



Российская Академия Наук

Отделение физических наук

К.М. Салихов, А.Е. Мамбетов, М.М. Бакиров

**Спиновый обмен
в разбавленных растворах
парамагнитных частиц**

Москва 2017

УДК 544.03
ББК 24.5
С16

ISBN 978–5–906906–37–3

© Российская академия наук, 2017
© К.М. Салихов, А.Е. Мамбетов,
М.М. Бакиров, 2017

Спиновый обмен в разбавленных растворах парамагнитных частиц

К.М. Салихов, А.Е. Мамбетов, М.М. Бакиров

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского
Казанского научного центра РАН
Казань, 420029, ул. Сибирский тракт, д. 10/7

Аннотация. Представлено современное состояние теории спинового обмена в разбавленных растворах парамагнитных частиц. Приведены кинетические уравнения для одночастичных спиновых матриц плотности с учетом гейзенберговского обменного взаимодействия при бимолекулярных столкновениях частиц. Кратко суммированы результаты расчетов эффективного радиуса спинового обмена для ряда модельных ситуаций. Описаны характерные проявления спинового обмена в форме спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Особое внимание уделено формированию коллективных мод эволюции квантовой спиновой когерентности в разбавленных парамагнетиках благодаря спиновому обмену.

1. Введение

Бимолекулярные столкновения в разбавленных растворах определяют скорость многих физических, химических и биологических процессов. В качестве актуального примера можно отметить столкновения молекул-субстратов с активными каталитическими центрами энзимов в биологических системах.

Изменение состояния электронных спинов двух парамагнитных частиц, вызванное гейзенберговским обменным взаимодействием между ними в ходе случайных столкновений, принято кратко называть спиновым обменом [1,2]. Изучение спинового обмена вызывает большой интерес со многих точек зрения. Элементарный акт этого бимолекулярного процесса удастся довольно детально описать теоретически. Методы спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) позволяют экспериментально исследовать скорость спинового обмена, ее зави-

симось от концентрации парамагнитных частиц, вязкости системы, температуры, заряда частиц и т.д. Поэтому спиновый обмен используется в качестве модельного процесса для изучения бимолекулярных столкновений в сложных системах, как то: растворы полимерных молекул, жидкие включения в пористых средах и др. Спиновый обмен позволяет исследовать столкновения двух удаленных вдоль полимерной цепи мономерных единиц. Предположим, что к полимерной молекуле в двух заданных местах, разделенных достаточно большим числом мономерных единиц (десятков мономеров), присоединены спиновые метки. В ходе случайных конформационных переходов молекулы-метки могут сближаться («сталкиваться») настолько, что волновые функции неспаренных электронов меток будут перекрываться, при этом между ними возникнет обменное взаимодействие и может произойти спиновый обмен. В итоге, анализируя проявления спинового обмена в спектрах ЭПР, можно получить уникальную информацию о конформационных переходах полимерных молекул.

Частоту бимолекулярных столкновений в конденсированной фазе впервые рассчитал Смолуховский [3]. Он рассмотрел столкновения молекул типов А и В в разбавленных растворах, предположив, что случайное движение молекул можно описать моделью непрерывной диффузии и что молекулы можно представить как твердые шары. При этих предположениях он получил хорошо известное выражение для частоты парных столкновений выделенной молекулы типа А с молекулами типа В

$$Z_{AO} = 4\pi(r_A + r_B)(D_A + D_B)C_B = 4\pi r_0 D_{AB} C_B \quad (1)$$

В этом уравнении r_A и r_B – радиусы изображающих молекулы шаров, а D_A и D_B коэффициенты диффузии молекул А и В соответственно. $D_{AB} = D_A + D_B$ является коэффициентом взаимной диффузии А и В молекул, а расстояние наибольшего сближения шаров $r_0 = r_A + r_B$ назовем радиусом столкновения, а.

В конденсированной среде одна и та же пара молекул может сталкиваться многократно, как это было показано экспериментально в работе [5]. Происходят повторные столкновения одной и той же пары молекул. Имея в виду повторные столкновения одной и той же пары частиц, в конденсированной среде можно говорить о бимолекулярных встречах, которые включают первое и все повторные столкновения выделенной пары молекул. Статистика этих повторных столкновений довольно подробно обсуждена в

книгах [6,7]. В теории магнитных и спиновых эффектов в химических реакциях такие повторные столкновения пар молекул играют важнейшую роль [6,7]. Поэтому всегда следует различать первые и повторные столкновения заданной пары молекул. Формула Смолуховского (1) дает частоту первых столкновений.

Для заряженных молекул (шаров) аналог формулы (1) был получен Дебаем [7]. Дебай показал, что частота первых парных столкновений дается формулой вида (1), но в которой в качестве радиуса столкновения выступает не сумма радиусов изображающих шаров, а некоторый эффективный радиус. В результате частота первых парных столкновений и эффективный радиус столкновения заряженных частиц имеют вид

$$\begin{aligned} Z_{A0} &= 4 \pi r_{\text{eff}} D_{AB} C_B, \\ r_{\text{eff}} &= f_D r_0, \end{aligned} \quad (2)$$

причем для разноименно заряженных молекул $f_D > 1$, а для одноименно заряженных молекул $f_D < 1$.

Бимолекулярные процессы удобно характеризовать величиной, которая не зависит от концентрации молекул и называется константой скорости соответствующего процесса

$$K = 4 \pi r_{\text{eff}} D_{AB}. \quad (3)$$

В случае спинового обмена константа скорости в общем виде может быть представлена в виде

$$K_{\text{ex}} = 4 \pi r_{\text{ex}} D_{AB}. \quad (4)$$

Эффективный радиус r_{ex} зависит от взаимодействия между молекулами. Но этот эффективный радиус также аккумулирует в себе эффект повторных столкновений. Повторные столкновения влияют на общее время, в течение которого данная пара спинов находится в области обменного взаимодействия при их встрече. Поэтому эффективный радиус спинового обмена зависит не только от параметров обменного взаимодействия, но и от кинематики взаимного движения взаимодействующих частиц, например, от коэффициента их взаимной диффузии.

В этой статье мы кратко обрисовываем современное состояние теории спинового обмена. Сначала мы приведем кинетические

уравнения для спиновой матрицы плотности частиц с учетом бимолекулярного процесса спинового обмена и результаты расчетов эффективного радиуса спинового обмена. Особое внимание уделяется анализу зависимости эффективного радиуса спинового обмена от параметров гейзенберговского обменного взаимодействия и коэффициента взаимной диффузии частиц.

Еще один важный аспект теории спинового обмена – это теоретическое описание проявления спинового обмена в ЭПР спектроскопии. На рисунке 1 представлены рассчитанные спектры ЭПР одной и той же модельной системы. Они отличаются только скоростью спинового обмена.

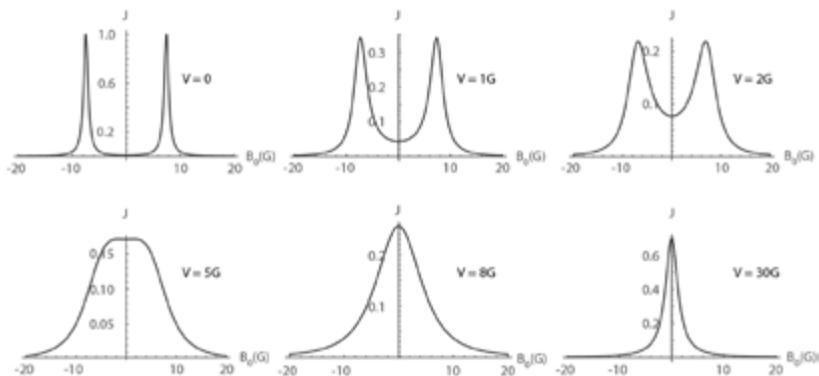


Рис. 1. Иллюстрация изменения формы спектра ЭПР с ростом скорости спинового обмена между спинами.

Левый верхний рисунок дает спектр системы спинов с двумя ЭПР частотами, линии спектра разнесены на 15 Гс, спиновый обмен считаем выключенным. С повышением скорости спинового обмена линии спектра уширяются (см. спектры в верхнем ряду в центре и справа). При дальнейшем повышении скорости спинового обмена две линии сливаются в одну широкую линию (см. спектры в нижнем ряду слева и в центре). И потом наступает явление обменного сужения спектра (см. спектр в нижнем правом углу). Видно, что спиновый обмен может очень сильно влиять на форму спектра ЭПР. Согласно уравнениям (1, 2) скорость спинового обмена можно варьировать путем изменения температуры (коэффициента диффузии молекул) и/или концентрации парамаг-

нитных частиц. Характерные трансформации спектра ЭПР-уширение отдельных компонент спектра, затем слияние всех компонент в одну широкую линию и в дальнейшем сужение спектра могут служить критерием того, что в системе происходит перенос когерентности между спинами с разными резонансными частотами. Качественно трансформации спектра ЭПР при изменении скорости спинового обмена интерпретируются с помощью двух соображений. Одно из соображений-принцип неопределенности. Спиновый обмен изменяет состояние спина. Значит сокращается время жизни спина в заданном состоянии, а это по соотношению неопределенности приводит «к размытию» спиновых уровней энергии и к уширению линий в спектре. Такие рассуждения используются для объяснения уширения линий спектра в области сравнительно медленного спинового обмена (см. спектры в верхнем ряду на рис. 1). Другое соображение связано с хорошо известным эффектом усреднения взаимодействия быстрым случайным молекулярным движением. Предполагается, что нечто такое имеет место в условиях обменного сужения спектра ЭПР. Однако ситуация намного сложнее и интереснее. В этой статье мы изложим последовательный подход к интерпретации спектроскопических проявлений спинового обмена.

2. Теория спинового обмена

2.1. Приближение внезапного включения обменного взаимодействия

Обычно теория спинового обмена строится на базе теории Смолуховского [3] и Дебая [4] для частоты бимолекулярных столкновений в растворах. Предполагается, что парамагнитные частицы можно представить шарами и что при встрече двух частиц происходит только одно столкновение, повторные столкновения не учитываются. И чтобы совсем упростить задачу, считается, что обменное взаимодействие включается внезапно только при столкновении.

В такой модели константа скорости спинового обмена дается ур. (4), в котором эффективный радиус спинового обмена, например, для нейтральных частиц равен

$$r_{\text{ex}} = p_{\text{ex}} r_0. \quad (5)$$

Здесь p_{ex} – вероятность спинового обмена при одной встрече пары молекул в растворе. В рамках такой модели эффективный радиус r_{ex} спинового обмена между нейтральными частицами должен быть всегда меньше радиуса r_0 столкновения шаров, так как вероятность не может быть больше единицы, $p_{\text{ex}} \leq 1$. Для столкновения двух парамагнитных частиц со спинами $S=1/2$ вероятность спинового обмена в этой модели была рассчитана в ряде работ [8-10]

$$p_{\text{ex}} = (1/2) J_0^2 t_c^2 / (1 + J_0^2 t_c^2). \quad (6)$$

Здесь J_0 величина обменного интеграла на радиусе столкновения в единицах рад/с, а t_c – среднее время пребывания сталкивающихся частиц на радиусе столкновения. Согласно ур. (6) в рамках модели внезапных столкновений $p_{\text{ex}} \leq 1/2$. Это означает, что в рамках модели внезапного включения обменного взаимодействия на радиусе столкновения r_0 константа скорости спинового обмена всегда должна была бы быть не больше половины константы скорости бимолекулярных столкновений, рассчитанных по формулам (1) для нейтральных молекул или (2) для заряженных молекул.

В работах [11,12,13] в рамках приближения внезапного включения обменного интеграла были рассчитаны константы скорости спинового обмена в растворах двух типов парамагнитных частиц, причем спин одних частиц $S_1=1/2$, а спин других считался произвольным (равным S_2). Примером таких систем являются растворы, содержащие свободные радикалы (спин $S_1=1/2$) и комплексы парамагнитных ионов переходных металлов (спины $S_2 \geq 1/2$). Было показано, что константы скорости спинового обмена для разных частиц отличаются. Эффективность спинового обмена для радикала ($S_1=1/2$) с ионами S_2 ($p_{\text{ex}}(S_1)$) и спинового обмена для ионов с радикалами ($p_{\text{ex}}(S_2)$) равны [11, 12]

$$p_{\text{ex}}(S_1) = (2/3) S_2(S_2+1) J_0^2 t_c^2 / (1 + (S_1+S_2)^2 J_0^2 t_c^2), \quad (7)$$

и

$$p_{\text{ex}}(S_2) = (2/3) S_1(S_1+1) J_0^2 t_c^2 / (1 + (S_1+S_2)^2 J_0^2 t_c^2). \quad (8)$$

Например, для растворов радикалов и двухвалентных ионов марганца Mn(II) со спином $S_2=5/2$ отношение этих эффективностей равно $p_{\text{ex}}(S_1)/p_{\text{ex}}(S_2) = S_2(S_2+1)/(S_1(S_1+1)) = 35/3$. Это вполне согласуется с результатами ЭПР экспериментов [11]. Подчер-

кнем, что ур. (7, 8) применимы только тогда, когда времена парамагнитной релаксации спинов, T_1 и T_2 , намного длиннее времени столкновения t_c . Это условие выполняется, например, для органических радикалов, комплексов двухвалентного марганца, трехвалентного хрома, двухвалентного ванадия, трехвалентного железа, двухвалентной меди.

Ионы переходных металлов могут иметь короткие времена парамагнитной релаксации, короче времени столкновения t_c . Например, комплексы Mn(III), Co(II), Ni(II) имеют времена T_1 , T_2 порядка пикосекунд, в то время как столкновения длятся порядка 0.1 наносекунд (см., напр., [13]). В такой ситуации эффект обменного взаимодействия с парамагнитным комплексом S_2 на спиновое состояние свободного радикала уменьшается, быстрые “перевороты” S_2 стремятся усреднить к нулю действие обменного взаимодействия $J_0 S_1 S_2$ на движение S_1 . Влияние быстрой спин-решеточной релаксации на эффективность спинового обмена для радикалов в растворах, содержащих свободные радикалы (спин $S_1=1/2$) и комплексы парамагнитных ионов переходных металлов, в приближении внезапного включения обменного взаимодействия было изучено в работе [13] (см. также [1, 2]). Для эффективности спинового обмена для радикала вместо ур. (7) получено уравнение (9) [1,2,13]

$$p_{\text{ex}}(S_1) = (1/3) S_2(S_2+1) J_0^2 (T_1+T_2) t_c \quad (9)$$

Сравнение ур. (7, 9) показывает, что быстрая парамагнитная релаксация уменьшает эффективность спинового обмена для радикала в $t_c/T_1 \gg 1$ раз. Это заключение согласуется с экспериментальными наблюдениями [13].

Константа скорости спинового обмена между триплетными экситонами в приближении внезапного включения обменного интеграла была рассчитана в [14] (см. также [1], стр. 96–103). Например, в предельном случае, когда обменное взаимодействие много больше энергии расщепления в нулевом магнитном поле, и время столкновения достаточно короткое, чтобы можно было пренебречь проявлением энергии расщепления в нулевом поле в момент столкновения, эффективность спинового обмена дается уравнением

$$p_{\text{ex}} = 2 J_0^2 t_c^2 / (1 + 9 J_0^2 t_c^2). \quad (10)$$

Интересным примером проявления спинового обмена является обменное тушение позитрония парамагнитными добавками [15]. В приближении внезапного включения обменного взаимодействия эффективность обменного тушения позитрония в результате спинового обмена с парамагнитной частицей со спином S была рассчитана в [16] (см. также [1]).

Обменный интеграл зависит от взаимной ориентации сталкивающихся парамагнитных частиц. Вращательная и поступательная диффузия частиц случайным образом изменяет взаимную ориентацию сталкивающихся частиц и тем самым изменяет их обменное взаимодействие. В рамках модели внезапного включения обменного взаимодействия влияние вращательной диффузии частиц на эффективность спинового обмена была теоретически исследована в [1, 2, 17].

Таким образом, в приближении внезапного включения обменного взаимодействия эффективный радиус спинового обмена был рассчитан для ряда модельных ситуаций. Полученные теоретические результаты позволили интерпретировать наблюдаемые на опыте влияние величины спина, скорости парамагнитной релаксации спинов, вязкости растворителя на эффективность спинового обмена. Однако приближение внезапного включения обменного взаимодействия не учитывает протяженного характера обменного взаимодействия. Спиновый обмен может произойти и на далеких подступах к столкновению молекул, когда расстояние r между сталкивающимися частицами гораздо больше радиуса их столкновения r_0 , $r > r_0$. Более того, данная пара может покидать область эффективного спинового обмена (область эффективного обменного взаимодействия) и повторно возвращаться в эту область.

Для создания последовательной теории бимолекулярного спинового обмена необходимо получить кинетические уравнения для одночастичных спиновых матриц плотности с учетом бимолекулярных столкновений и обменного взаимодействия.

2.2. Кинетические уравнения для одночастичных спиновых матриц плотности с учетом обменного взаимодействия при бимолекулярных столкновениях

Последовательным образом кинетические уравнения для одночастичной спиновой матрицы плотности с учетом бимолекулярных столкновений были впервые сформулированы в [17]. В

дальнейшем они получили развитие в работах [18–22]. Логику рассуждений при получении этих уравнений можно показать с помощью следующей сравнительно простой ситуации.

Рассмотрим разбавленный раствор двух типов парамагнитных частиц (спиновых зондов) А и В. Спин-гамильтониан такой системы с учетом только гейзенберговского обменного взаимодействия между молекулами А и В можно записать в виде

$$H=H_A+H_B+\sum V(|\mathbf{r}_{Ak}-\mathbf{r}_{Bn}|)=H_A+H_B+\sum V_{AB}(r_{kn}(t)). \quad (11)$$

Одночастичные спин-гамильтонианы содержат взаимодействие электронных спинов с внешним магнитным полем, сверхтонкое взаимодействие с магнитными ядрами. Для парамагнитных частиц со спином $S>1/2$ надо учитывать зависящие от электронного спина зонда взаимодействия (так называемая энергия расщепления спиновых уровней в нулевом магнитном поле).

В простейшем случае H_A и H_B связаны с зеемановской энергией взаимодействия магнитного спинового момента парамагнитных частиц с постоянным внешним магнитным полем

$$\begin{aligned} H_A &= \tilde{N} \omega_{0A} S_{AZ}, \\ H_B &= \tilde{N} \omega_{0B} S_{BZ}, \end{aligned} \quad (12)$$

где $\omega_{0A,B}$ – ларморовские частоты спинов А и В.

Мы предполагаем, что обменное взаимодействие между двумя спиновыми зондами A_k и B_n зависит только от расстояния r_{kn} между ними и имеет вид:

$$V_{AB}(r_{kn}(t)) = \tilde{N} J_0 \exp(-\kappa(r_{kn}(t)-r_0)) (S_A S_B). \quad (13)$$

Здесь J_0 величина обменного интеграла на расстоянии r_0 наименьшего сближения спиновых зондов, κ задает крутизну спада обменного интеграла, S_A и S_B спиновые операторы.

Радиус-векторы \mathbf{r}_{kn} , соединяющие спины $A(\mathbf{k})$ и $B(\mathbf{n})$, изменяются со временем в результате теплового движения молекул. В теории спинового обмена в растворах \mathbf{r}_{kn} рассматриваются как внешние параметры, которые случайным образом изменяются со временем благодаря диффузии молекул.

Полное описание спиновой системы N дается многочастичной спиновой матрицей плотности $\rho_N(t)$. Для описания эксперимен-

тов обычно достаточно одночастичных и двухчастичных матриц плотности, которые можно получить сверткой $\rho_N(t)$ по спиновым состояниям N-1 и N-2 частиц, соответственно [23]. Из статистической механики хорошо известно, что парциальные матрицы плотности для многочастичной системы удовлетворяют цепочке связанных уравнений, которая называется цепочкой Боголюбова–Борна–Грина–Ивона–Кирквуда. Цепочка уравнений ББГИК выражает эволюцию s-частичной матрицы плотности через (s+1)-частичную матрицу плотности.

Для системы со спин-гамильтонианом (11) одночастичная спиновая матрица плотности, например, для частицы А удовлетворяет уравнению движения

$$\begin{aligned} \partial\sigma_A(t)/\partial t = & -(i/V)[[H_A, \sigma_A(t)] - (1/V)T_{AB}] - \\ & \sum [(i/V)[V_{AB}(r_n(t)) \cdot \sigma_2(n, t)] d^3r_n. \end{aligned} \quad (14)$$

Здесь $s_2(n, t)$ двухчастичная матрица плотности пары, которая состоит из произвольно выбранной молекулы А и молекулы В с n-ым номером ($n=1, 2, \dots, N_B$, N_B общее число молекул В), причем расстояние между спинами в этой паре r_{kn} зависит только от номера спина В в системе координат, связанной с выбранной молекулой А. Поэтому в правой части ур. (14) расстояние r_n между спинами зависит только от номера спина В в паре. Суммирование в ур. (14) ведется по всем молекулам В, интегрирование ведется по всему объему V . T_{AB} означает свертку по спиновым переменным частиц А и В, кроме одной выделенной частицы А. В термодинамическом пределе, когда $V, N_B \rightarrow \infty$ при условии $N_B/V = \text{const}$ каждая молекула В дает в среднем одинаковый вклад в изменение состояния выбранной молекулы А, ур. (14) принимает вид

$$\partial\sigma_A(t)/\partial t = -(i/V)[[H_A, \sigma_A(t)] - C_B T_{AB}] - (i/V) \langle [V_{AB}(r(t)) \cdot \sigma_2(t)] \rangle d^3r. \quad (15)$$

В этом уравнении опущен номер молекулы В, $s_2(t)$ матрица плотности обезличенной пары частиц А и В, $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по всем возможным реализациям случайного процесса. Для спинов В уравнение для одночастичной спиновой матрицы s_B получается из ур. (15) заменой А на В и наоборот.

Аналогичным образом можно получить уравнение для парной матрицы плотности $s_2(n, t)$, которое «зацепляет» уже трех-частичную матрицу плотности [23]

$$\partial\sigma_2(1,t)/\partial t = (-i/\nabla) \langle [H_A + H_B + V_{AB}(r_1(t)), \sigma_2(1,t)] \rangle + F(\sigma_3(1,2,t)). \quad (16)$$

Последнее слагаемое в правой части содержит трех-частичную матрицу плотности $s_3(1,2,t)$, трех частиц А, В(1), В(2) (одна А частица и две В частицы с номерами 1 и 2), r_1 r_2 расстояния между частицами в парах А...В(1) и А...В(2), соответственно. Мы здесь не расписываем детально функционал F, так как он описывает трех-частичные столкновения. Число частиц В в области взаимодействия с частицей А можно оценить как произведение объема области обменного взаимодействия на концентрацию частиц В, $P = (4/3)\pi r_{EX}^3 C_B$. Мы рассматриваем разбавленные растворы, для которых должно выполняться условие $(4/3)\pi r_{EX}^3 C_B \ll 1$. При выполнении этого условия можно пренебречь вкладом трех-частичных столкновений. Поэтому мы обрываем цепочку ББГИК уравнений и для парной матрицы плотности принимаем уравнение

$$\partial\sigma_2(t)/\partial t = (-i/\nabla) \langle [H_A + H_B + V_{AB}(r(t)), \sigma_2(t)] \rangle. \quad (17)$$

Это уравнение зависит от случайного процесса $r(t)$. Надо решить это уравнение для каждой возможной реализации случайного процесса $r(t)$ и затем усреднить полученные результаты. Однако то обстоятельство, что по предположению $r(t)$ является внешним параметром, не зависящим от состояния спинов, позволяет эту задачу переформулировать так, что вместо стохастического уравнения (17) надо будет решать уравнения с независящими от времени коэффициентами [24]. Эта переформулировка задачи по существу основана на эргодической гипотезе о равнозначности усреднения по большому промежутку времени и по ансамблю. Поэтому ансамбль пар частиц А и В разбиваем на подансамбли пар с заданным расстоянием r между партнерами пары А и В. Для каждого подансамбля пар вводим парциальную двухчастичную спиновую матрицу плотности $s_2(r,t)$. Эта парная спиновая матрица плотности изменяется по двум причинам. С одной стороны, состояние пары спинов изменяется благодаря спиновой динамике под действием спин-гамильтониана $H_{AB}(r) \equiv H_A + H_B + V_{AB}(r)$ данного подансамбля пар с заданным расстоянием r между партнерами пары А...В. Вызванное спиновой динамикой изменение парной спиновой матрицы плотности равно

$$(\partial\sigma_2(r,t)/\partial t)_{\text{спин. динам.}} = (-i/\nabla) [H_{AB}(r), \sigma_2(r,t)]. \quad (18)$$

С другой стороны, благодаря диффузии молекул каждая пара может «перетекать» из одного подансамбля пар в другой. Вызванные диффузией молекул изменения $s_2(\mathbf{r},t)$ можно найти из уравнения непрерывности

$$(\partial\sigma_2(\mathbf{r},t)/\partial t)_{\text{диффузия}} + \text{div}_r(\mathbf{j}(\sigma_2(\mathbf{r},t)))=0. \quad (19)$$

Здесь $\mathbf{j}(s_2(\mathbf{r},t))$ поток пар в пространстве. Для модели непрерывной диффузии нейтральных молекул:

$$\mathbf{j}(s_2(\mathbf{r},t))=-D_{AB} \tilde{\mathbf{N}}_r s_2(\mathbf{r},t). \quad (20)$$

В растворах заряженных частиц А и В в электролитах поток индуцируется не только диффузией частиц, но и дрейфом частиц под действием электростатического взаимодействия [22].

Полное изменение парной парциальной спиновой матрицы плотности дается суммой двух указанных вкладов

$$\partial\sigma_2(\mathbf{r},t)/\partial t=(-i/\nabla)[H_{AB}(\mathbf{r},\sigma_2(\mathbf{r},t)]- \text{div}_r(\mathbf{j}(\sigma_2(\mathbf{r},t))). \quad (21)$$

Для модели непрерывной диффузии молекул это кинетическое уравнение принимает вид

$$\partial\sigma_2(\mathbf{r},t)/\partial t=(-i/\nabla)[H_{AB}(\mathbf{r},\sigma_2(\mathbf{r},t)]+D_{AB} \Delta(\sigma_2(\mathbf{r},t)). \quad (22)$$

Соответствующее уравнение для растворов заряженных парамагнитных частиц рассмотрено в [22]. Чтобы получить кинетическое уравнение для одночастичной спиновой матрицы плотности, в ур. (14) парную матрицу плотности надо выразить через одночастичные матрицы плотности. Кинетические уравнения описывают поведение системы на временах больше времени столкновения частиц. На временах $t > t_c$ решение ур. (17) для $s_2(\mathbf{r},t)$ ищем в виде

$$s_2(\mathbf{r},t) \gg G(\mathbf{r}) s_A(t) s_B(t). \quad (23)$$

В этом выражении $G(\mathbf{r})$ искомый линейный оператор. Подставляем ур. (23) в ур. (22). Левая часть ур. (22) принимает вид

$$Y=G(\mathbf{r},t) (\partial\sigma_A(t)/\partial t) \sigma_B(t)+G(\mathbf{r},t) \sigma_A(t) (\partial\sigma_B(t)/\partial t). \quad (24)$$

Если теперь подставить сюда выражения для $\partial\sigma_{A,B}/\partial t$ (см. ур. (15)), то появляются квадратичные слагаемые, содержащие $s_A(t)s_B(t)$, и кубичные слагаемые, содержащие $s_A(t)s_B(t)s_B(t)$ и $s_A(t)s_A(t)s_B(t)$. Кубичные слагаемые соответствуют тримолекулярным столкновения, которыми мы пренебрегаем для достаточно разбавленных растворов. Поэтому в выражении для Y (24) полагаем

$$\begin{aligned}\partial\sigma_A(t)/\partial t &\approx -(i/\nabla)[H_A, \sigma_A(t)] = -iQ_{0A}\sigma_A(t), \\ \partial\sigma_B(t)/\partial t &= -(i/\nabla)[H_B, \sigma_B(t)] = -iQ_{0B}\sigma_B(t).\end{aligned}\quad (25)$$

В результате получаем следующее уравнение для оператора $G(r)$

$$W(r)G(r) + [Q_0, G(r)] + D_{AB}DG(r) = 0. \quad (26)$$

Здесь введены супероператоры $W(r)$ и Q_0 :

$$\begin{aligned}W(r)_{IK,LM} &= -iJ(r)[(S_A S_B)_{MK} d_{LI} - (S_A S_B)_{IL} d_{KM}], \\ Q_0 &= Q_{0A} + Q_{0B}, \\ Q_{0IK,LM} &= -i[(\omega_{0A} S_{AZ} + \omega_{0B} S_{BZ})_{MK} d_{LI} - (\omega_{0A} S_{AZ} + \omega_{0B} S_{BZ})_{IL} d_{KM}].\end{aligned}\quad (27)$$

В уравнении (26) первое слагаемое описывает вклад спин-спинового взаимодействия, второе слагаемое связано с движением спинов во внешнем магнитном поле и третье слагаемое учитывает индуцируемые диффузией молекул переходы пар между подансамблями с различными значениями расстояниями между спинами в паре.

Сформулируем граничные условия для коррелятора $G(r)$. При разведении партнеров пары корреляция между их состояниями должна ослабевать [23]. Поэтому мы налагаем условие, что $G(r)$ с ростом r стремится к единичной матрице E

$$G(r) \rightarrow E \text{ при } r \rightarrow \infty \quad (28)$$

На радиусе предельного сближения частицы полностью отражаются, отсюда имеем второе граничное условие:

$$\nabla r G(r=r_0) = 0. \quad (29)$$

Вводим супероператор столкновений P , который описывает изменение парной матрицы плотности в области взаимодействия

и, согласно уравнениям (15,23), определяется выражением (см. также [16]):

$$P = \int W(r)G(r)d^3r. \quad (30)$$

Отметим, что в некоторых конкретных случаях, когда в ур.(26) можно пренебречь слагаемым $-i[Q_0, G(r)]$, супероператор столкновений, ур. (30), можно представить в другой форме [18,20]

$$P = D_{AB} \int \Delta G(r) d^3r. \quad (31)$$

Таким образом, для одночастичной спиновой матрицы плотности имеем кинетическое уравнение

$$\partial \sigma_A(t) / \partial t = -(i/\nabla) [H_{0A}, \sigma_A(t)] + C_B T_{IB} (P \sigma_A(t) \sigma_B(t)). \quad (32)$$

Аналогичное уравнение получается для $s_B(t)$

$$\partial \sigma_B(t) / \partial t = -(i/\nabla) [H_{0B}, \sigma_B(t)] + C_A T_{IA} (P \sigma_A(t) \sigma_B(t)). \quad (33)$$

Уравнения (32,33) являются спиновыми кинетическими уравнениями для парамагнитных частиц в разбавленных растворах с учетом бимолекулярного спинового обмена. Одновременно в ходе получения кинетических уравнений для одночастичных матриц плотности получены уравнения для расчета эффективного радиуса спинового обмена (ур. (26, 30)). Эти уравнения позволяют рассчитать эффективные радиусы спинового обмена с учетом протяженного характера обменного взаимодействия. Изложенный подход позволяет рассчитывать эффективные радиусы бимолекулярных процессов при произвольной кинематике прохождения области обменного взаимодействия сталкивающимися в растворе частицами. Аналогичными рассуждениями кинетические уравнения были получены для спинового обмена между заряженными парамагнитными частицами [22], для спин-зависимой триплет-триплетной аннигиляции экситонов [21], для спин-зависимой рекомбинации радикалов [25,26].

Полученные кинетические уравнения принципиально упрощаются, если рассматриваются системы в состоянии близком к равновесному состоянию. При малых отклонениях от термодинамического равновесия спиновые матрицы плотности частиц

можно представить как сумму равновесной матрицы плотности и малой добавки. Для рассматриваемой модели раствора двух типов парамагнитных частиц имеем

$$\begin{aligned} s_A(t) &= s_{Aeq} + Ds_A(t), \\ s_B(t) &= s_{Beq} + Ds_B(t). \end{aligned} \quad (34)$$

Предположим, что слагаемые $Ds_{A,B}$ являются малыми добавками, модуль каждого матричного элемента этих добавок много меньше 1. Тогда кинетические уравнения можно линеаризовать. Для этого подставляем ур. (34) в ур. (32,33) и отбрасываем квадратичные слагаемые по добавкам. При термодинамическом равновесии правая часть кинетических уравнений, например, ур. (32,33) должна равняться нулю. В результате, для описания временного поведения системы вблизи равновесия получаем линейные кинетические уравнения

$$\partial \Delta \sigma_A(t) / \partial t = -(i/\nabla) [H_{0A}, \Delta \sigma_A(t)] + C_B T_{GB} (P \Delta \sigma_A(t) \sigma_{Beq} + P \sigma_{Aeq} \Delta \sigma_B(t)),$$

$$\partial \Delta \sigma_B(t) / \partial t = -(i/\nabla) [H_{0B}, \Delta \sigma_B(t)] + C_A T_{GA} (P \Delta \sigma_A(t) \sigma_{Aeq} + P \sigma_{Beq} \Delta \sigma_B(t)).$$

Особого внимания заслуживают слагаемые в ур. (35), которые выделены жирным шрифтом. Именно эти слагаемые описывают обмен квантовыми состояниями в результате бимолекулярных столкновений. Недиagonальные элементы спиновой матрицы плотности характеризуют квантовую когерентность спинов. Таким образом, при бимолекулярных столкновениях обменное взаимодействие индуцирует перенос спиновой когерентности между парамагнитными частицами.

В эксперименте измеряются усредненные свойства для всего ансамбля молекул. Например, в ЭПР экспериментах наблюдается намагниченность спинов. Поэтому надо записать кинетические уравнения для наблюдаемых величин. Как это можно сделать, можно проиллюстрировать для раствора парамагнитных частиц А и В с одним неспаренным электроном. В базисе собственных функций оператора спина S_z спиновая матрица плотности имеет вид $s = \{ \{ s_{1/2,1/2}, s_{1/2,-1/2} \}, \{ s_{-1/2,1/2}, s_{-1/2,-1/2} \} \}$. Диагональные элементы матрицы плотности характеризуют населенности спиновых состояний, а недиагональные элементы характеризуют квантовую спиновую когерентность. Для рассматриваемой ситуации частиц со спином $S=1/2$ имеем

$$\langle S_X - iS_Y \rangle = \text{Tr}((S_X - iS_Y) s) = s_{1/2, -1/2}. \quad (36)$$

Макроскопическая намагниченность частиц А и В выражается через одночастичные спиновые матрицы. Например, имеем

$$\begin{aligned} M_{A-} &= C_A \text{Tr}_A((S_{Ax} - iS_{Ay}) s_A(t)), \\ M_{B-} &= C_B \text{Tr}_B((S_{Bx} - iS_{By}) s_B(t)). \end{aligned} \quad (37)$$

Умножаем первое ур. (35) на C_A и второе на C_B . Затем в первом уравнении (35) берем след по спиновым состояниям А, а во втором след по спиновым состояниям В. В результате оказывается, что для поперечных компонент намагниченности получаются кинетические уравнения вида (см. [27] стр. 201-203)

$$\begin{aligned} \partial M_{A-} / \partial t &= -i\omega_{0A} M_{A-} - K_{ex} C_B M_{A-} + K_{ex} C_A M_{B-}, \\ \partial M_{B-} / \partial t &= -i\omega_{0B} M_{B-} + K_{ex} C_B M_{A-} - K_{ex} C_A M_{B-}. \end{aligned} \quad (38)$$

Эти уравнения наглядно показывают, что происходит обмен поперечных компонент намагниченностей (обмен спиновой когерентностью) между подсистемами спинов.

Отметим, что феноменологически кинетические уравнения (38) можно записать по аналогии с уравнениями химической кинетики. Так это и было сделано в ранних работах по спиновому обмену (см., напр., [8,9]). Однако в этом случае константы скорости спинового обмена являются феноменологическим параметрами. Изложенный выше подход на основе кинетических уравнений для спиновых матриц плотности создает математический аппарат для расчета этих параметров, исходя из спин-гамильтониана изучаемой системы и задаваемой кинематики диффузионного движения парамагнитных частиц.

Все приведенные уравнения носят характер иллюстрации того, как можно описывать вклад бимолекулярных столкновений в движение спинов. Мы просто «в ручном управлении» не включили бимолекулярные столкновения и спиновый обмен между частицами внутри подансамблей А или В. В реальных приложениях, конечно, учитываются все бимолекулярные столкновения [17-22]. Отметим, что в реальных системах в кинетических уравнениях нужно учитывать еще вклад диполь-дипольного спин-спинового взаимодействия, взаимодействие электронов с магнитными ядрами, спин-решеточное взаимодействие и т.д.

2.3. Решения для конкретных случаев

Эффективный радиус спинового обмена между нейтральными частицами со спинами $S=1/2$ был рассчитан в [18] при предположении, что обменный интеграл экспоненциально уменьшается с ростом расстояния между частицами в паре (см. ур. (13)), и что применима модель непрерывной диффузии. Получено выражение для эффективного радиуса спинового обмена:

$$r_{\text{ex}} = r_0/2 + \text{Re}[(C + \ln(z_0/2))/\kappa - c/2], \quad (39)$$

где $z_0 = 2(-i J_0/(D \kappa^2))^{1/2}$, $c = (\pi/\kappa)[N_1(z_0)z_0 \kappa r_0 - 2N_0(z_0)]/[I_1(z_0)z_0 \kappa r_0 - 2I_0(z_0)]$, C - постоянная Эйлера, D - коэффициент взаимной диффузии двух сталкивающихся частиц, а I_κ и N_κ функции Бесселя первого и второго рода.

Как можно было и ожидать, в пределе сравнительно небольших значений обменного интеграла J_0 и очень резкого спада обменного интеграла с ростом расстояния между частицами, когда выполняется условие $|z_0|^2 = 4J_0/(D \kappa^2) \ll 1$, эффективный радиус спинового обмена можно представить в такой же форме, как в приближении внезапного включения обменного взаимодействия (ур. (5, 6))

$$r_{\text{ex}} \approx (r_0/2)J_0^2 t^2 / (1 + J_0^2 t^2), \quad (40)$$

где

$$t = r_0 / (D\kappa).$$

Хотя ур. (35) по форме совпадает с ур. (5,6) в приближении внезапного включения обменного взаимодействия, последовательная теория на основе приведенных выше кинетических уравнений делает шаг вперед по сравнению с приближением внезапного включения обменного взаимодействия. В ур. (40) эффективное время t включает суммарное время, которое выделенная пара частиц (изображающих шаров) проводит в сферическом слое с внутренним радиусом r_0 и толщиной слоя $1/\kappa$ (слоя, в котором обменный интеграл уменьшается в e -раз). Это суммарное время включает не только первое столкновение в паре на радиусе r_0 , но и все повторные столкновения.

В пределе сильного обменного взаимодействия, когда $4J_0/(D\kappa^2) \gg 1$, из ур. (38) получаем

$$r_{\text{ex}} = r_0/2 + (1/(2\kappa)) \ln(|J_0/(D\kappa^2)|). \quad (41)$$

Видно, что благодаря вкладу в спиновый обмен тех пар, в которых партнеры не сблизилась до радиуса столкновения, эффективный радиус спинового обмена может быть и больше r_0 , с увеличением обменного интеграла или уменьшением коэффициента взаимной диффузии r_{ex} не выходит на определенное значение, а продолжает расти, проявляется логарифмическая зависимость радиуса спинового обмена от величины обменного интеграла на радиусе столкновения и от коэффициента взаимной диффузии, а также зависимость от крутизны спада обменного интеграла с ростом расстояния между частицами в сталкивающейся паре.

В работе [20] с помощью приведенных выше кинетических уравнений рассчитаны эффективные радиусы бимолекулярного спинового обмена для частиц с произвольными спинами. Расчеты проведены с учетом протяженного характера обменного взаимодействия. Диффузия молекул рассматривалась в рамках модели непрерывной диффузии. Для частиц со спинами $S > 1/2$ важную роль может играть так называемая энергия расщепления в нулевом магнитном поле. В работе [20] предполагается, что в жидкостях с достаточно низкой вязкостью и быстрой вращательной диффузией молекул можно пренебречь энергией расщепления в нулевом магнитном поле. В рамках отмеченных предположений в работе получены аналитические формулы для эффективных радиусов спинового обмена между частицами с произвольными спинами.

Для иллюстрации полученных в [20] результатов на рис. 2,3 приведены зависимости эффективного радиуса спинового обмена от параметров обменного интеграла и коэффициента взаимной диффузии молекул.

Приведенные кривые позволяют сделать несколько наблюдений. С ростом коэффициента взаимной диффузии парамагнитных частиц эффективный радиус спинового обмена всегда уменьшается, как и ожидается. Действительно, чем больше подвижность молекул в растворах, тем меньше времени пара столкнувшихся частиц проводит в области обменного взаимодействия. Как результат, уменьшается и эффект от обменного взаимодействия. Эффективный радиус спинового обмена всегда увеличивается с

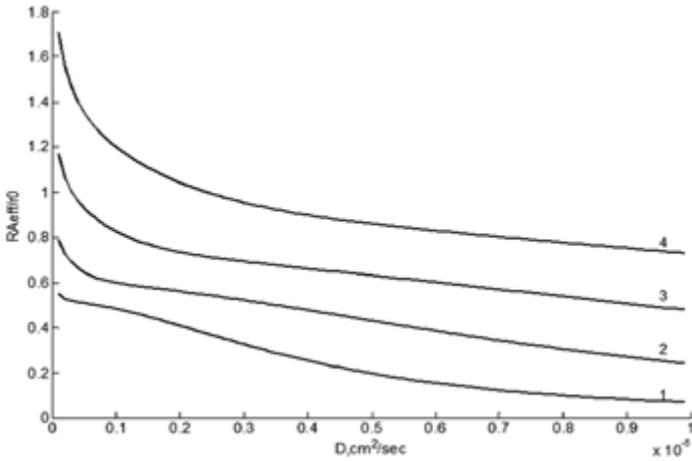


Рис. 2. Зависимость $\gamma_{\text{Aex}}/\gamma_0$ (см. уравнения (35)) от коэффициента взаимной диффузии D_{AB} . Разные кривые относятся к разным значениям крутизны κ спада обменного интеграла. $\kappa = 2 \cdot 10^8$ 1/см (кривая 1), $\kappa = 1 \cdot 10^8$ 1/см (кривая 2), $\kappa = 0.6 \cdot 10^8$ 1/см (кривая 3), $\kappa = 0.4 \cdot 10^8$ 1/см (кривая 4). Расчеты проведены для случая $S_A = 1/2$, $S_B = 1$, $r_0 = 0.5$ нм, D_{AB} изменяется в интервале (10^{-7} , 10^{-5} см²/с), $J_0 = 10^{10}$ радиан/с.

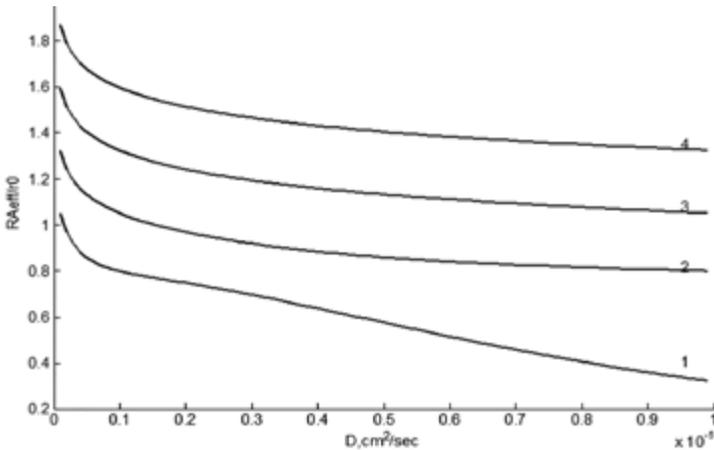


Рис. 3. Зависимость $\gamma_{\text{Aex}}/\gamma_0$ (см. уравнения (35)) от коэффициента взаимной диффузии D_{AB} . Разные кривые относятся к разным значениям обменного интеграла J_0 . $J_0 = 10^{10}$ радиан/с (кривая 1), $J_0 = 10^{11}$ радиан/с (кривая 2), $J_0 = 10^{12}$ радиан/с (кривая 3), $J_0 = 10^{13}$ радиан/с (кривая 4). Расчеты проведены для случая $S_A = 1/2$, $S_B = 1$, $r_0 = 0.5$ нм, D_{AB} изменяется в интервале (10^{-7} , 10^{-5} см²/с), $\kappa = 10^8$ 1/см.

ростом величины обменного интеграла на радиусе столкновения, J_0 и с уменьшением крутизны спада обменного интеграла с ростом расстояния между сталкивающимися частицами. Качественно это ожидаемые результаты. Теория позволяет количественно предсказывать эти зависимости.

Последовательная теория спинового обмена в электролитах между заряженными парамагнитными частицами была развита в работе [22]. Кулоновское взаимодействие рассматривалось с учетом дебаевского экранирования зарядов в электролитах

$$U(\vec{r}) = U(r) = \frac{q_A q_B}{\epsilon r} e^{-r/\gamma_D} \quad (42)$$

Здесь $q_{A,B}$ заряды частиц, ϵ диэлектрическая проницаемость среды, γ_D – радиус дебаевского экранирования. Поток пар в \mathbf{r} пространстве (см. ур. (21)) в этой ситуации задается как

$$\begin{aligned} \vec{j} &= -D_{AB} \nabla \rho(\vec{r}, t) + \rho(\vec{r}, t) \vec{v}(\vec{r}), \\ \vec{v}(\vec{r}) &= \mu \vec{F}(\vec{r}) = -\frac{D_{AB}}{kT} \nabla U(\vec{r}) \end{aligned} \quad (43)$$

Для этой ситуации были сформулированы кинетические уравнения и с их помощью численно рассчитаны эффективные радиусы спинового обмена между одноименно заряженными и разноименно заряженными частицами. Для иллюстрации на рис. 4 сравниваются эффективные радиусы спинового обмена для разноименно заряженных, нейтральных и одноименно заряженных партнеров.

Из приведенных на рис. 4 данных видно, что влияние заряда частиц на спиновый обмен особенно велико в области слабого обменного взаимодействия, $J_0 < 10^{11}$ рад/с.

3. Проявление спинового обмена в форме спектров ЭПР свободных радикалов

В качестве спиновых зондов обычно применяют органические стабильные свободные радикалы. Они имеют электронный спин $S=1/2$. Сверхтонкое взаимодействие (СТВ) с магнитными ядрами расщепляет спиновые уровни энергии и поэтому спектры ЭПР ра-

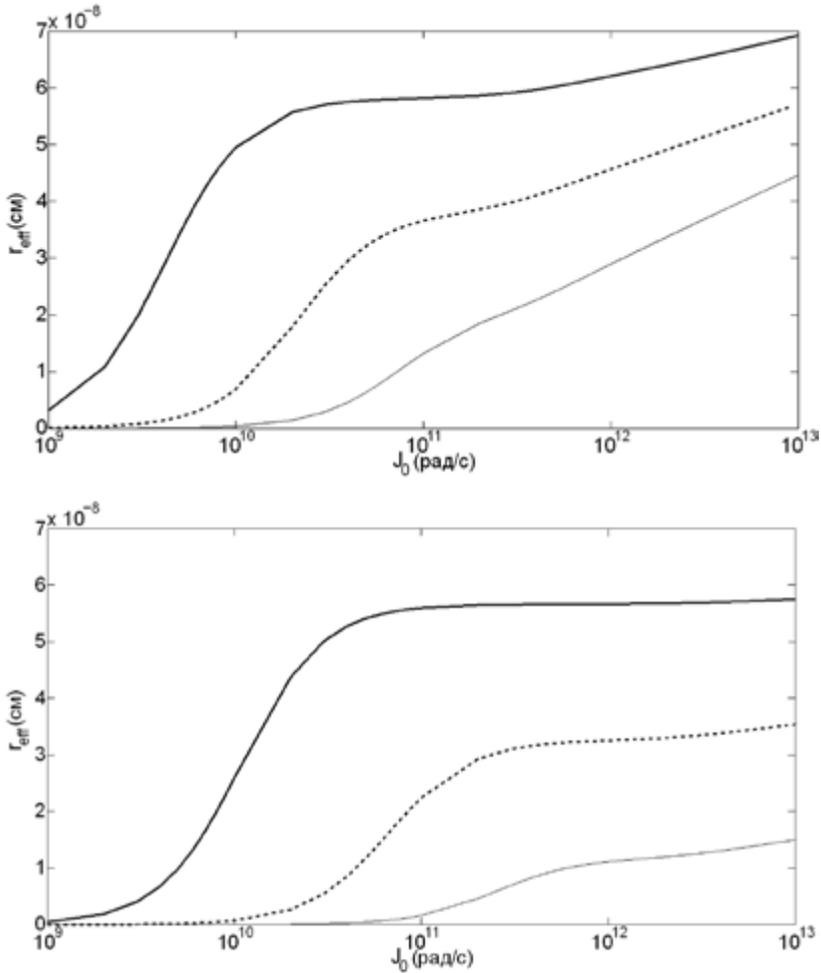


Рис. 4. Иллюстрация влияния зарядов на эффективный радиус спинового обмена, на графиках r_{eff} измеряется в единицах 0,1 нм. Расчеты проведены для ситуации $r_D=1$ нм, $r_0=0.6$ нм, $\epsilon=20$, $D_{AB} = 10^{-5}$ см²/с. Крутизна спада обменного интеграла $\kappa=10^8$ см⁻¹ (верхний рисунок) и $\kappa=3 \cdot 10^8$ см⁻¹ (нижний рисунок). По оси абсцисс отложен обменный интеграл J_0 рад/с, шкала абсцисс логарифмическая, J_0 выбран в интервале от 10^9 рад/с до 10^{13} рад/с. Здесь жирные кривые относятся к разноименно заряженным частицам, тонкие кривые – к одноименно заряженным, а пунктирная линия – к нейтральным частицам.

дикалов имеют сверхтонкую структуру (СТС). Каждая СТС компонента спектра соответствует определенной “конфигурации” спинов магнитных ядер. Например, в азотокисных (нитроксильных) радикалах за счет СТВ с ядром азота ЭПР спектр имеет две СТС компоненты для изотопа ^{15}N и три компоненты для ^{14}N , так как для этих изотопов азота проекция ядерного спина на направление внешнего постоянного магнитного поля может иметь два значения $+1/2$ или $-1/2$ для ^{15}N (спин ядра $I=1/2$), и три значения $1, 0, -1$ для ^{14}N (спин ядра $I=1$). ЭПР эксперименты проводятся в достаточно сильных магнитных полях, так что в большинстве радикалов сверхтонкое расщепление спиновых уровней мало по сравнению с зеемановской энергией взаимодействия электронного спина с внешним магнитным полем. В этой ситуации СТВ электронного, S , и ядерного, I , спинов можно описать спин-гамилтонианом $H_{\text{СТВ}} = \tilde{N} a S_z I_z$, где a -константа СТВ, а S_z и I_z -операторы проекций спиновых моментов.

Двухчастотная модель. Для примера рассмотрим разбавленный раствор стабильных свободных радикалов, в которых неспаренный электрон взаимодействует только с одним магнитным ядром ^{15}N . Константа сверхтонкого взаимодействия (СТВ) равна a . Весь ансамбль радикалов можно разбить на два подансамбля с разными проекциями ядерного спина на направление внешнего постоянного магнитного поля. Предположим, что перенос когерентности индуцируется обменным и диполь-дипольным взаимодействиями. Когерентности спинов, относящихся к двум подансамблям радикалов, описываются кинетическими уравнениями (ср. с ур. (38))

$$\begin{aligned} \partial M_{1-} / \partial t &= (-i(\omega_0 + a/2 - \omega) - \Gamma) M_{1-} - VM_{1-} + VM_{2-} - i(1/2) \omega_1 M_{0-}, \\ \partial M_{2-} / \partial t &= (-i(\omega_0 - a/2 - \omega) - \Gamma) M_{2-} - VM_{2-} + VM_{1-} - i(1/2) \omega_1 M_{0-}. \end{aligned} \quad (44)$$

Здесь ω_0 – зеемановская частота электронных спинов радикалов, Γ – скорость декогеренции спинов, вызванной взаимодействием спинов со средой, ω и ω_1 – несущая частота и частота Раби СВЧ поля в ЭПР эксперименте. Отметим, что ур. (44) записаны в системе координат, вращающейся с частотой ω . Слагаемые с V , выделенные жирным шрифтом, описывают обмен квантовой когерентностью между двумя подансамблями радикалов, вызванный обменным взаимодействием. В рассматриваемой ситуации

$V=(1/2)K_{\text{ex}} C$, где C – концентрация всех радикалов, а величина $(1/2) C$ – концентрация радикалов в каждом из двух подансамблей с разной проекцией ядерного спина (ср. с ур. (38), в ситуации $C_A=C_B=C/2$).

Для расчета формы спектра ЭПР в условиях, когда не проявляются эффекты насыщения, надо найти стационарное решение ур. (44). Форма спектра ЭПР описывается формулой

$$J(\omega_0) = -Im \sum M_k. \quad (45)$$

Для реализации этой программы вычислений запишем ур. (44) в форме

$$L \underline{M} - i\omega_1 \underline{M}_{\text{eq}} = 0. \quad (46)$$

Обычно решают эту систему уравнений, рассчитывают спектр, J , и интерпретируют полученную форму спектра. Однако, для понимания физики явления сужения спектра в области быстрого переноса когерентности следует применить другой подход [1, 2, 28], основанный на нахождении коллективных независимых мод эволюции вектора квантовой когерентности \underline{M} . Для этого находим собственные значения $\{\lambda_k\}$ оператора эволюции L , решив уравнение

$$|L - \lambda E| = 0, \quad (47)$$

где E – единичный оператор. Каждому собственному значению соответствует собственный вектор x_k , который удовлетворяет уравнению

$$Lx(k) = \lambda_k x(k). \quad (48)$$

Эти собственные вектора являются суперпозицией квантовых когерентностей различных $n \leftrightarrow k$ переходов. Эти собственные вектора являются независимыми коллективными модами эволюции квантовых когерентностей системы. Каждая коллективная мода, в принципе, может дать эффект резонансного отклика на внешнее воздействие на частоте, которая равна мнимой части соответствующего собственного значения λ_k , а реальная часть λ_k определяет ширину резонанса. Наблюдаемый спектр поглощения

является суммой независимых вкладов резонансных откликов коллективных мод на воздействие внешнего переменного поля. Остается найти, как внешнее поле возбуждает каждую коллективную моду [29]. Для этого надо найти матрицу X , совершающую преобразование подобия от матрицы L к диагональной матрице $X^{-1}LX$. Соответственно надо преобразовать вектор F , который описывает действие внешнего возмущения $F \equiv i\omega_1 M_{eq}$ (см. (44)). После преобразования этот вектор задается как $F^* = i\omega_1 X^{-1} M_{eq}$. Аналогичным образом преобразуется также вектор M при переходе к коллективным модам, $M^* = X^{-1}M$. В результате вклад коллективных мод в наблюдаемый спектр задается величинами:

$$M_{k-}^* = F_{k-}^* / \lambda_k. \quad (49)$$

Резонансный эффект наблюдается, когда $|\lambda_k|$ принимает минимальное значение. Отметим, что λ_k имеют вид $\lambda_k = (-i(W_k - \omega) - \Delta\Omega_k)$. Мнимая часть λ_k определяет частоту резонанса W_k , а реальная часть задает “ширину” резонанса. Вклад коллективных мод в спектр определяется компонентами вектора F^* . Было показано [1,2,28], что в общем случае $F_{k-}^* = c_k + if_k$. В результате получаем, что вклад отдельной коллективной моды в спектр поглощения равен

$$J_k^* = -\text{Im}M_{k-}^* = (f_k \Delta\Omega_k - c_k(\Omega_k - \omega)) / ((\Omega_k - \omega)^2 + \Delta\Omega_k^2). \quad (50)$$

Отсюда видно, что в общем случае резонанс коллективной моды представляет собой смесь лоренцевской линии поглощения и лоренцевской линии дисперсии. Следуя описанному алгоритму, в работе [28] был проведён детальный анализ проявления переноса когерентности в форме наблюдаемого спектра магнитного резонанса для двухчастотной и трехчастотной модели. В общем случае эта задача была решена К.М. Салиховым применительно только к случаю медленного спинового обмена, когда скорость V спинового обмена меньше разброса частот прецессии электронных спинов, $V/a < 1$ (см. [1,2]). В этом случае можно применять теорию возмущений.

Общую схему расчетов проиллюстрируем для случая, когда имеется две СТС компоненты в спектре ЭПР. Для этого случая оператор эволюции дается ур. (44)

$$L = \{-i(\omega_0 + a/2 - \omega) - \Gamma - V, V\}, \{V, -i(\omega_0 - a/2 - \omega) - \Gamma - V\}. \quad (51)$$

Собственные значения L равны

$$\lambda_1 = -i(\omega_0 - \omega) - R/2 - \Gamma - V, \lambda_2 = -i(\omega_0 - \omega) + R/2 - \Gamma - V, \quad (52)$$

где $R \equiv (-a^2 + 4V^2)^{1/2}$. Если скорость переноса когерентности пренебрежимо мала, $V \approx 0$, расстояние между двумя линиями в спектре равно константе CND a . В области $2|V| < |a|$ расщепление линий в спектре равно $(a^2 - 4V^2)^{1/2}$, т.е. расщепление линий стремится к нулю при приближении к некоей критической скорости переноса когерентности $|V_c| = |a|/2$. При этом оба резонанса имеют одинаковую ширину равную $V + \Gamma$. В области $|V| \geq |a|/2$ имеются также два резонанса. Частоты этих резонансов совпадают, но они имеют разные ширины: $\Delta\Omega_{\pm} \approx V + \Gamma \pm (1/2)R$. Когда $2|V| \gg |a|$, ширины линий можно приближенно представить как $\Delta\Omega_{\pm} \approx V + \Gamma \pm (V - a^2/(8V))$. Один из резонансов оказывается узким, $\Delta\Omega_{-} \approx +\Gamma + a^2/(8V)$, и его ширина перестает зависеть от спинового обмена. Этот эффект хорошо известен как обменное сужение спектров [1]. Второй резонанс имеет большую ширину $\Delta\Omega_{+} \approx 2V + \Gamma - a^2/(8V) \rightarrow 2V + \Gamma$. Таким образом в условиях обменного сужения спектр состоит из двух линий с одинаковой частотой резонанса, но одна из них - узкая линия, а другая широкая. Собственные значения оператора L дают информацию о частоте и ширине резонансных возбуждений системы. Но форма резонансных линий и интегральная интенсивность резонансного отклика разных коллективных мод зависит от того, как внешнее поле возбуждает эти коллективные моды, т.е. от величин F_k^* . Расчёты, проведенные по описанному выше алгоритму, приводят к результату

$$F^* = i\omega_1 X^{-1} \mathbf{M}_{eq} = (i\omega_1/2)M_0 \{(-2V - ia + R)/(2R), \\ (2V + ia + R)/(2R)\}. \quad (53)$$

В условиях обменного сужения, когда скорость переноса когерентности $V > a/2$,

$$F^* \approx \{(i\omega_1/2)M_0 \{(-ia/(4V), \\ 1 + ia/(4V)\} \rightarrow \{(-i0(a/(4V)), 1 + i(0) (a/(4V)). \quad (54)$$

Отсюда видно, что внешнее переменное магнитное поле B_1 эффективно возбуждает только одну из коллективных мод эволюции спиновой когерентности. Детальный анализ показывает [28], что внешнее поле возбуждает коллективную моду с узким резонансом.

Для визуализации отмеченных изменений формы спектров ЭПР с изменением скорости спинового обмена приведем несколько рисунков. Отметим, что в ЭПР спектроскопии константы сверхтонкого взаимодействия, расщепления в спектрах, частоты резонансов и уширение линий измеряются в гауссах. Поэтому и параметр скорости переноса когерентности V мы выражаем в гауссах. Для того, чтобы получить численное значение V в единицах рад/с, надо умножить численное значение V в гауссах на $1.76 \cdot 10^7$.

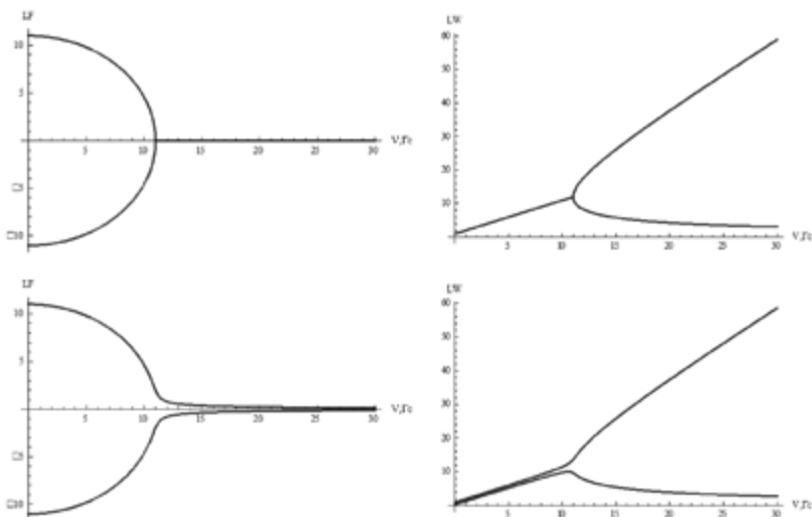


Рис. 5. Зависимость резонансных частот (рисунок слева) коллективных мод эволюции спиновой когерентности и ширины (рисунок справа) этих коллективных резонансов от скорости V переноса спиновой когерентности для двухчастотной модели. Расчеты проведены для значений параметров: $a=22$ Гс, $\Gamma=1$ Гс (верхний ряд) и $a=22$ Гс, $\Gamma_1=0.3$ Гс, $\Gamma_2=1$ Гс (нижний ряд).

На рисунке 5 показано поведение резонансной частоты и ширины резонанса для коллективных мод эволюции квантовой когерентности. В одном случае предполагается, что в отсутствие спинового обмена между двумя подансамблями спинов (верхний ряд на рис. 5) ширины линий резонансов всех спинов равны. В этом случае при $V_c=a/2$ происходит контрастный переход в поведении частот и ширины резонансов коллективных мод. В нижнем ряду рис. 5 представлен другой возможный случай, когда в отсутствие спинового обмена

на между двумя подансамблями спинов ширины линий резонансов спинов из разных подансамблей не равны. Оказывается, что в такой ситуации уже не происходит резкого коллапса спектра при $V=a/2$ (ср. кривые в верхнем и нижнем ряду на рис. 5).

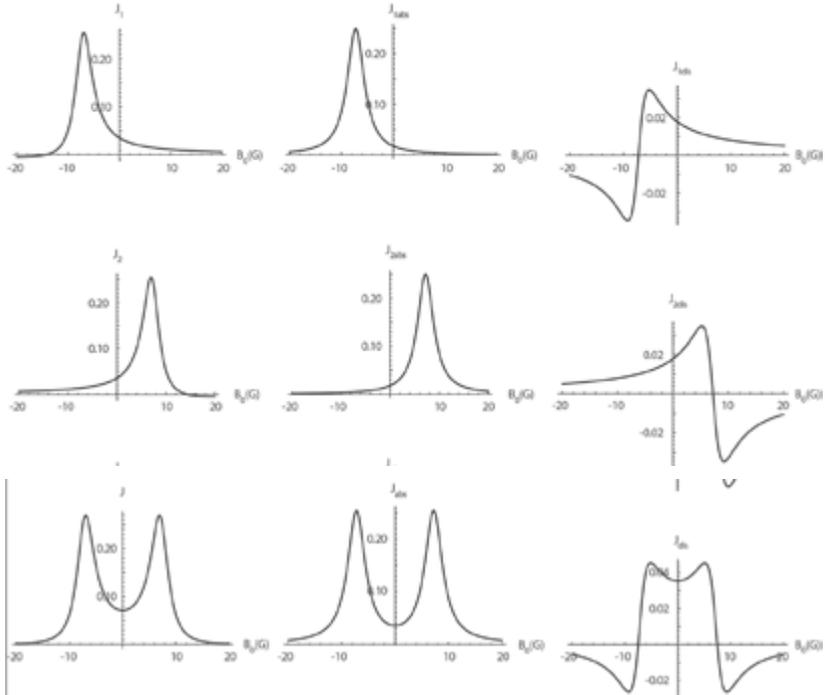


Рис. 6. Вклады в ЭПР спектр коллективной моды с частотой $\omega_0 + (a^2 - 4V^2)^{1/2}/2$ (верхний ряд кривых) и $\omega_0 - (a^2 - 4V^2)^{1/2}/2$ (средний ряд кривых) и суммарный вклад обеих коллективных мод, $J = J_1 + J_2$ (нижний ряд кривых). В этих расчетах использованы следующие параметры $a = 15$ Гс, $V = 2$ Гс, $\Gamma = 0$.

На рисунках 6,7 для каждой коллективной моды приведена форма ожидаемой резонансной линии, J_1 , J_2 (см. кривые в левой колонке). Эти резонансные линии имеют смешанную форму, они являются суммой лоренцевской линии поглощения и лоренцевской линии дисперсии, $J_k = J_{k,abs} + J_{k,dis}$. Вклады поглощения и дисперсии показаны кривыми в центральной колонке и правой колонке, соответственно. Рисунок 6 наглядно иллюстрирует, что в области медленного спинового обмена коллективные резонансы имеют

смешанную форму. Отметим, что с ростом скорости переноса когерентности V вклад дисперсии растет [28]. При приближении к ситуации обменного сужения, когда $|V| \rightarrow |a/2|$, вклады поглощения и дисперсии в наблюдаемый спектр ЭПР сравниваются (см.рис.7).

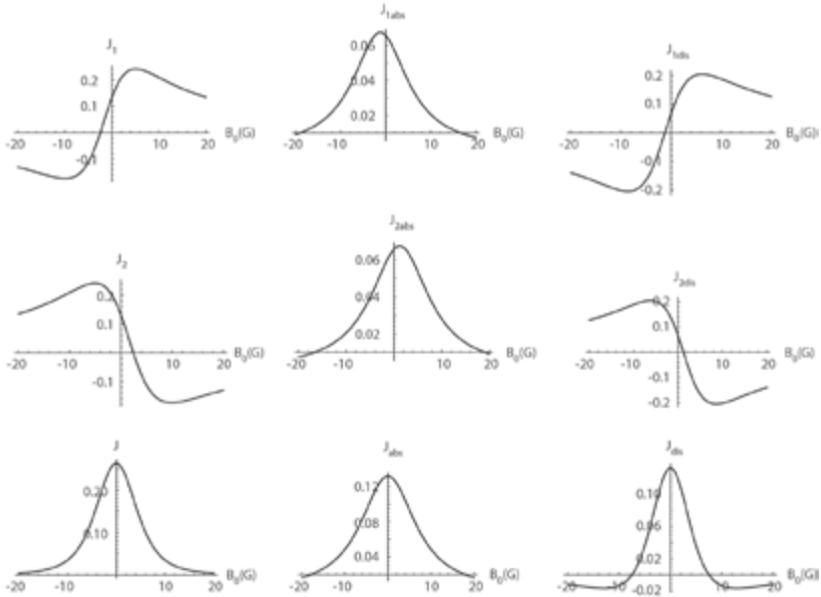


Рис. 7. Вклады в ЭПР спектр коллективной моды с частотой $\omega_0 + (a^2 - 4V^2)^{1/2}/2$ (верхний ряд кривых) и $\omega_0 - (a^2 - 4V^2)^{1/2}/2$ (средний ряд кривых) и суммарный вклад обеих коллективных мод, $J = J_1 + J_2$ (нижний ряд кривых). В этих расчетах использованы следующие параметры $a = 15$ Гс, $V = 7.4$ Гс, $\Gamma = 0$.

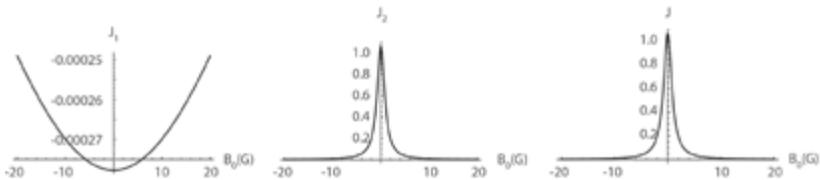


Рис. 8. Вклады коллективных мод эволюции спиновой когерентности в наблюдаемый спектр ЭПР в ситуации быстрого обмена, т.е. в области коллапса всего спектра в одну однородно уширенную узкую линию. В этих расчетах использованы следующие параметры $a = 15$ Гс, $V = 30$ Гс, $\Gamma = 0$.

Из рис. 8 видно, что в условиях обменного сужения основной вклад в наблюдаемый спектр вносит одна коллективная мода (узкая резонансная линия) и нет вклада дисперсии в наблюдаемый спектр. Очень интересно, что коллективная мода с широким резонансом дает вклад в спектр ЭПР с отрицательным знаком (см. кривые в левой колонке), однако интенсивность этой линии очень мала.

Трёхчастотная модель. В работе [28] детально проанализирована трансформация спектра для трёхчастотной модели. В ЭПР такая ситуация реализуется для ^{14}N нитроксильных радикалов. В общих чертах влияние переноса когерентности на форму наблюдаемого спектра аналогично тому, что происходит в двухчастотной ситуации. Но есть и отличия. Предположим, что в отсутствие переноса спиновой когерентности проявляются резонансы на частотах $\omega_1 = \omega_0 + a$, $\omega_2 = \omega_0$, $\omega_3 = \omega_0 - a$. Можно было ожидать, что в условиях быстрого переноса когерентности (обменного сужения спектра) все три коллективные моды будут давать резонанс на средней частоте ω_0 . Но оказывается, что в действительности этого не происходит (см. рис. 9).

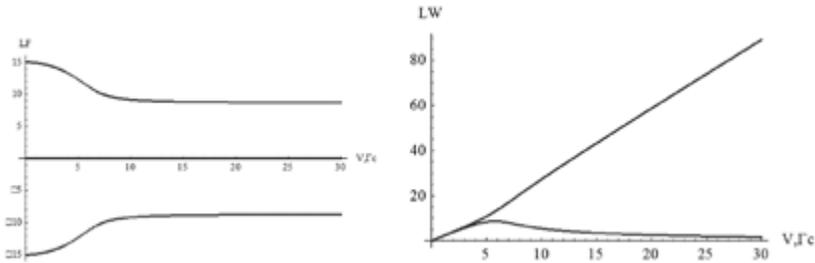


Рис. 9. Зависимость резонансных частот (рисунок слева) коллективных мод эволюции спиновой когерентности и ширин (рисунок справа) этих коллективных резонансов от скорости V переноса спиновой когерентности для трёхчастотной модели. Расчеты проведены для значений параметров: $a=15$ Гс, $\Gamma=0$ Гс (верхний ряд) и $a=22$ Гс, $\Gamma_1=0.3$ Гс, $\Gamma_2=1$ Гс (нижний ряд).

Из этого рисунка видно, что в трёхчастотной модели при любых скоростях переноса когерентности резонансные частоты трёх коллективных мод не становятся одинаковыми. Это оставляет шанс наблюдать все три резонанса даже в условиях так называемого обменного сужения спектра. Мы рассмотрели и другие многочастотные моды и убедились, что двухчастотная модель

единственная, для которой в условиях обменного сужения остается только одна, дважды вырожденная, частота коллективной эволюции квантовой когерентности. Отметим также, что в трехчастотной модели при переходе от ситуации медленного спинового обмена к быстрому, к ситуации обменного сужения спектра ЭПР, резонансные частоты и ширины резонансов коллективных мод зависят от скорости спинового обмена плавно (ср. рис. 5 и 9).

4. Заключение

Интерес к изучению спинового обмена в растворах возрастает в связи с развитием химических технологий присоединения спиновых меток к молекулам. При этом химики создали технологии, которые позволяют присоединять спиновые метки в определенные позиции, «по адресу». Адресная спиновая метка особенно интересна при применении к биологически важным молекулам.

Для реализации потенциала спин-меченых молекул в исследовании молекулярных механизмов биохимических реакций надо иметь адекватные физические методы исследования бимолекулярных процессов. В частности, одним из востребованных молекулярно-кинетических параметров является частота бимолекулярных столкновений. А для нахождения частоты бимолекулярных столкновений можно в качестве модельного процесса использовать бимолекулярный спиновый обмен.

Проведенный в этой работе анализ показывает, что современный уровень теории спинового обмена позволяет рассчитывать скорость спинового обмена, анализировать ее зависимость от молекулярно-кинетических параметров изучаемых систем и параметров взаимодействия спиновых меток. Разработаны также методы нахождения частоты спинового обмена с помощью ЭПР спектроскопии.

Можно отметить недавнюю работу [30], в которой для анализа формы спектров ЭПР при наличии случайного переноса спиновой когерентности развит новый подход, основанный на нахождении коллективных независимых мод эволюции спиновой когерентности. Этот подход позволил дать последовательное описание известного в спектроскопии эффекта обменного сужения спектров. Развита в этой работе последовательная теория дает толчок для постановки новых опытов, поиска новых протоколов эксперимента, которые позволят с большей точностью опреде-

лять скорости переноса спиновой квантовой когерентности из данных спектроскопии ЭПР.

Эта работа была поддержана Программой Президиума РАН 1.26 П.

Список литературы

1. *К.И. Замараев, Ю.Н. Молин, К.М. Салихов.* Спиновый обмен. Наука, Сибирское отделение, Новосибирск, с. 317 (1977).
2. *Yu.N. Molin, K.M. Salikhov, K.I. Zamaraev.* Spin Exchange. Principles and Applications in Chemistry and Biology. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1980).
3. *M.V. Smoluchowski.* Z. Phys. Chem. 92,129-168 (1917).
4. *P. Debye.* Trans. Electrochem. Soc. 82, 265 (1942).
5. *E. Rabinovich, W.C. Wood.* Trans. Far. Soc. 32, 1381 (1936).
6. *K.M. Salikhov, Yu.N. Molin, R.Z. Sagdeev, A.L. Buchachenko.* Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions. Academic Kiado Budapest, Elsevier Amsterdam, p.419, (1984).
7. *А.Л. Бучаченко, Р.З. Сагдеев, К.М. Салихов.* Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Наука, Сибирское отделение, Новосибирск, с. 296 (1978).
8. *D. Kivelson, J. Chem. Phys.* 33, 1094–1106 (1960).
9. *J.D. Currin.* Phys. Rev. 126, 1995–2001 (1962).
10. *J.H. Freed, J. Chem. Phys.* 45, 3452–3453 (1966).
11. *К.М. Салихов, А.Т. Нукитаев, Г.А. Сеньюкова, К.И. Замараев.* Теорет. Эксперим. Химия. 7, 619-624 (1971).
12. *К.М. Salikhov, A.B. Doktorov, Yu.N. Molin.* J. Magn. Reson. 5, 189–205 (1971).
13. *Г.И. Скубневская, К.М. Салихов, Л.М. Смирнова, Ю.Н. Молин.* Кинетика и катализ, 9, 888-892 (1970).
14. *Е.Е. Румянцев, К.М. Салихов.* Оптика и спектроскопия, 35, 570–573 (1973).
15. *В.И. Гольданский.* Физическая химия позитрона и позитрония. М., Наука, 1968. 175 с.
16. *А.Б. Докторов, К.М. Салихов, Ю.Н. Молин.* Докл. АН СССР, 205, 1385 (1972).
17. *К.М. Салихов.* Докторская диссертация. «Кинетика процессов, обусловленных спин-спиновыми взаимодействиями частиц в магнитно-разбавленных системах», 215 с. Институт химической кинетики и горения СО АН СССР. Новосибирск (1973).
18. *К.М. Салихов.* Теор. и экспер. химия, 10, 310–317 (1974).
19. *А.Б. Doktorov.* Physica, 90A, 109 (1978).
20. *А.Е. Мамбетов, К.М. Салихов.* ЖЭТФ, 128, 1013–1024 (2005).
21. *А.Е. Мамбетов, М.Х. Бренерман, К.М. Салихов, С.С. Лапушкин.* Матем.моделир. 20, 44–54 (2008).

22. *К.М. Salikhov, A.Ye. Mambetov, M.M. Bakirov, I.T. Hairuzhdinov, R.T. Galeev, R.B. Zaripov, B.L. Bales.* Appl. Magn. Reson. 45, 911–940 (2014).
23. *Н.Н. Боголюбов.* Проблемы динамической теории в статистической физике. М.-Л., Физматгиз, 1946, 200 с.
24. *Н.Н. Корст.* Теорет. Матем. Физика, 6, 265 (1971).
25. *К.М. Salikhov, F.S. Sarvarov.* Reaction kinetics and catalysis lett., 4, 33-41 (1975).
26. *К.М. Салихов, Ф.С. Сарваров, Р.З. Сагдеев, Ю.Н. Молин.* Кинетика и катализ 16, 279–287 (1975).
27. *К.М. Салихов, А.Г. Семенов, Ю.Д. Цветков.* Электронное спиновое эхо и его применение Наука, Сибирское отделение, Новосибирск, с. 342 (1976).
28. *К.В. Salikhov.* Appl. Magn. Reson. 47, N 11 (2016).
29. *Смирнов В.И.:* Курс высшей математики, том 3, часть 1. Из-во физико-математической литературы. Москва 1958, 327 с.
30. *B.L. Bales, M.M. Bakirov, R.T. Galeev, I.A. Kirilyuk, A.I. Kokorin & K.M. Salikhov.* Appl. Magn. Reson. 48, 1375–1397 (2017).

Отделение физических наук

К.М. Салихов, А.Е. Мамбетов, М.М. Бакиров

**Спиновый обмен в разбавленных
растворах парамагнитных частиц**

Формат 60 x 84/16

Гарнитура Таймс

Усл. печ. л. 2,1. Усл. изд. л. 1,4

Тираж 20 экз.

Издатель – Российская академия наук

Подготовлено к печати

Управлением научно-издательской деятельности РАН

Отпечатано на оборудовании Управления делами РАН

Издано в авторской редакции

Издается в соответствии с распоряжением
президиума Российской академии наук
от 24 октября 2017 г. №10106-765,
распространяется бесплатно.