

УДК 53.01,53.03,544

ПРОЯВЛЕНИЕ ПЕРЕНОСА КОГЕРЕНТНОСТИ В СПЕКТРОСКОПИИ. НОВАЯ ПАРАДИГМА СПИНОВОГО ОБМЕНА И ЕГО ПРОЯВЛЕНИЯ В СПЕКТРАХ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

© 2020 г. К. М. Салихов*

Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
“Федеральный исследовательский центр “Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

*E-mail: kevsalikhov@mail.ru

Поступила в редакцию 28.11.2019 г.

После доработки 19.12.2019 г.

Принята к публикации 27.01.2020 г.

Перенос спиновой когерентности приводит к удивительным эффектам в спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Это продемонстрировано на примере переноса квантовой когерентности, вызванного обменным взаимодействием при бимолекулярных столкновениях парамагнитных частиц в разбавленных растворах. Детальный анализ роли переноса квантовой когерентности привел к смене парадигмы спинового обмена и его проявления в спектрах ЭПР-растворов парамагнитных частиц.

DOI: 10.31857/S0367676520050300

РАСПРОСТРАНЕННАЯ ПАРАДИГМА СПИНОВОГО ОБМЕНА И ЕГО ПРОЯВЛЕНИЯ В ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ

*Спиновый обмен между парамагнитными
частицами в разбавленных растворах*

При бимолекулярных столкновениях парамагнитных частиц включается обменное взаимодействие, которое изменяет состояние спинов столкнувшихся частиц. Для простоты будем рассматривать частицы с одним неспаренным электроном, например, стабильные нитроксильные радикалы. Рассмотрим случай эквивалентного спинового обмена, который реализуется, когда в момент столкновения обменное взаимодействие на порядки больше, чем другие спин-зависящие взаимодействия каждой из сталкивающихся частиц, например, сверхтонкое взаимодействие неспаренного электрона с магнитными ядрами.

Таким образом, рассмотрим изменение состояния спинов неспаренных электронов при столкновении двух парамагнитных частиц под действием обменного взаимодействия

$$\mathbf{H}_{ex} = \hbar J \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2. \quad (1)$$

Здесь J – обменный интеграл, $\mathbf{S}_{1,2}$ – операторы спиновых моментов столкнувшихся частиц. Обменное взаимодействие не изменяет суммарный спин двух столкнувшихся частиц. Поэтому при

столкновении сохраняется проекция суммарного спина на любую ось. Но проекции каждого спина изменяются. Например, если в момент сближения двух частиц их спины имели проекции $m_1 = 1/2$, $m_2 = -1/2$, то после столкновения эти спины могут перейти в состояния с проекциями $m_1 = -1/2$, $m_2 = 1/2$. Вероятность такого взаимного переворота спинов за время столкновения t равна [1–4]

$$p = \sin^2(Jt/2). \quad (2)$$

В рассматриваемой ситуации эквивалентного спинового обмена изменение спиновых состояний при столкновении задается единственным параметром – единственной константой скорости спинового обмена

$$K_{ex} = 4\pi r_{ex} D. \quad (3)$$

Здесь r_{ex} – эффективный радиус спинового обмена, D – коэффициент взаимной диффузии сталкивающихся частиц.

В общем случае результат столкновения двух парамагнитных частиц не сводится просто к взаимному перевороту спинов. По крайней мере, надо различать декогеренцию спинов, перенос квантовой когеренции между спинами и перенос энергии возбуждения между спинами. Каждый из этих процессов может задаваться своим эффективным радиусом и константой скорости (см. (3)). Подробное обсуждение этого вопроса содержится в [4].

Квантовая когерентность.

Перенос квантовой когерентности, вызванный эквивалентным спиновым обменом при бимолекулярных столкновениях частиц со спином $S = 1/2$, например, радикалов

Состояние спина $S = 1/2$ можно представить как суперпозицию состояний с проекциями спина на ось квантования $m = 1/2$ и $m = -1/2$:

$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$. При этом c_1^2, c_2^2 задают населенности состояний с разной проекцией спина, перекрестное произведение коэффициентов c_1 и c_2 , а именно $c_1c_2^*$, задает когерентность состояния спина. Когерентность состояния спина является измеряемой на опыте физической величиной. Для частицы со спином $1/2$ среднее значение поперечных к оси квантования проекций спина задается $c_1c_2^*$. Для описания поведения спинов в реальных системах предпочтительно задавать его состояние не волновой функцией, а матрицей, составленной из коэффициентов разложения волновой функции по базисным состояниям. Эта матрица называется матрицей плотности и для спина электрона она имеет вид

$$\rho = \begin{Bmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{Bmatrix}, \quad \rho_{11} = c_1c_1^*,$$

$$\rho_{22} = c_2c_2^*, \quad \rho_{12} = c_1^*c_2, \quad \rho_{21} = \rho_{12}^*.$$

Проекции спинового момента можно записать как

$$\langle S_z \rangle = (1/2)(\rho_{11} - \rho_{22}), \quad \langle S_x \rangle = \text{Re}(\rho_{12}), \quad (4)$$

$$\langle S_y \rangle = \text{Im}(\rho_{12}).$$

Вклад обменного взаимодействия при бимолекулярных столкновениях парамагнитных частиц со спином $S = 1/2$ в уравнение движения спинов описывается кинетическим уравнением, например, для спинов A [1–4]

$$\partial \rho_{12}^A / \partial t = -K_{ex} C_B \rho_{12}^A + K_{ex} C_B \rho_{12}^B. \quad (5)$$

Аналогичное уравнение можно записать и для спинов B . Здесь C_A, C_B концентрации спинов. В общем случае константы скорости бимолекулярного спинового обмена в (5) разные, они совпадают только в случае эквивалентного обмена. В уравнении (5) первое слагаемое в правой части описывает декогеренцию спинов A благодаря обменному взаимодействию со спинами B при бимолекулярных столкновениях. Второе слагаемое описывает перенос когерентности выделенному спину от спина-партнера при столкновении.

Из уравнений (5) можно получить кинетические уравнения для намагниченностей всей системы. Если умножить (5) на концентрацию спи-

нов A и на величину $g\beta$, и учитывая, что намагниченность спинов равна

$$M_{Ax} = g\beta C_A \text{Re}(\rho_{12}^A),$$

$$M_{Ay} = g\beta C_A \text{Im}(\rho_{12}^A),$$

$$M_{Bx} = g\beta C_B \text{Re}(\rho_{12}^B),$$

$$M_{By} = g\beta C_B \text{Im}(\rho_{12}^B),$$

получаем кинетические уравнения, например, для компонент намагниченности спинов A

$$\partial M_{Ax} / \partial t = -K_{ex} C_B M_{Ax} + K_{ex} C_A M_{Bx}, \quad (6)$$

$$\partial M_{Ay} / \partial t = -K_{ex} C_B M_{Ay} + K_{ex} C_A M_{By}.$$

Аналогичные кинетические уравнения можно написать и для намагниченности спинов B . Здесь g – фактор спектроскопического расщепления спиновых уровней в магнитном поле, β – магнетон Бора для электрона. В уравнениях (5) жирным выделены слагаемые, которые описывают перенос когерентности спинов-партнеров по столкновению за счет обменного взаимодействия.

Проявление переноса когерентности в форме спектров ЭПР

Перенос спиновой когерентности принципиально изменяет форму спектров ЭПР. Для иллюстрации на рис. 1 приводятся рассчитанные для модельных ситуаций спектры ЭПР раствора парамагнитных частиц, в которых неспаренный электрон взаимодействует с одним магнитным ядром со спином $1/2$, например, с протоном или изотопом азота ^{15}N . Для разных концентраций спинов рассчитаны спектры без учета переноса когерентности и с учетом переноса когерентности.

Сравнение спектров в левом и правом столбцах показывает, что перенос спиновой когерентности весьма характерным образом проявляется в форме спектра ЭПР. Без переноса когерентности спиновый обмен вызывает только декогеренцию спинов, при любой концентрации спинов резонансные частоты не изменяются. Декогеренция без переноса спиновой когерентности только уширяет каждую резонансную линию (см. левый столбец спектров). Медленный перенос когерентности сдвигает резонансные частоты к центру тяжести спектра, а в случае быстрого переноса когерентности при достаточно больших концентрациях спинов обе линии спектра сливаются в одну узкую линию. Это явление хорошо известно как обменное сужение спектра (см. правый столбец спектров).

Уширение резонансных линий в области медленного эквивалентного спинового обмена принято качественно интерпретировать как проявление

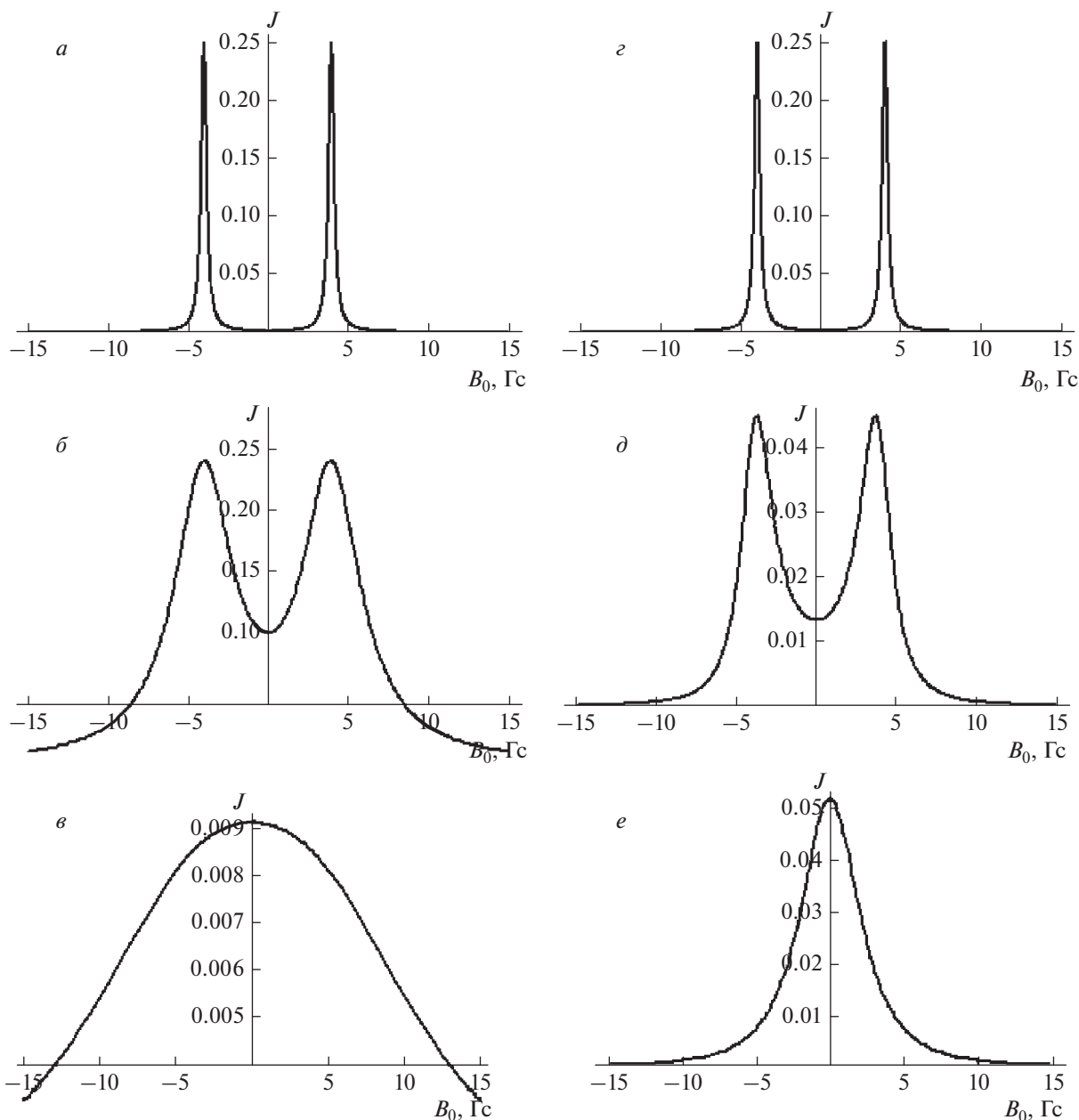


Рис. 1. Трансформации спектра ЭПР без учета переноса спиновой когерентности (левый столбец спектров, *a, б, в*) и с учетом переноса спиновой когерентности (правый столбец кривых, *z, д, е*). Для всех спектров $a = 8$ Гс, собственная ширина резонансов равна 0.2 Гс. В левом столбце сверху вниз скорость декогеренции спинов за счет обменного взаимодействия при бимолекулярных столкновениях имеет значения $V_{sd} = 0, 2, 9$ Гс. В правом столбце спектры рассчитаны при тех же значениях скорости спиновой декогеренции, но одновременно принимается, что скорость переноса спиновой когерентности принимает те же значения $V_{scr} = 0, 2, 9$ Гс, соответственно, для спектров сверху вниз.

ние принципа неопределенности, так как столкновения парамагнитных частиц сокращают время жизни спина в заданном состоянии. А эффект обменного сужения спектра принято интерпретировать как результат усреднения к нулю тех взаимодействий, которые ответственны за расщепление линий спектра в области низких концентраций, когда бимолекулярными взаимодействиями практически можно пренебречь. Эти соображения ле-

жат в основе распространенной парадигмы спинового обмена и его проявления в спектрах ЭПР.

НОВАЯ ПАРАДИГМА СПИНОВОГО ОБМЕНА И ЕГО ПРОЯВЛЕНИЯ В ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ

Теоретические и экспериментальные исследования спинового обмена показали, что распро-

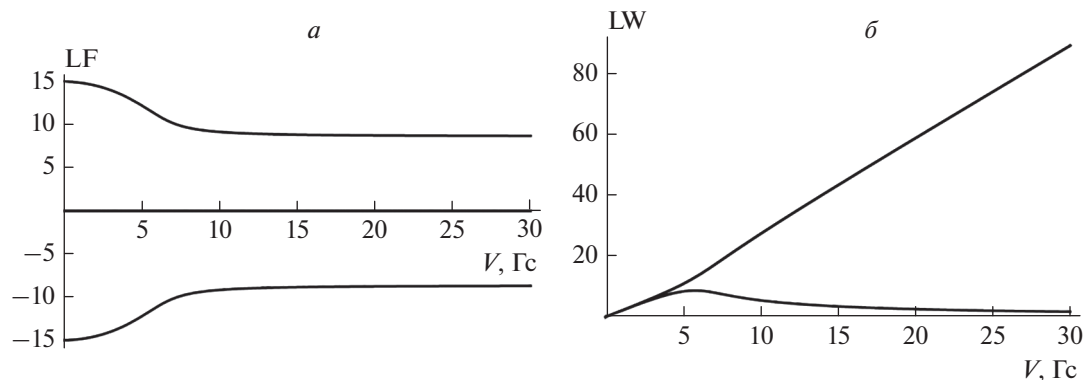


Рис. 2. Зависимость резонансных частот (а) коллективных мод эволюции спиновой когерентности и ширины (б) этих коллективных резонансов от скорости $V = K_{ex}C/3$ переноса спиновой когерентности для трехчастотной модели: $a = 15$ Гс.

страненную парадигму спинового обмена можно рассматривать только как феноменологическую модель, которая отражает характерные проявления спинового обмена: уширение отдельных линий спектра, сдвиг резонансных частот этих линий и обменное сужение всего спектра с ростом скорости эквивалентного спинового обмена.

Ниже приводятся основные положения новой парадигмы спинового обмена.

Перенос спиновой когерентности формирует коллективные моды движения спинов в растворах [5]

В области обменного сужения спектров резонансные частоты коллективных мод не становятся все одинаковыми! Таким образом, соображение об усреднении до нуля спин-гамильтониана в результате частых бимолекулярных столкновений и обменного взаимодействия в момент столкновения не работает. На рис. 2 показано, как изменяются резонансные частоты спинов с ростом скорости переноса спиновой когерентности [5].

Как следует из рис. 2, в отсутствие переноса спиновой когерентности резонанс наблюдается при трех частотах: ω_0 , $\omega_+ = \omega_0 + a$, $\omega_- = \omega_0 - a$ (см. рис. 2а). С ростом скорости V переноса когерентности между спинами резонансные частоты ω_+ и ω_- сближаются, но они не сходятся к средней частоте ω_0 , хотя при $V = 10$ Гс уже наступает явление обменного сужения, так как для системы с тремя частотами $V_{scf} = K_{ex}C/3$ [5, 6].

Разные коллективные моды в ЭПР экспериментах возбуждаются не одинаково. В ситуации обменного сужения практически СВЧ поле в ЭПР экспериментах возбуждает только одну из коллективных мод. Другие коллективные моды не проявляются в ЭПР экспериментах.

Форма резонансных линий в области медленного переноса квантовой когерентности

В области медленного переноса спиновой когерентности резонансные линии коллективных мод движения в стационарных спектрах ЭПР демонстрируют смешанную форму: сумму лоренцевой линии поглощения и лоренцевой линии дисперсии, т.е. каждый коллективный резонанс описывается функцией вида

$$J(x) = J_0 \left\{ \frac{1}{1 + (x - x_0)^2 T_2^2} + \frac{p(x - x_0)T_2}{1 + (x - x_0)^2 T_2^2} \right\}. \quad (7)$$

Вклад дисперсии задается параметром p в (7). Этот вклад обращается в нуль, если нет переноса квантовой когерентности. Если обозначить через V_{scf} скорость переноса квантовой когерентности, то в области медленного переноса когерентности

$$p = \pm V_{scf}/a. \quad (8)$$

Для нитроксильных радикалов a – константа изотропного сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с магнитным ядром азота.

Новый протокол определения скорости спинового обмена из спектров ЭПР

В распространенной парадигме скорость спинового обмена, в первую очередь, определяется из концентрационного уширения спектров. Однако, смешанная форма резонансных линий создает серьезные затруднения для нахождения достоверно скорости спинового обмена, в частности, переноса квантовой когерентности. Более достоверное значение скорости переноса квантовой когерентности можно получить, измерив в эксперименте вклад дисперсии в наблюдаемый спектр ЭПР и используя уравнение (8). Новый протокол измерения скорости спинового обмена был всесторонне и подробно исследован и ис-

пользован для анализа спектров ЭПР нитрок- сильных радикалов в растворах [7, 8].

*Эффект насыщения
в сильных микроволновых (СВЧ) полях*

Новая парадигма спинового обмена совершенно по-другому описывает также эффект насыщения спиновых систем. В интенсивных СВЧ полях спины и СВЧ поле создают коллективные состояния типа поляритонов. В итоге оказывается, что интенсивное поле не только уширяет резонансы, но изменяет частоту резонансов [9]. В интенсивных полях существенно изменяется условие появления коллапса спектра. Все эти проявления переноса спиновой когерентности являются следствием того, что перенос когерентности при случайных бимолекулярных столкновениях приводит к формированию коллективных мод движения квантовой когерентности.

*Вклад диполь-дипольного взаимодействия
между парамагнитными частицами
в перенос спиновой когерентности*

Наряду с обменным взаимодействием в растворах парамагнитных частиц надо учитывать диполь-дипольное взаимодействие спинов, которое также дает зависящий от концентрации спинов вклад в парамагнитную релаксацию. В распространенной парадигме необоснованно принимается, что диполь-дипольное взаимодействие спинов в растворах вносит вклад в спиновую декогеренцию и спин-решеточную релаксацию, но не дает вклада в перенос спиновой когерентности. Однако в книге [10] (см. также [6, 11]) было показано, что диполь-дипольное взаимодействие дает вклад в перенос спиновой когерентности. Полная скорость переноса спиновой когерентности содержит вклады от обменного и диполь-дипольного взаимодействий. Но эти вклады не складываются, а вычитаются! Новая парадигма правильно учитывает вклад диполь-дипольного взаимодействия в перенос спиновой когерентности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Последовательный учет переноса спиновой когерентности привел к смене парадигмы в интерпретации спектров ЭПР разбавленных растворов парамагнитных частиц.

Принципиально новыми являются положения новой парадигмы:

Перенос когерентности создает коллективные моды когерентности, которые являются независимыми величинами.

Микроволновое поле по-разному возбуждает эти коллективные моды.

Коллективные моды когерентности приводят к резонансам, которые описываются не лоренцевской формой линии поглощения, а являются смесью линии поглощения и дисперсии. Вклад дисперсии равен нулю, когда скорость переноса когерентности нуль.

В условиях обменного сужения линий проявляется движение симметричного собственного вектора системы. При этом вклад дисперсии равен нулю.

Наряду с обменным взаимодействием и диполь-дипольное взаимодействие приводит к переносу квантовой когерентности. Но эти два вклада отрицательно “интерферируют”: они дают вклады в перенос квантовой когерентности с противоположным знаком. Их вклады компенсируют друг друга. Возможна даже их полная взаимная компенсация. В таком случае спиновый обмен будет только уширять линии спектра, и не будет проявляться обменное сужение спектра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kivelson D. // J. Chem. Phys. 1960. V. 33. P. 1094.
2. Currin J.D. // Phys. Rev. 1962. V. 126. P. 1995.
3. Замараев К.И., Молин Ю.Н., Салихов К.М. Спиновый обмен. Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1977. С. 317.
4. Салихов К.М. // УФН. 2019. № 10. С. 189.
5. Salikhov K.M. // Appl. Magn. Reson. 2016. V. 47. P. 1207.
6. Salikhov K.M. // Appl. Magn. Reson. 2010. V. 38. P. 237.
7. Salikhov K.M., Bakirov M.M., Galeev R.T. // Appl. Magn. Reson. 2016. V. 47. P. 1095.
8. Bales B.L., Bakirov M.M., Galeev R.T. et al. // Appl. Magn. Reson. 2017. V. 48. P. 1375.
9. Salikhov K.M. // Appl. Magn. Reson. 2018. V. 49. № 12. P. 1417.
10. Салихов К.М., Семенов А.Г., Цветков Ю.Д. Электронное спиновое эхо и его применение. Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1976. С. 342.
11. Галеев Р.Т., Салихов К.М. // Хим. физика. 1996. Т. 15. С. 48.