ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2011, том 75, № 4, с. 611–616

УДК 539.2, 537.635, 537.638.2

ДИНАМИКА СИСТЕМЫ ЯДЕРНЫХ СПИНОВ С РАВНЫМИ КОНСТАНТАМИ СПИН-СПИНОВЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

© 2011 г. А. А. Хамзин[1,2], А. С. Ситдиков[1], А. С. Никитин[1]
E-mail: airat.khamzin@rambler.ru

Рассматривается динамика взаимодействующей системы ядерных спинов, находящихся в наноконтейнере. Сформулирована точно решаемая модель для описания динамики рассматриваемой системы. Найдены выражения для спада свободной индукции и формы линии ЯМР, справедливые для низких температур. Обсуждается возможность сопоставления теоретических расчетов с данными эксперимента для контроля нанополостей в материалах и исследования упорядоченных спиновых структур.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие резко усилился интерес к изучению материалов с порами нанометрового масштаба, что вызвано двумя обстоятельствами. Во-первых, синтез материалов с порами размером несколько нанометров является частью нанотехнологических проектов наряду с синтезом наночастиц. Лабораторные исследования, направленные на получение однородных пор, обусловлены зависимостью свойств пористого материала от размеров, формы и распределения пор по размерам [1]. Например, материалы с упорядоченными порами в виде нанотрубок (цеолиты, клевриты, алюмосиликаты и т.д.) с постоянным сечением отверстия трубки служат молекулярными ситами для разделения смеси молекул газов по их размерам. Цеолитовые микроконтейнеры используются в качестве оболочки молекул красителя для лазеров на красителях, в качестве емкостей газов, электролитов, контейнеров носителей токсичных молекул контрастного вещества для магниторезонансной томографии и т.д. Во всех случаях наноконтейнеры влияют на функционирование всей системы контейнер + начинка. Во-вторых, достижения в области нанотехнологий привели к появлению спиновой физики наноструктур и, в частности, ЯМР-спектроскопии газов в нанополостях. Высокая разрешающая способность спектров ЯМР и, как будет показано ниже, возможность точного аналитического описания формы линии ЯМР газов с молекулами, несущими ядерные спины в нанополостях, позволяют из экспериментальных данных получать информацию о структуре и динамике исследуемых наноконтейнеров, а также о возможном упорядочении ядерных спинов в них [2].

1. ФОРМУЛИРОВКА МОДЕЛИ

Рассмотрим систему из N взаимодействующих частиц, несущих ядерный спин ½, заключенных в некоторый конечный объем V (наноконтейнер). Гамильтониан рассматриваемой системы, который зависит от времени, запишем в традиционной форме Гейзенберга

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

где I_f^α $(\alpha = x, y, z)$, $I_f^\pm = I_f^x \pm iI_f^y$ – компоненты оператора ядерного спина, $U_{f,g}^{\alpha\beta}(t)$ – компоненты зависящего от времени потенциала двухчастичного спин-спинового взаимодействия (ССВ); ω – зеемановская частота ядерных спинов в магнитном поле B $(\omega = \gamma B)$, направленном вдоль оси z. Под действием конкретных физических факторов потенциал взаимодействия изменяется как по величине, так и по знаку в течение характерного времени τ_1. Естественно, что в рассматриваемой системе существует другой масштаб времени – характерное время переворота намагниченности спина частицы вследствие взаимодействия с ближайшим соседним спином (совпадающего со временем флип-флоп-переходов), τ_2. Если в системе реализуется ситуация $\tau_1 \ll \tau_2$, то ССВ частиц системы будет определяться не их мгновенным расположением, а усредненным распределением ча-

[1] Казанский государственный энергетический университет.
[2] Казанский (Приволжский) федеральный университет.

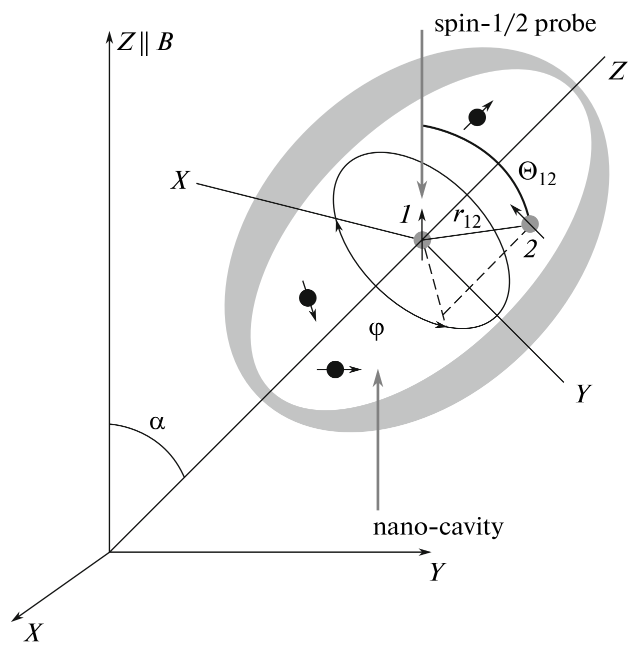

Рис. 1. Нанополость, заполненная спин-несущими молекулами, совершающими быстрое тепловое движение во внешнем магнитном поле.

стиц. 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

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

с точностью $O(\varepsilon)$. 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

$$\delta t(dr^N, dp^N)/t = Q^{-1}\exp\left(-E/T\right)dr^N dp^N, \quad (3)$$

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 часть $Q^{-1}\exp\left(-E/T\right)dr^N dp^N$ полного времени t в объеме $dr^N dp^N$, E – полная энергия, T – температура в энергетических единицах, Q – статистический интеграл. Введем в рассмотрение равновесную парную функцию распределения для частиц 1 и 2

$$D_2(r_1, r_2) = \frac{\int_V d^3r_3 \ldots \int_V d^3r_N \exp(-U(r^N)/T)}{\int_V d^3r_1 \ldots \int_V d^3r_N \exp(-U(r^N)/T)}, \quad (4)$$

где $U(r^N)$ обозначает межчастичные электростатические взаимодействия. Принимая во внимание условие эргодичности (3), найдем, что поведение спиновых степеней свободы на временном масштабе Δt определяется статическим эффективным гамильтонианом

$$\overline{H} = -\omega\sum_f I_f^z - \frac{A_\parallel}{2}\sum_{f,g} I_f^zI_g^z - \frac{A_\perp}{4}\sum_{f,g}\left(I_f^+I_g^- + I_g^-I_f^+\right) = \\ = -\omega I^z - \frac{1}{2}\left(A_\parallel - A_\perp\right)\left(I^z\right)^2 - \frac{A_\perp}{2}I^2 + \frac{N}{8}(A_\parallel + 2A_\perp), \quad (5)$$

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

$$A_\parallel = \int_V\int_V U_{f,g}^{zz}(r_f, r_g)D_2(r_f, r_g)d^3r_f d^3r_g, \\ A_\perp = \int_V\int_V U_{f,g}^{+-}(r_f, r_g)D_2(r_f, r_g)d^3r_f d^3r_g, \quad (6)$$

$I^z = \sum_{f=1}^N I_f^z$, $I^\pm = \sum_{f=1}^N I_f^\pm$ – компоненты полного спина $\vec{I}$, I^2 – квадрат величины полного спина, который определяется выражением: $I^2 = \left(I^+I^- + I^-I^+\right)/2 + (I^z)^2$.

В качестве примера спиновой многочастичной системы, в которой реализуется описанный выше механизм усреднения спин-спиновых взаимодействий, рассмотрим систему спин-несущих молекул газа в нанополости [3, 4]. Действительно, пусть рассматривается нанополость, заполненная газом с N спин-несущими молекулами (спин равен ½) 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 [4]

$$H(t) = \omega\sum_{n=1}^N I_{nz} + \sum_{1\le i\le j}^N h_{i,j}(t), \\ h_{i,j}(t) = \gamma^2\hbar P_2(\cos\theta_{ij}(t))r_{ij}^{-3}\left(\vec{I}_i\vec{I}_j - 3I_i^zI_j^z\right), \quad (7)$$

где θ_{ij} – полярный угол между вектором $\vec{r}_{ij}$ и внешним магнитным полем B, $P_2(x)$ – полином Лежандра. 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 (ДДВ) выделенного ядра с соседним ядром определяется не мгновенным расположением, а усредненным распределением ядер по всему объему нанополости. Проводя усреднение точного гамильтониана (7) по алгоритму, описанному выше, приходим к эффективному гамильтониану [4]

$$\begin{gathered}\bar{H} = \omega I_z + D\left((\zeta+1)I_z^2 - I^2\right)/2,\\ D = \gamma^2 2\pi\hbar P_2(\cos\alpha)F/V,\end{gathered} \tag{8}$$

где угол α обозначает 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 [4], ζ – произвольный параметр. Таким образом, ДДВ ядерных спинов в спин-несущих молекулах газа в несферических нанопорах также усредняются (за счет быстрой молекулярной диффузии), но не полностью (пространственный конфайнмент). Остаточные (усредненные) ДДВ описываются одной и той же константой для всех пар ядерных спинов. В результате появляется возможность находить точные решения в задачах о переносе поляризации в спиновой системе в нанопоре [4, 5] и форме линии ЯМР [6].

Модель, определяемая гамильтонианом (5), получила название модели равных спин-спиновых взаимодействий (РССВ) [7]. Переход к гамильтониану (5) значительно упрощает анализ термодинамических [8] и магнитных [9] свойств конечных спиновых систем. Основное достоинство этой модели – возможность получения точного решения для динамики многоспиновой системы при любом N [4, 5, 7] и точного аналитического описания формы линии ЯМР [6].

2. ТОЧНЫЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ ДИНАМИКИ МОДЕЛИ

Перейдем в представление Гейзенберга и запишем уравнения движения для компонент оператора спина

$$\begin{gathered}\frac{dI_f^{\pm}}{dt} = i\left[\bar{H}, I_f^{\pm}\right] =\\ = \mp i\left(\omega + A_{\|}I^z - (A_{\|} + A_{\perp})/2\right)I_f^{\pm} \pm iA_{\perp}I^{\pm}I_f^z,\\ \frac{dI_f^z}{dt} = i\left[\bar{H}, I_f^z\right] =\\ = i(A_{\perp}/2)\left(I^-I_f^+ - I^+I_f^-\right) + iA_{\perp}I_f^z.\end{gathered} \tag{9}$$

Просуммировав уравнения (9) по узлу f, найдем уравнения движения для компонент полного спина

$$\begin{gathered}\frac{dI^{\pm}}{dt} = \mp i\left(\omega + (A_{\|} - A_{\perp})(I^z \mp 1/2)\right)I^{\pm},\\ \frac{dI^z}{dt} = 0.\end{gathered} \tag{10}$$

Уравнения (10) легко интегрируются, и мы получаем следующие временные зависимости компонент оператора полного спина

$$\begin{gathered}I^{\pm}(t) = \exp\left(\mp i\left(\omega + (A_{\|} - A_{\perp})(I^z \mp 1/2)\right)t\right)I^{\pm},\\ I^z(t) = I^z.\end{gathered} \tag{11}$$

Интересно также найти временные зависимости операторов $I_f^{\pm,z}(t)$. Для этого необходимо решить дифференциальные уравнения (9), что является нетривиальной задачей [9]. Производя последовательные дифференцирования уравнений (9) по времени, нетрудно показать, что система (9) преобразуется к трем независимым и интегрируемым уравнениям:

$$\begin{gathered}\frac{d^3I_f^z}{dt^3} - iA_{\perp}\frac{d^2I_f^z}{dt^2} + A_{\perp}{}^2I^2\frac{dI_f^z}{dt} = 0,\\ \frac{d^3I_f^{\pm}}{dt^3} \pm i(3\theta_{\pm} - A_{\perp})\frac{d^2I_f^{\pm}}{dt^2} + \left(A_{\perp}^2I^2 - \theta_{\pm}(3\theta_{\pm} - 2A_{\perp})\right)\times\\ \times\frac{dI_f^{\pm}}{dt} \pm i\theta_{\pm}\left(A_{\perp}^2I^2 - \theta_{\pm}(\theta_{\pm} - A_{\perp})\right)I_f^{\pm} = 0,\end{gathered} \tag{12}$$

где $\theta_{\pm} = \omega + (A_{\|} - A_{\perp})(I^z \mp 1/2)$. Примечательно то, что коэффициенты полученных уравнений являются интегралами движения, поэтому интегрирование уравнений приводит к искомым решениям:

$$\begin{gathered}I_f^z(t) = \Phi_1(I^2,t)K_z + \Phi_2(I^2,t)L_z + I_f^z,\\ I_f^+(t) = \exp(-i\theta_+t)\left\{\Phi_1(I^2,t)K_+ + \Phi_2(I^2,t)L_+ + I_f^+\right\},\\ \Phi_1(I^2,t) =\\ = \frac{\exp(iA_{\perp}t/2)(i\sin(A_{\perp}\Omega t) - 2\Omega\cos(A_{\perp}\Omega t)) + 2\Omega}{2I^2\Omega},\\ \Phi_2(I^2,t) = \frac{i\exp(iA_{\perp}t/2)\sin(A_{\perp}\Omega t)}{\Omega},\end{gathered} \tag{13}$$

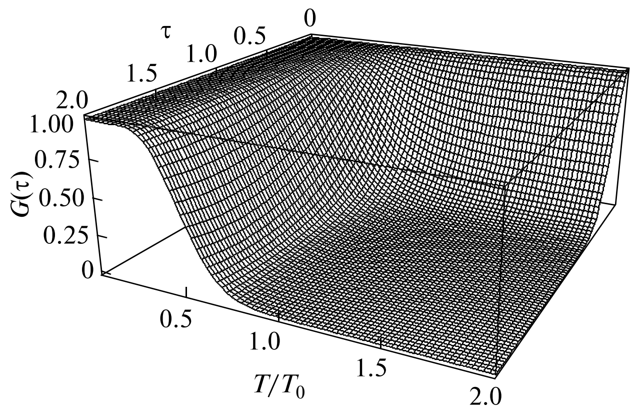

Рис. 2. Зависимость спада свободной индукции от времени и температуры в случае легкоосной анизотропии ($\delta > 0$).

$$\begin{gathered} K_z = I^z\left(I^+I_f^- + I^-I_f^+\right)/2 - (I^2 - (I^z)^2)I_f^z, \\ L_z = I_f^z + \left(I^-I_f^+ - I^+I_f^-\right)/2, \\ K_+ = I^+\left(I^+I_f^- + I^-I_f^+\right)/2 + (I^z - 1)I^+I_f^z - I^2I_f^+, \\ L_+ = I^+I_f^z - (I^z - 1)I_f^+, \Omega = \sqrt{1/4 + I^2}. \end{gathered} \tag{14}$$

3. СПАД СВОБОДНОЙ ИНДУКЦИИ И ФОРМА ЛИНИИ ЯМР

Форма линии ЯМР определяется как фурье-преобразование спада свободной индукции (ССИ), который при конечных температурах определяется как нормированная корреляционная функция вида [10, 11]: $G(t) = \left\langle I^+(t)I^-\right\rangle / \left\langle I^+I^-\right\rangle$, где $\langle\ldots\rangle = \mathrm{Sp}\left(\ldots\exp[-\beta\overline{H}]\right)/\mathrm{Sp}\left(\exp[-\beta\overline{H}]\right)$ означает термодинамическое усреднение по равновесному статистическому ансамблю, $\beta = 1/T$, а временная зависимость оператора $I^+(t)$ определяется (11). Для расчета ССИ $G(t)$ представим его в виде $G(t) = R(t)/R(0)$, где $R(t) = \mathrm{Sp}\left(I^+(t)I^-\exp[-\beta\overline{H}]\right)$. Поскольку собственные значения гамильтониана (5) известны

$$\begin{gathered} E_{ms} = -\omega m - A_\perp\delta m^2/2 - \\ - A_\perp s(s+1)/2 + NA_\perp(3+\delta)/8, \end{gathered} \tag{15}$$

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

$$R(t) = \sum_{s=s_{min}}^{N/2} g(N,s)\exp\left(\frac{1}{2}\beta A_\perp s(s+1)\right)\sum_{m=-s}^{s}(s+m)(s-m+1)\exp\left(\mathrm{sgn}(\delta)2i\tau\left(\frac{1}{2}-m\right)+\frac{1}{2}\beta A_\perp\delta m^2\right), \tag{16}$$

где фактор $g(N,s) = \dfrac{2s+1}{N+1}\dbinom{N+1}{N/2-s}$ определяет число способов группировки N спинов ½ в полный спин s, $\tau = t|\delta|A_\perp/2$, $A_\perp > 0$. Анализ суммы (16) при низких температурах приводит к следующему выражению для $R(t)$:

$$\begin{gathered} R(t) = N2^{N-1}\sqrt{\frac{T}{2\pi A_\perp|\delta|}}\exp\left(\frac{A_\perp N(N+2)}{8T}\right)\tilde{R}(\tau), \\ \tilde{R}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{Tx^2}{2A_\perp|\delta|} - i\varepsilon\frac{x}{2}\right)\left(\cos\frac{z}{2}\right)^{N-1}dx, \end{gathered} \tag{17}$$

где $z = \varepsilon x \mp 2\tau$, $\varepsilon = \begin{Bmatrix}1\\ i\end{Bmatrix}$ (верхний знак выбирается при $\delta < 0$, а нижний – при $\delta > 0$). Осуществляя асимптотическую оценку интеграла $\tilde{R}(\tau)$ в (17) при $N \gg 1$ по методу Лапласа [12], для случая анизотропии "легкая плоскость" ($\delta < 0$) при $\tau \ll 1$ получим

$$\begin{gathered} G(t) \approx \frac{1}{\sqrt{1+\tau^2(T_0/T)/(1+T_0/T)^3}}\times \\ \times\exp\left(-\frac{N}{2}\frac{\tau^2}{1+T_0/T}\right), \end{gathered} \tag{18}$$

где $T_0 = NA_\perp|\delta|/4$. В случае же анизотропии типа "легкая ось" ($\delta > 0$) при $\tau \ll 1$ получим

$$G(t) \approx \begin{cases} \dfrac{1}{\sqrt{1-\tau^2/(T/T_0-1)}}\exp\left(-\dfrac{N}{2}\tau^2\right), & T > T_0(1+\tau^2), \\ \dfrac{1}{\sqrt{1+\tau^2/\kappa^2}}\exp\left(-\dfrac{N}{2}(1-3\kappa^2)\tau^2\right), & T \le T_0(1+\tau^2), \end{cases} \tag{19}$$

где $\kappa = \sqrt{1-T/T_0}$. Из формулы (19) можно видеть, что при $T \to T_0 - 0$ происходит замедление ССИ

$$G(t) \approx \frac{1}{\sqrt{1+\tau^2/\kappa^2}}\exp\left(-N\tau^2/2\right) \le \frac{1}{\sqrt{1+\tau^2/\kappa^2}}, \tag{20}$$

что, очевидно, связано с возникновением в рассматриваемой спиновой системе комплексов с долгоживущими поляризациями [8]. На рис. 2 приведен график зависимости ССИ от времени и температуры при $\delta > 0$, из которого отчетливо видно, как осуществляется переход при $T = T_0$ от быстрого гауссовского спада $G(t)$ к более медленному степенному ($\sim 1/t$).

Форма линии ЯМР $J(\omega) = (2\pi)^{-1}\int_{-\infty}^{\infty} G(t)e^{i\omega t}dt$ при $\delta < 0$ имеет гауссову форму $J(\omega) \approx \left(\nu\sqrt{\pi\alpha}\right)^{-1} \times \exp\left(-\omega^2/(\nu^2\alpha)\right)$, 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 $J(\omega) \approx \left(\nu\sqrt{\pi}\right)^{-1}\exp\left(-\omega^2/\nu^2\right)$. Интересная ситуация возникает, когда попадаем в область температур $T \le T_0$, где форма линии вблизи температуры T_0 принимает вид

$$J(\omega) \approx \frac{1}{\pi}\int_0^{\infty}\frac{\cos\omega t}{\sqrt{1 + \frac{\delta^2 A_\perp{}^2 t^2}{4\kappa^2}}}dt = \frac{2\kappa}{\pi|\delta| A_\perp}K_0\left(\frac{2\kappa\omega}{|\delta| A_\perp}\right) = \\ = \begin{cases} \frac{2\kappa}{|\delta| A_\perp}\left(\ln\left(\frac{|\delta| A_\perp}{2\kappa\omega}\right) + O(\omega)\right), & \omega \to 0, \\ \frac{\sqrt{\kappa}}{\sqrt{\pi|\delta| A_\perp}}\frac{1}{\sqrt{\omega}}e^{-\frac{2\kappa\omega}{|\delta| A_\perp}}, & \omega \to \infty. \end{cases} \quad (21)$$

Таким образом, вблизи температуры T_0 форма линии ЯМР содержит логарифмическую сингулярность при $\omega \to 0$ и экспоненциальный спад на концах. Этот функциональный вид формы линии отличается от традиционных гауссовских или лоренцевских кривых в теории неоднородного уширения [13]. На рис. 3 показана зависимость формы линии спиновой системы от частоты и температуры при $\delta > 0$, которая отчетливо демонстрирует появление сингулярности при $T = T_0$.

Обсудим ситуацию, когда имеется статический ансамбль независимых наноконтейнеров с распределением (из-за разброса форм и размеров статических систем) констант спин-спиновой связи $A_\perp$ по гауссовскому закону:

$$W(A_\perp) = \left(2\pi\left\langle(\delta A_\perp)^2\right\rangle\right)^{-1/2}\exp\left(-\frac{(A_\perp - \langle A\rangle)^2}{2\left\langle(\delta A_\perp)^2\right\rangle}\right). \quad (22)$$

Тогда полный ССИ определится выражением: $\overline{G}(t) = \int W(A_\perp)G(A_\perp,t)dA_\perp$. При высоких температурах ($T \gg T_0$) ССИ $G(A_\perp,t)$ приближенно можно представить в виде $G(A_\perp,t) = \exp\left(-\left(N\delta^2 A_\perp{}^2/8\right)t^2\right)$, поэтому усредненный ССИ принимает вид

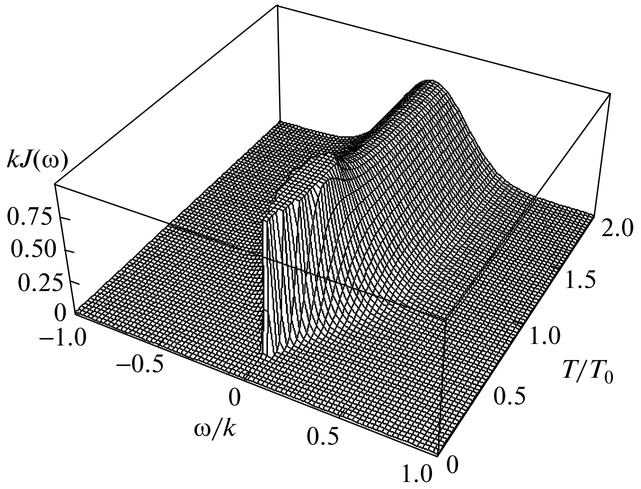

Рис. 3. Зависимость формы линии ЯМР от частоты и температуры при легкоосной анизотропии, $k = A_\perp\delta/2$.

$$\overline{G}(t) = \frac{1}{\sqrt{1 + N\delta^2\left\langle(\delta A_\perp)^2\right\rangle t^2/4}} \times \\ \times \exp\left(-\frac{1}{8}\frac{N\delta^2\langle A_\perp\rangle^2 t^2}{1 + N\delta^2\left\langle(\delta A_\perp)^2\right\rangle t^2/4}\right). \quad (23)$$

В ситуации, когда $N\delta^2\left\langle(\delta A_\perp)^2\right\rangle t^2/4 \gg 1$ осредненный ССИ (23) имеет более слабый спад, аналогичный тому, что мы имели ниже температуры T_0 при легкоосной анизотропии

$$\overline{G}(t) \approx \frac{1}{\sqrt{1 + \alpha\nu^2 t^2/2}}\exp(-1/(2\alpha)), \quad (24)$$

где $\alpha = \left\langle(\delta A_\perp)^2\right\rangle \Big/ \langle A_\perp\rangle^2$, $\nu = \sqrt{N/2}|\delta|\langle A_\perp\rangle$. Форма линии в данной ситуации имеет следующее выражение:

$$J(\omega) = \frac{e^{-\frac{1}{2\alpha}}}{\pi}\int_0^{\infty}\frac{\cos\omega t dt}{\sqrt{1 + \alpha\nu^2 t^2/2}} = \frac{e^{-\frac{1}{2\alpha}}}{\pi\nu\sqrt{\alpha}}K_0\left(\frac{\omega}{\nu\sqrt{\alpha}}\right) = \\ = \begin{cases} \frac{e^{-1/2\alpha}}{\pi\nu\sqrt{\alpha}}\left(\ln\left(\frac{\nu\sqrt{\alpha}}{\omega}\right) + O(\omega)\right), & \omega \to 0, \\ \frac{e^{-1/2\alpha}}{\sqrt{2\pi\nu\sqrt{\alpha}}}\frac{1}{\sqrt{\omega}}e^{-\frac{\omega}{\nu\sqrt{\alpha}}}, & \omega \to \infty. \end{cases} \quad (25)$$

Таким образом, при учете флуктуаций объема наносистемы форма линии при высоких температурах также содержит логарифмическую сингулярность при $\omega \to 0$ и экспоненциальный спад на хвостах. Качественный смысл медленного ($\sim 1/t$) спада полного ССИ (24) на больших временах объясняется долгоживущими поляризациями в конечной системе ядерных спинов, в которых ССВ, осредненное по масштабу времени Δt, отсутствует, $A_\perp \approx 0$, и, следовательно, в них ССИ

$G(A_\perp, t) \approx 1$. Системы с константой $A_\perp \approx 0$ определенно ориентированы по отношению к внешнему магнитному полю, так называемые "магические" системы. Для приведенного примера газа спин-несущих молекул в нанополости по формуле (8) получим, что полости с $D \approx 0$ ориентированы к внешнему полю B под магическим углом $\theta_0 = \arccos\left(1/\sqrt{3}\right) \approx 55°$. "Магические" системы с константой связи $A_\perp \approx 0$ составляют всего $W(A_\perp = 0) = \left(2\pi\left\langle(\delta A_\perp)^2\right\rangle\right)^{-1/2} \exp(-1/2\alpha)$ часть полного числа наноконтейнеров, т.е. являются флуктуационными по отношению к наиболее вероятной части полостей, $W\left(A_\perp = \langle A_\perp\rangle\right) = \left(2\pi\left\langle(\delta A_\perp)^2\right\rangle\right)^{-1/2}$. Именно флуктуационные полости с долгоживущими поляризациями и определяют замедление $\approx 1/t$ полного ССИ по сравнению с более быстрым гауссовским спадом ССИ. Поскольку логарифмическая сингулярность формируется только "магическими" полостями с определенной ориентацией, такое сингулярное поведение формы линии служит рецептом для нахождения карты угловых распределений различных эллипсоидальных полостей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение перечислим основные выводы.

1) Если в системе ядерных спинов, заключенных в потенциальную яму (нанополость) имеется малый адиабатический параметр, который определяется тем, что молекулы несущие спины 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 возможно описание рассматриваемой системы моделью (5), которая допускает точное аналитическое решение.

2) Возможность построения точной аналитической теории формы линии ЯМР системы ядерных спинов в нанополостях позволяет проводить сопоставление теоретического расчета с данными эксперимента, что может служить методом контроля нанополостей в материале.

3) Приведенные в настоящей работе результаты для формы линии ЯМР при низких температурах позволяют по данным ЯМР судить о возможных типах упорядочения ядерных спинов в наноконтейнерах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Devis M.E.* // Nature. 2002. V. 417. P. 813.
2. *Показаньев В.Г., Скроцкий Г.В., Якуб Л.И.* // УФН. 1975. Т. 116. С. 485.
3. *Baugh J., Kleinhammes A., Han D. et al.* // Science. 2001. V. 294. P. 1505.
4. *Fel'dman E.B., Rudavets M.G.* // JETP. 2004. V. 98. P. 207.
5. *Fel'dman E.B., Rudavets M.G.* // JETP. Lett. 2002. V. 75. P. 635.
6. *Fel'dman E.B., Rudavets M.G.* // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 396. P. 458.
7. *Кессель А.Р., Нигматуллин Р.Р., Хамзин А.А., Яковлева Н.А.* // ТМФ. 2005. Т. 145. С. 414.
8. *Хамзин А.А., Нигматуллин Р.Р.* // ТМФ. 2010. Т. 165. С. 160.
9. *Хамзин А.А., Нигматуллин Р.Р.* // ЖЭТФ. 2010. Т. 138. С. 1163.
10. *Абрагам А., Гольдман М.* Ядерный магнетизм: порядок и беспорядок: в 2 томах. М.: Мир, 1984.
11. *Гольдман М.* Спиновая температура и ЯМР в твердых телах. М.: Мир, 1972.
12. *Федорюк М.В.* Асимптотика: Интегралы и ряды. М.: Наука, 1987.
13. *Kubo R.* // Adv. Chem. Phys. 1969. V. 15. P. 101.