: 3.81.55.215

26 апреля 2023 г., 08:04:10

© 2011 г.

А. А. Хамзин^{*†}, Р. Р. Нигматуллин[†]

ФОРМА ЛИНИИ ЯМР СИСТЕМЫ ЯДЕРНЫХ СПИНОВ С РАВНЫМИ КОНСТАНТАМИ СПИН-СПИНОВЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Получено выражение для линии ЯМР при низких температурах для системы ядерных спинов, описываемой гамильтонианом с равными константами спин-спиновых взаимодействий. Показано, что в случае анизотропии “легкая ось” линия имеет логарифмическую низкочастотную сингулярность и экспоненциально убывающую высокочастотную асимптотику при температуре аномального пика теплоемкости. В случае анизотропии “легкая плоскость” линия имеет традиционную гауссову форму. Обсуждена возможность обнаружения специфических термодинамических и магнитных свойств рассматриваемой модельной системы по данным ЯМР.

Ключевые слова: спин-спиновое взаимодействие, спад свободной индукции, линия ЯМР, магнитные упорядоченные структуры.

1. ВВЕДЕНИЕ

Современные методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) широко используются в физико-химических исследованиях [1]–[3]. Ядерные спины играют роль “меток”, позволяющих выявить пространственное расположение ядер и их взаимодействие с окружением, что дает возможность решать задачи определения внутренней структуры исследуемых веществ и изучать различные динамические процессы. Благодаря значительным успехам в термодинамике спиновых систем, криогенной технике, технике динамической поляризации ядер и теории ЯМР появилась возможность осуществлять и наблюдать различные типы спиновых упорядоченных структур [4], [5]. Изменение спиновой конфигурации определяет характер формы линии ЯМР, ширина которой дает информацию о температуре перехода между различными спиновыми структурами.

В последнее время в связи с достижениями в области нанотехнологий усилился интерес к изучению конечных спиновых систем (нанокластеров). Рост интереса

^{*}Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия.
E-mail: airat.khamzin@rambler.ru

[†]Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия.
E-mail: nigmat@knet.ru

к объектам с ограниченным числом спиновых моментов – молекулярным магнетикам, наноструктурам и нанокластерам – вызывает необходимость разработки точных аналитических методов исследований. При теоретическом описании магнитоактивных кластеров возникает проблема формулировки корректной и адекватной модели, которая качественно и количественно могла бы претендовать на описание магнитных и термодинамических свойств наномангнетиков. При этом желательно, чтобы модель допускала аналитическое решение.

В работе [6] авторами была предложена упрощенная модель описания свойств спиновых систем в мезоскопических магнитоактивных кластерах, получившая название модели равных спин-спиновых взаимодействий (РССВ), которая допускает точное аналитическое рассмотрение. В работе [7] подробно изучалась термодинамика данной модели. Анализ термодинамических свойств модели РССВ выявил ряд их специфических особенностей. В частности, было показано, что в конечной спиновой системе, описываемой моделью РССВ, образуются топологические возбуждения (солитоны), которые, во-первых, обуславливают отсутствие дальнего порядка в системе, а во-вторых, формируют аномальное поведение теплоемкости при низких температурах (появление дополнительного низкотемпературного пика). Аномальное поведение теплоемкости модели связывается с возникновением в рассматриваемой системе спиновой щели, наличие которой в спектре магнитных возбуждений приводит также к специфическим особенностям магнитных свойств модели [8], а именно к немонотонному поведению восприимчивости и наличию дробных плато в полевой зависимости намагниченности.

Поскольку модель РССВ предлагается авторами для описания конкретных физических свойств спиновых систем, то естественно возникает вопрос: как экспериментально провести непосредственную проверку полученных специфических свойств? Метод ЯМР ввиду высокой разрешающей способности спектров является наиболее приемлемым инструментом для проверки предсказанных специфических особенностей термодинамических и магнитных свойств спиновых систем, которые могут быть описаны моделью РССВ. Поэтому в настоящей работе авторами ставится задача построения метода аналитического описания линии ЯМР при низких температурах спиновых систем с равными константами спин-спиновых взаимодействий для выявления зависимости спектров ЯМР от спиновой конфигурации рассматриваемой физической системы и характерных параметров (например, от температуры перехода в фазу аномального поведения теплоемкости и величины спиновой щели).

Структура настоящей статьи следующая. В разделе 2 мы формулируем модель РССВ и проводим аргументы в пользу ее применимости для описания физических свойств конечных спиновых систем. В разделе 3 приводится расчет спада свободной индукции (ССИ) и линии ЯМР для низких температур. В заключении делаются выводы из проведенных расчетов.

2. ФОРМУЛИРОВКА МОДЕЛИ

Рассмотрим систему из N взаимодействующих частиц, несущих ядерный спин $1/2$ и заключенных в некоторый конечный объем V (потенциальную яму). Гамильтониан рассматриваемой системы, который зависит от времени, запишем в традиционной

форме Гейзенберга:

$$H(t) = -\omega \sum_{f=1}^N I_f^z - \frac{1}{2} \sum_{f,g=1}^N \left(\frac{1}{2} U_{f,g}^{+-}(t) (I_f^+ I_g^- + I_f^- I_g^+) + U_{f,g}^{zz}(t) I_f^z I_g^z \right),$$

где I_f^α , $\alpha = x, y, z$, $I_f^\pm = I_f^x \pm i I_f^y$ – компоненты оператора ядерного спина; $U_{f,g}^{\alpha\beta}(t)$ – компоненты зависящего от времени потенциала двухчастичного спин-спинового взаимодействия; ω – зеемановская частота ядерных спинов в магнитном поле B , $\omega = \gamma B$, направленного вдоль оси z . Под действием конкретных физических факторов потенциал взаимодействия может изменяться как по величине, так и по знаку в течение характерного времени τ_1 . Естественно, что в рассматриваемой системе существует другой масштаб времени – характерное время τ_2 переворота намагниченности спина частицы вследствие взаимодействия с ближайшим соседним спином (совпадающее со временем флип-флоп-перехода). Если в системе реализуется ситуация $\tau_1 \ll \tau_2$, то спин-спиновое взаимодействие частиц будет определяться не их мгновенным расположением, а усредненным распределением частиц. Наличие в системе малого адиабатического параметра $\varepsilon = \tau_1/\tau_2 \ll 1$ позволяет определить усредненный спиновый гамильтониан, управляющий поведением спинов на интервале времени Δt , подчиняющемся условию $\tau_1 \ll \Delta t \ll \tau_2$. Усредняя точный гамильтониан H по времени Δt в нулевом порядке по параметру ε , получим средний (эффективный) гамильтониан

$$\begin{aligned} \bar{H} &= -\omega \sum_{f=1}^N I_f^z - \frac{1}{2} \sum_{f,g=1}^N \left(\frac{1}{2} \overline{U_{f,g}^{+-}} (I_f^+ I_g^- + I_f^- I_g^+) + \overline{U_{f,g}^{zz}} I_f^z I_g^z \right), \\ \overline{U_{f,g}^{\alpha\beta}} &= \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} U_{f,g}^{\alpha\beta}(r_f(t'), r_g(t')) dt', \end{aligned}$$

с точностью $O(\varepsilon^1)$. Следующий решающий шаг состоит в замене интегрирования по времени на интегрирование по пространственным координатам в ограниченном объеме конфигурационного пространства. Эквивалентность временного и пространственного усреднений опирается на эргодическую гипотезу

$$\frac{\delta t (dr^N, dp^N)}{t} = Q^{-1} e^{-E/T} dr^N dp^N, \quad (1)$$

где введенная система обозначений предполагает, что рассматриваемая точка, лежащая в фазовом пространстве $r^N - p^N$, при движении во временном интервале t , $\tau_1 \ll t \ll \tau_2$, тратит только определенную часть, а именно $Q^{-1} e^{-E/T} dr^N dp^N$, полного времени t в объеме $dr^N dp^N$. Здесь E – полная энергия.

Введем в рассмотрение равновесную парную функцию распределения для частиц 1 и 2:

$$D_2(r_1, r_2) = \frac{\int_V d^3 r_3 \dots \int_V d^3 r_N e^{-U(r^N)/T}}{\int_V d^3 r_1 \dots \int_V d^3 r_N e^{-U(r^N)/T}},$$

где $U(r^N)$ – межчастичные электростатические взаимодействия. Принимая во внимание условие эргодичности (1), найдем, что поведение спиновых степеней свободы

на временном масштабе Δt определяется статическим эффективным гамильтонианом

$$\begin{aligned}\bar{H} &= -\omega \sum_f I_f^z - \frac{A_{\parallel}}{2} \sum_{f,g} I_f^z I_g^z - \frac{A_{\perp}}{4} \sum_{f,g} (I_f^+ I_g^- + I_g^- I_f^+) = \\ &= -\omega I^z - \frac{1}{2} (A_{\parallel} - A_{\perp}) (I^z)^2 - \frac{A_{\perp}}{2} I^2 + \frac{N}{8} (A_{\parallel} + 2A_{\perp}),\end{aligned}\quad (2)$$

где пространственно-независимые константы парных взаимодействий $A_{\parallel}$ и $A_{\perp}$ для любой пары спинов f и g определяются выражениями

$$\begin{aligned}A_{\parallel} &= \int_V \int_V U_{f,g}^{zz}(r_f, r_g) D_2(r_f, r_g) d^3 r_f d^3 r_g, \\ A_{\perp} &= \int_V \int_V U_{f,g}^{+-}(r_f, r_g) D_2(r_f, r_g) d^3 r_f d^3 r_g,\end{aligned}\quad (3)$$

где $I^z = \sum_{f=1}^N I_f^z$, $I^{\pm} = \sum_{f=1}^N I_f^{\pm}$ – компоненты полного спина $\vec{I}$, I^2 – квадрат величины полного спина, который определяется выражением

$$I^2 = \frac{I^+ I^- + I^- I^+}{2} + (I^z)^2.$$

В качестве примера спиновой многочастичной системы, в которой реализуется описанный выше механизм усреднения спин-спиновых взаимодействий, рассмотрим систему спин-несущих молекул газа в нанополости [9], [10].

Действительно, пусть рассматривается нанополость, заполненная газом с N спин-несущими молекулами (спин равен $1/2$) во внешнем магнитном поле $B \parallel Z$, где Z – одна из координатных осей (см. рис. 1). Зависящий от времени точный дипольный гамильтониан данной системы может быть записан в виде [10]

$$H(t) = \omega \sum_{n=1}^N I_{nz} + \sum_{1 \leq i \leq j}^N h_{i,j}(t), \quad h_{i,j}(t) = \gamma^2 \hbar P_2(\cos \theta_{ij}(t)) r_{ij}^{-3} (\vec{I}_i \vec{I}_j - 3I_i^z I_j^z), \quad (4)$$

где θ_{ij} – полярный угол между вектором $\vec{r}_{ij}$ и внешним магнитным полем B . В рассматриваемой системе действительно существуют два сильно различающихся масштаба времени: характерное время пролета спин-несущей молекулы газа между двумя последовательными соударениями со стенкой нанополости $\tau_1 \approx 10^{-11}$ с и характерное время переворота намагниченности спина выделенного ядра из-за его дипольного взаимодействия с ближайшим соседним спином $\tau_2 \approx 10^{-4}$ с, $\tau_2 \gg \tau_1$. Это неравенство означает, что в течение времени τ_2 выделенное ядро успевает пролететь между стенками нанополости $\tau_2/\tau_1 = 10^7$ раз (существует малый адиабатический параметр $\varepsilon = 10^{-7} \ll 1$), и, следовательно, диполь-дипольное взаимодействие выделенного ядра с соседним ядром определяется не мгновенным расположением, а усредненным распределением ядер по всему объему нанополости. Проводя усреднение точного гамильтониана (4) по алгоритму, описанному выше, приходим к эффективному гамильтониану

$$\bar{H} = \omega I_z + \frac{D}{2} ((\zeta + 1) I_z^2 - I^2),$$

Рис. 1. Нанополость, заполненная спин-несущими молекулами, совершающими быстрое тепловое движение во внешнем магнитном поле.

в котором константа дипольной связи любой пары спинов находится по формуле (3) и равна [10]

$$D = \gamma^2 \hbar P_2 (\cos \alpha) \frac{f}{V}.$$

Здесь угол α определяет ориентацию главной оси эллипсоидальной полости по отношению к внешнему полю B (см. рис. 1), V – объем полости, f – формфактор, который является монотонной функцией отношения главных осей эллипсоидальной полости a/b со следующими предельными значениями [10]: $f = 1/3$ (полый цилиндр, $a/b \gg 1$), $f = 0$ (полый шар, $a/b = 1$), $f = -2/3$ (полый диск, $a/b \ll 1$). Таким образом, диполь-дипольные взаимодействия ядерных спинов в спин-несущих молекулах газа в несферических нанопорах также усредняются за счет быстрой молекулярной диффузии, но не полностью (пространственный конфайнмент). Остаточные (усредненные) диполь-дипольные взаимодействия описываются одной и той же константой для всех пар ядерных спинов. В результате появляется возможность нахождения точных решений в задачах о переносе поляризации в спиновой системе в нанопоре [10], [11] и о форме линии ЯМР [12].

Модель, определяемая гамильтонианом (2), получила название модели РССВ [6]. Переход к гамильтониану (2) значительно упрощает анализ термодинамических [7] и магнитных [8] свойств конечных спиновых систем. Основным достоинством этой модели является возможность получения точного решения для динамики многоспиновой системы при любом N [6], [10], [11] и строгого аналитического описания формы линии ЯМР как для высоких [12], так и для низких температур, что будет показано ниже.

3. ФОРМА ЛИНИИ ЯМР ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Форма линии ЯМР определяется как фурье-преобразование ССИ, который при конечных температурах имеет вид нормированной корреляционной функции [13], [14]:

$$G(t) = \frac{\langle I^+(t)I^- \rangle}{\langle I^+I^- \rangle},$$

где $\langle \dots \rangle = \text{Sp}(\dots e^{-\beta \bar{H}}) / \text{Sp}(e^{-\beta \bar{H}})$ означает термодинамическое усреднение по равновесному статистическому ансамблю, $\beta = 1/T$, T – температура, а временная зависимость оператора $I^+(t) = e^{it\bar{H}}I^+e^{-it\bar{H}}$ в представлении Гейзенберга легко определяется из уравнения движения

$$\frac{dI^+(t)}{dt} = i[\bar{H}, I^+] = -i(\omega + (A_{\parallel} - A_{\perp})(I^z - 1/2))I^+$$

и имеет вид

$$I^+(t) = e^{-i(\omega + (A_{\parallel} - A_{\perp})(I^z - 1/2))t}I^+(0).$$

Чтобы рассчитать ССИ $G(t)$, представим его в виде $G(t) = R(t)/R(0)$, где $R(t) = \text{Sp}(I^+(t)I^-e^{-\beta \bar{H}})$. Поскольку собственные значения гамильтониана (2) известны:

$$E_{ms} = -\omega m - \frac{A_{\perp}}{2}\delta m^2 - \frac{A_{\perp}}{2}s(s+1) + \frac{NA_{\perp}}{8}(3+\delta),$$

где $s = s_{\min}, \dots, N/2$ ($s_{\min} = 1/2$ для нечетного и $s_{\min} = 0$ для четного количества частиц N в системе), $m = -s, \dots, s$, $\delta = A_{\parallel}/A_{\perp} - 1$ – параметр анизотропии ($\delta < 0$ – анизотропия “легкая плоскость”, $\delta > 0$ – анизотропия “легкая ось”), то функция $R(t)$ выражается в виде

$$R(t) = \sum_{s=s_{\min}}^{N/2} g(N, s) e^{\beta A_{\perp} s(s+1)/2} \sum_{m=-s}^s (s+m)(s-m+1) e^{\text{sgn}(\delta) 2i\tau(1/2-m) + \beta A_{\perp} \delta m^2/2}. \quad (5)$$

Здесь фактор

$$g(N, s) = \frac{2s+1}{N+1} \binom{N+1}{N/2-s}$$

определяет число способов группировки N спинов $1/2$ в полный спин s , $\tau = t|\delta|A_{\perp}/2$, $A_{\perp} > 0$.

Точный расчет суммы (5) затруднен из-за наличия слагаемых, квадратичных по s и m в показателях экспонент. Эту трудность в какой-то степени можно обойти, если воспользоваться тождеством

$$e^{\mp k^2/a} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{a}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2/4 - i\epsilon kx} dx, \quad a > 0, \quad \epsilon = \begin{cases} 1 \\ i \end{cases}. \quad (6)$$

Применяя тождество (6) и выбирая верхний знак для анизотропии “легкая плоскость” ($\delta < 0$) и нижний для анизотропии “легкая ось” ($\delta > 0$), из выражения (5) получим

$$R(t) = \sqrt{\frac{T}{2\pi A_{\perp}|\delta|}} e^{\mp i\tau} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Tx^2/(2A_{\perp}|\delta|)} dx \sum_{s=s_{\min}}^{N/2} g(N, s) e^{\beta A_{\perp} s(s+1)/2} \times \\ \times \sum_{m=-s}^s (s+m)(s-m+1) e^{-imz}, \quad (7)$$

где $z = \varepsilon x \mp 2\tau$. После такой “линеаризации” показателя экспоненты можно произвести суммирование по m :

$$\sum_{m=-s}^s (s+m)(s-m+1) e^{-imz} = \frac{1}{2} e^{-iz/2} \frac{(s+1) \sin(sz) - s \sin((s+1)z)}{\sin^3(z/2)}.$$

В результате выражение (7) примет вид

$$R(t) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{T}{2\pi A_{\perp}|\delta|}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Tx^2/(2A_{\perp}|\delta|) - i\varepsilon x/2} dx \times \\ \times \sum_{s=s_{\min}}^{N/2} g(N, s) \left(\frac{(s+1) \sin(sz) - s \sin((s+1)z)}{\sin^3(z/2)} \right) e^{A_{\perp} s(s+1)/(2T)}. \quad (8)$$

Для облегчения суммирования по s положим в показателе экспоненты суммируемого выражения $s \simeq N/2$, предполагая, что рассматриваются низкие температуры. Тогда суммирование в формуле (8) проводится точно, и мы получаем следующее выражение для $R(t)$:

$$R(t) = N 2^{N-1} \sqrt{\frac{T}{2\pi A_{\perp}|\delta|}} e^{A_{\perp} N(N+2)/(8T)} W(\tau), \quad (9) \\ W(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Tx^2/(2A_{\perp}|\delta|) - i\varepsilon x/2} \left(\cos \frac{z}{2} \right)^{N-1} dx,$$

где использовалось тождество

$$\sum_{s=0}^n g(2n, s) \left(\frac{(s+1) \sin(sz) - s \sin((s+1)z)}{\sin^3(z/2)} \right) = n 2^{2n+1} \cos^{2n-1} \left(\frac{z}{2} \right).$$

Осуществим асимптотическую оценку интеграла (9) при $N \gg 1$, воспользовавшись методом Лапласа [15]. Представим интеграл $W(\tau)$ (9) в виде

$$W(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{N\Phi(x, \tau)} dx, \quad \Phi(x, \tau) = \ln \cos \left(\frac{\varepsilon x \mp 2\tau}{2} \right) - \frac{Tx^2}{8T_0} - \frac{i\varepsilon x}{2N},$$

где $T_0 = NA_{\perp}|\delta|/4$. Отметим, что температура T_0 определяет положение аномально-го пика теплоемкости при анизотропии “легкая ось” [7], а также величину спиновой щели $\Delta = 2T_0$.

Поскольку нас интересует только амплитуда ССИ $|G(t)|$, то проведем лишь оценку

$$|W(\tau)| \leq \int_{-\infty}^{\infty} e^{N \operatorname{Re} \Phi(x, \tau)} dx, \quad (10)$$

где

$$\operatorname{Re} \Phi(x, \tau) \equiv S(x, \tau) = \begin{cases} \ln \cos\left(\frac{x}{2} - \tau\right) - \frac{T}{8T_0} x^2, & \delta < 0, \\ \frac{1}{2} \ln\left(\operatorname{sh}^2\left(\frac{x}{2}\right) + \cos^2 \tau\right) - \frac{T}{8T_0} x^2 + \frac{x}{2N}, & \delta > 0. \end{cases}$$

В соответствии с методом Лапласа находим уравнение для стационарной точки x^* :

$$S'_x(x, \tau) = 0 \Rightarrow \begin{cases} \operatorname{tg}\left(\frac{x^*}{2} - \tau\right) = -\frac{T}{2T_0} x^*, & \delta < 0, \\ \frac{\operatorname{sh} x^*}{\operatorname{sh}^2(x^*/2) + \cos^2 \tau} \cong \frac{T}{T_0} x^*, & \delta > 0. \end{cases} \quad (11)$$

Приближенное решение уравнений (11) имеет вид

$$x^*(\tau) = \frac{2\tau}{1 + T/T_0} \quad (12)$$

при $\delta < 0$ и

$$x^*(\tau) = \begin{cases} 0, & T > T_0(1 + \tau^2), \\ \pm \sqrt{\frac{12(1 + \tau^2 - T/T_0)}{1 + 4\tau^2}}, & T \leq T_0(1 + \tau^2), \end{cases} \quad (13)$$

при $\delta > 0$. Решение (13) напоминает решение для спонтанной намагниченности в среднестатистической теории ферромагнетика. Это совпадение не случайно, поскольку решение рассматриваемой здесь модели в термодинамическом пределе ($N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $N/V = \text{const}$) совпадает с результатами теории молекулярного поля Вейсса [16], [17].

Согласно методу Лапласа [15] асимптотическая оценка интеграла (10) при $N \gg 1$ имеет вид

$$|W(\tau)| \approx \sqrt{\frac{-2\pi}{N S''_{xx}(x^*(\tau), \tau)}} e^{N S(x^*(\tau), \tau)} \left(1 + O\left(\frac{1}{N}\right)\right),$$

следовательно, оценка ССИ примет вид

$$|G(t)| \approx \frac{e^{N(S(x^*(\tau), \tau) - S(x^*(0), 0))}}{\sqrt{S''_{xx}(x^*(\tau), \tau)/S''_{xx}(x^*(0), 0)}}.$$

В случае анизотропии типа “легкая плоскость” ($\delta < 0$) для $\tau \ll 1$ имеем

$$\begin{aligned} S(x^*(\tau), \tau) - S(x^*(0), 0) &\approx -\frac{\tau^2}{2(1 + T_0/T)}, \\ \frac{S''_{xx}(x^*(\tau), \tau)}{S''_{xx}(x^*(0), 0)} &\approx 1 + \frac{T_0}{T} \frac{\tau^2}{(1 + T_0/T)^3}, \\ |G(t)| &\approx \left(1 + \frac{T_0}{T} \frac{\tau^2}{(1 + T_0/T)^3}\right)^{-1/2} e^{-(N/2)\tau^2/(1 + T_0/T)}. \end{aligned} \quad (14)$$

В случае анизотропии типа “легкая ось” ($\delta > 0$) при $\tau \ll 1$ получим

$$S(x^*(\tau), \tau) - S(x^*(0), 0) \approx \begin{cases} -\frac{\tau^2}{2}, & T > T_0(1 + \tau^2), \\ -\frac{1}{2}\psi(\kappa)\tau^2, & T \leq T_0(1 + \tau^2), \end{cases}$$

$$\frac{S''_{xx}(x^*(\tau), \tau)}{S''_{xx}(x^*(0), 0)} \approx \begin{cases} 1 - \frac{\tau^2}{T/T_0 - 1}, & T > T_0(1 + \tau^2), \\ 1 + \varphi(\kappa)\tau^2, & T \leq T_0(1 + \tau^2), \end{cases}$$

где

$$\psi(\kappa) = 1 - \text{th}^2(\sqrt{3}\kappa) + \frac{1 - 4\kappa^2}{\kappa} [3\kappa(1 - \kappa^2) - \sqrt{3} \text{th}(\sqrt{3}\kappa)] \approx 1 - 3\kappa^2,$$

$$\varphi(\kappa) = \frac{1 - \text{th}^2(\sqrt{3}\kappa)}{\kappa} \frac{2\kappa(2 - \text{ch}(2\sqrt{3}\kappa)) - \sqrt{3}(1 - 4\kappa^2) \text{sh}(2\sqrt{3}\kappa)}{1 + \kappa^2 - (1 - \kappa^2) \text{ch}(2\sqrt{3}\kappa)} \approx \frac{1}{\kappa^2} - 3 - \frac{3}{10}\kappa^2,$$

$\kappa = \sqrt{1 - T/T_0}$. Здесь мы приводим также приближенные выражения для функций $\psi(\kappa)$, $\varphi(\kappa)$ вблизи температуры T_0 . Амплитуда ССИ в рассматриваемом случае анизотропии примет вид

$$|G(t)| \approx \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{1 - \tau^2/(T/T_0 - 1)}} e^{-N\tau^2/2}, & T > T_0(1 + \tau^2), \\ \frac{1}{\sqrt{1 + \varphi(\kappa)\tau^2}} e^{-N\psi(\kappa)\tau^2/2}, & T \leq T_0(1 + \tau^2). \end{cases} \quad (15)$$

Из формулы (15) можно видеть, что при $T \rightarrow T_0 - 0$ происходит замедление ССИ:

$$|G(t)| \approx \frac{1}{\sqrt{1 + \tau^2/\kappa^2}} e^{-N\tau^2/2} \leq \frac{1}{\sqrt{1 + \tau^2/\kappa^2}}.$$

Это очевидно связано с возникновением в рассматриваемой спиновой системе комплексов с долгоживущими поляризациями. На рис. 2 приведен график зависимости ССИ от времени и температуры при $\delta > 0$, из которого отчетливо видно, как происходит переход при $T = T_0$ от быстрого гауссова спада $G(t)$ к более медленному степенному ($\sim 1/t$).

Линия ЯМР

$$J(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} |G(t)| e^{j\omega t} dt$$

при $\delta < 0$ имеет гауссову форму:

$$J(\omega) \approx \frac{1}{\nu\sqrt{\pi\alpha}} e^{-\omega^2/(\nu^2\alpha)},$$

где $\alpha = 1$ при $T \gg T_0$ и $\alpha = T/T_0$ при $T \ll T_0$, $\nu = \sqrt{N/2}|\delta|A_{\perp}$. В случае $\delta > 0$ при $T \gg T_0$ также имеем гауссову форму линии: $J(\omega) \approx e^{-\omega^2/\nu^2}/\nu\sqrt{\pi}$. Интересная ситуация возникает в области $T \leq T_0$, где вблизи “критической” температуры T_0

Рис. 2. Зависимость ССИ от времени и температуры в случае анизотропии “легкая ось” ($\delta > 0$).

линия ЯМР принимает вид

$$\begin{aligned}
 J(\omega) &\approx \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{\cos \omega t}{1 + \delta^2 A_\perp^2 t^2 / (4\kappa^2)} dt = \frac{2\kappa}{n|\delta|A_\perp} K_0\left(\frac{2\kappa\omega}{|\delta|A_\perp}\right) = \\
 &= \begin{cases} \frac{2\kappa}{|\delta|A_\perp} \left(\ln\left(\frac{|\delta|A_\perp}{2\kappa\omega}\right) + O(\omega) \right), & \omega \rightarrow 0, \\ \frac{\sqrt{\kappa}}{\sqrt{\pi}|\delta|A_\perp} \frac{1}{\sqrt{\omega}} e^{-2\kappa\omega/(|\delta|A_\perp)}, & \omega \rightarrow \infty. \end{cases} \quad (16)
 \end{aligned}$$

Таким образом, вблизи температуры T_0 линия ЯМР содержит логарифмическую сингулярность при $\omega \rightarrow 0$ и экспоненциальный спад на концах. Этот функциональный вид линии отличается от традиционных гауссовых или лоренцевых кривых в теории неоднородного уширения [18]. На рис. 3, где показана зависимость формы линии спиновой системы от частоты и температуры при $\delta > 0$, отчетливо видно появление сингулярности при $T = T_0$.

Важными характеристиками формы линии являются ее моменты [19]. В частности, момент второго порядка $M_2 = -G''_{tt}(0)$ характеризует ширину линии, а отношение $M_4/M_2^2 = G^{(4)}_{t^4}(0)/(G''_{tt}(0))^2$ (M_4 – момент четвертого порядка) характеризует близость линии к традиционным гауссовой или лоренцевой формам. Для рассматриваемой модели при анизотропии “легкая плоскость” ($\delta < 0$) второй момент равен

$$M_2 = -G''_{tt}(0) = k^2 \left(\frac{N}{1 + T_0/T} + \frac{T_0/T}{(1 + T_0/T)^2} \right) \approx \begin{cases} k^2 N, & T \gg T_0, \\ \frac{T}{T_0} k^2 N, & T \ll T_0, \end{cases}$$

где $k = |\delta|A_\perp/2$, а значение отношения M_4/M_2^2 близко к 3:

$$\frac{M_4}{M_2^2} = \frac{G^{(4)}_{t^4}(0)}{(G''_{tt}(0))^2} = 3 + \frac{6}{(1 + T(1 + T_0/T)^2 N/T_0)^2} \approx 3,$$

Рис. 3. Зависимость формы линии ЯМР от частоты и температуры при анизотропии “легкая ось”, $k = A_{\perp}\delta/2$.

что указывает на гауссов тип линии [19]. В случае анизотропии “легкая ось” ($\delta > 0$) в области температур $T \leq T_0$ второй момент M_2 и отношение M_4/M_2^2 соответственно равны

$$M_2 = -G''_{tt}(0) = k^2(\varphi(k) + N\psi(k)) \approx k^2\left(\frac{1}{k^2} + N\right),$$

$$\frac{M_4}{M_2^2} = \frac{G^{(4)}_{tt}(0)}{(G''_{tt}(0))^2} = 3 + 6\left(\frac{\varphi(k)}{\varphi(k) + N\psi(k)}\right)^2 \approx 9 - 12Nk^2.$$

Из этих формул видно, что переход в область температур $T \leq T_0$ приводит к уширению линии, которая имеет форму, отличную от гауссовой ($M_4/M_2^2 \approx 3$) или лоренцевой ($M_4/M_2^2 \gg 1$). Результаты вычислений второго и четвертого моментов резонансной линии подтверждают выводы о форме линии, сделанные выше.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение приведем основные выводы.

1. Если в системе ядерных спинов, заключенных в потенциальную яму (наноконтейнер) имеется малый адиабатический параметр, который определяется тем, что несущие спины молекулы находятся в быстром движении, а их суммарный спин в свою очередь определяет медленную спиновую релаксацию индивидуальных спинов ядер под влиянием слабых спин-спиновых взаимодействий, то спин-спиновые взаимодействия усредняются, но не полностью. Остаточные (усредненные) спин-спиновые взаимодействия описываются двумя константами взаимодействия для всех пар спинов. В результате появляется возможность строгого аналитического описания формы линии ЯМР спиновой системы в наноконтейнере.

2. Найденные выражения для ССИ и формы линии ЯМР для низких температур позволяют произвести сопоставление теоретических расчетов с экспериментальными данными с целью проверки предсказанных специфических термодинамических свойств рассматриваемой спиновой системы, в том числе наличие упорядоченных спиновых конфигураций и температурный интервал их проявления.

3. Специфическое термодинамическое поведение системы ядерных спинов в наноконтейнере при низких температурах, а именно образование топологических возбуждений (солитонов) и как следствие аномальное поведение теплоемкости, приводит к появлению логарифмической сингулярности в поведении линии ЯМР. Вычисленные параметры ССИ и формы линии позволяют количественно оценить температурный интервал влияния солитонов, а также величину спиновой щели в спектре магнитных возбуждений.

Отметим также, что возможность аналитического расчета спектров ЯМР рассмотренной спиновой системы позволяет получать информацию о средних размерах, форме и вариациях объема наноконтейнеров.

Список литературы

- [1] А. Абрагам, *Ядерный магнетизм*, ИЛ, М., 1969.
- [2] Ч. Сликтер, *Основы теории магнитного резонанса*, Пер. с англ., Изд. 2-е, Мир, М., 1981.
- [3] А. Г. Лундин, Э. И. Федин, *ЯМР-спектроскопия*, Наука, М., 1986.
- [4] В. Г. Показаньев, Г. В. Скроцкий, Л. И. Якуб, *УФН*, **116**:7 (1975), 485–515.
- [5] В. М. Дубовик, И. В. Лунегов, М. А. Марценюк, *ЭЧАЯ*, **26**:1 (1995), 72–145.
- [6] А. Р. Кессель, Р. Р. Нигматуллин, А. А. Хамзин, Н. А. Яковлева, *ТМФ*, **145**:3 (2005), 411–419.
- [7] А. А. Хамзин, Р. Р. Нигматуллин, *ТМФ*, **165**:1 (2010), 160–176.
- [8] А. А. Хамзин, Р. Р. Нигматуллин, *ЖЭТФ*, **138**:6 (2010), 1163–1174.
- [9] J. Baugh, A. Kleinhammes, D. Han, Q. Wang, Y. Wu, *Science*, **294**:5546 (2001), 1505–1508.
- [10] Е. В. Fel'dman, M. G. Rudavets, *ЖЭТФ*, **125**:2 (2004), 233–246.
- [11] М. Г. Рудавец, Э. Б. Фельдман, *Письма в ЖЭТФ*, **75**:12 (2002), 760–762.
- [12] Е. В. Fel'dman, M. G. Rudavets, *Chem. Phys. Lett.*, **396**:4–6 (2004), 458–464, arXiv: quant-ph/0409076.
- [13] А. Абрагам, М. Гольдман, *Ядерный магнетизм: порядок и беспорядок*, Мир, М., 1984.
- [14] М. Гольдман, *Спиновая температура и ЯМР в твердых телах*, Мир, М., 1972.
- [15] М. В. Федорюк, *Асимптотика: Интегралы и ряды*, Наука, М., 1987.
- [16] C. Scharf, *Phys. Lett. A*, **38**:2 (1972), 123–124.
- [17] Б. В. Мощинский, В. К. Федянин, *ТМФ*, **31**:1 (1977), 101–106.
- [18] R. Kubo, “A Stochastic Theory of Line Shape”, *Stochastic Processes in Chemical Physics*, Adv. Chem. Phys., **15**, ed. K. E. Shuler, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 1969, 101.
- [19] С. А. Альшуллер, Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*, Наука, М., 1972.

Поступила в редакцию 3.09.2010