

О развитии перспективных применений электронного парамагнитного резонанса в Казанском физико-техническом институте им. Е.К. Завойского РАН

К.М. Салихов

Кратко представлены полученные в последнее время в Казанском физико-техническом институте им. Е.К. Завойского РАН результаты развития спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и применения ЭПР для решения актуальных проблем.

Ключевые слова: электронный спин, электронный парамагнитный резонанс, гиперполяризация спинов, кубиты, бимолекулярные столкновения

PACS numbers: 01.10.Fv, 01.52.+r, 76.30.-v

DOI: 10.3367/UFNr.2016.02.037760

Содержание

1. Введение (659).
 2. Электронный парамагнитный резонанс в материаловедении (660).
 3. Поиск молекулярных магнитов (660).
 4. Пространственное расположение парамагнитных центров ("архитектура" спиновых меток) (660).
 5. Гиперполяризация электронных спинов в ходе спин-зависимых фотоиндуцированных процессов (662).
 6. Спиновый обмен в разбавленных растворах парамагнитных частиц (663).
 7. Поиск систем и реализация квантовых логических операций с использованием электронных спинов в качестве кубитов (665).
 8. Заключение (666).
- Список литературы (666).

1. Введение

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) (спиновый резонанс) был открыт в 1944 г. в Казани Е.К. Завойским. За время, прошедшее после его открытия, метод ЭПР превратился в один из самых информативных методов исследования электронной структуры молекул, дефектов структуры, примесных центров в кристаллах, динамических свойств конденсированных сред, механизмов химических реакций, структуры и подвижности биомолекул. ЭПР широко применяется в материаловедении,

для дозиметрии, в медицине, в частности для контроля содержания кислорода и оксида азота NO в организме, контроля качества продуктов, датирования археологических находок и др. Современные методы ЭПР позволяют создавать новые технологии, например управлять спин-зависимыми химическими реакциями и спин-зависимой рекомбинационной люминесценцией, открывают возможность квантовых вычислений с использованием электронных спинов в качестве кубитов и т.д. Благодаря развитию импульсных многочастотных и высокочастотных методов ЭПР-спектроскопия даёт уникальные сведения о молекулярных механизмах биологических процессов, в частности о механизме ассимиляции солнечной энергии фотосинтетическими системами. Всё более широкое применение находит ЭПР при изучении структуры неупорядоченных систем, что имеет особенно большое значение для изучения живых систем. Невозможно перечислить области применения ЭПР, их много, и постоянно появляются новые предложения. Сегодня ЭПР-спектроскопия переживает настоящий ренессанс.

В Казанском физико-техническом институте имени Е.К. Завойского РАН (КФТИ) Казанского научного центра РАН ЭПР-спектроскопия развивается в целом ряде направлений. С помощью ЭПР изучаются материалы для твердотельных лазеров, спиновые кластеры для молекулярных магнитов и элементов памяти, неравновесная гиперполяризация электронных спинов в результате спин-зависимых элементарных фотоиндуцированных процессов, развиваются ЭПР-томография и квантовые вычисления на электронных спинах и др.

Цель настоящей статьи — представить избранные значимые результаты, полученные в последнее время в КФТИ с помощью методов ЭПР.

К.М. Салихов. Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского, Казанский научный центр РАН, ул. Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Российская Федерация
E-mail: kevsalikhov@mail.ru

Статья поступила 4 февраля 2016 г.

2. Электронный парамагнитный резонанс в материаловедении

Одним из традиционных направлений работ в КФТИ является ЭПР-исследование материалов для квантовой электроники, твердотельных лазеров, изучение структуры, магнитных и оптических свойств парамагнитных центров, образованных примесными ионами переходных групп в диэлектрических кристаллах, определение спиновых уровней энергии. С помощью ЭПР-спектроскопии в последние годы было установлено, что в ряде случаев парамагнитные центры в лазерных кристаллах стремятся к ассоциации. Было показано, что в синтетическом форстерите Mg_2SiO_4 концентрация пар из двух близко расположенных примесных ионов Cr^{3+} , Ho^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} на несколько порядков превосходит число таких пар, ожидаемых при случайном пуассоновском распределении [1, 2]. Оказалось, что такой самоорганизации димеров в форстерите не наблюдается для ионов Tm^{3+} .

3. Поиск молекулярных магнитов

Ещё одним из традиционных направлений исследований в КФТИ является развитие ЭПР-спектроскопии спиновых кластеров. На начальном этапе эти исследования были в основном нацелены на выяснение закономерностей обменного взаимодействия между ионами переходных элементов, влияния различных факторов на знак и величину обменного интеграла и анизотропию этого взаимодействия. Такую информацию удаётся получить посредством детального теоретического анализа формы спектров ЭПР.

В настоящее время эти работы сфокусированы на поиске спиновых кластеров, которые могли бы служить в качестве мономолекулярных магнитов, которые можно было бы использовать как магнитные молекулярные сенсоры или применять для хранения и обработки информации [3]. Актуальность указанных поисков обусловлена тем, что мономолекулярные магниты в принципе могут быть использованы в качестве кубитов в квантовых компьютерах. Особый интерес вызывают кластеры с ионами диспрозия Dy^{3+} , обладающие большой анизотропией магнитных свойств. Несмотря на то что ЭПР может дать непосредственную информацию и об анизотропии локальных магнитных свойств ионов Dy , и о характере спин-спинового взаимодействия в кластерах, исследования методом ЭПР таких систем практически отсутствуют. Насколько нам известно, первое исследование методом ЭПР кластеров с ионами диспрозия, обладающих мономолекулярными свойствами, выполнено в КФТИ [3].

4. Пространственное расположение парамагнитных центров ("архитектура" спиновых меток)

Пространственное расположение парамагнитных центров (ПЦ) в твёрдых телах имеет большое значение для радиационной химии, фотохимии, квантовой электроники, реализации квантовых вычислений с использованием электронных спинов в качестве кубитов и т.д. Адресное внедрение спиновых меток в белковые молекулы открывает возможность создавать заданные спи-

новые архитектуры. Детальная информация о пространственном расположении этих спиновых меток помогает, например, определить структуру белков, которые не удаётся кристаллизовать.

Расстояние между ПЦ и их взаимное расположение в пространстве определяют величину диполь-дипольного (ДД) спин-спинового взаимодействия между ПЦ. Поэтому взаимное расположение ПЦ можно установить, если найти способ измерить параметр ДД-взаимодействия. Это можно сделать с помощью методов спектроскопии ЭПР.

Регистрация эффекта ДД-взаимодействия между ПЦ в ЭПР-экспериментах — не совсем тривиальная задача. Действительно, во многих случаях для ПЦ в твёрдых телах масштаб ДД-взаимодействия на несколько порядков меньше, чем масштаб сверхтонкого взаимодействия с магнитными ядрами, разброс зеемановских частот электронных спинов ПЦ вследствие анизотропии g -тензора и/или неоднородности внешнего магнитного поля. В этих условиях чрезвычайно трудно извлечь вклад ДД-взаимодействия в электронную спиновую динамику на фоне других вкладов, если использовать методы стационарной ЭПР-спектроскопии. На помощь приходят импульсные методы ЭПР-спектроскопии.

Импульсные методы ЭПР, основанные на наблюдении сигналов электронного спинового эха, позволяющие избавиться от маскирующего эффекта неоднородного уширения резонансных частот и выделить непосредственно вклад сравнительно малого ДД-взаимодействия. Например, если для пары парамагнитных частиц сверхвысокочастотные (СВЧ) импульсы, формирующие сигналы так называемого первичного электронного спинового эха, возбуждают оба партнёра пары, то амплитуда сигнала эха $V(2\tau) = V_0 \cos(D_{AB}\tau)$ осциллирует с частотой, которая соответствует энергии ДД-взаимодействия D_{AB} (здесь τ — интервал времени между двумя СВЧ-импульсами, формирующими сигнал первичного спинового эха).

Импульсная ЭПР-спектроскопия в настоящее время стала важнейшим методом исследования пространственного распределения ПЦ в твёрдых телах. Большой толчок развитию этого направления дала разработка двойного (двухчастотного) импульсного ЭПР-метода (двойной электрон-электронный резонанс — ДЭЭР). Впервые этот метод был предложен и экспериментально реализован для определения функции распределения по расстояниям между партнёрами для пар свободных радикалов, которые образуются при фотоллизе [4]. В работе [4] был предложен трёхимпульсный протокол эксперимента. Согласно этому протоколу в моменты времени $t = 0$ и $t = \tau$ на резонансной частоте ω_A спинов типа А подаются $\pi/2$ - и π -СВЧ-импульсы — первый и третий импульсы протокола, которые формируют наблюдаемый в эксперименте сигнал спинового эха в момент $t = 2\tau$. Дополнительно на резонансной частоте ω_B спинов типа В подаётся π -СВЧ-импульс в момент $t = T$. В эксперименте τ фиксируется, а T изменяется в интервале $(0, \tau)$.

В этой ситуации наблюдаемый сигнал описывается выражением [4]

$$V(T, \tau) = V_0(1 - p_B + p_B \cos(D_{AB}T)), \quad (1)$$

где V_0 — амплитуда сигнала без СВЧ-накачки, p_B — вероятность инверсии В-спина СВЧ-импульсом накачки в

момент $t = T$, D_{AB} — параметр ДД-взаимодействия, который для парамагнитного центра с изотропным g -фактором имеет вид

$$D_{AB} = \frac{g_A g_B \beta^2 (1 - 3 \cos^2 \theta) / r_{AB}^3}{\hbar} \equiv D_{0AB} (1 - 3 \cos^2 \theta),$$

$$H_{d-d} = \hbar D_{AB} S_{Az} S_{Bz}.$$

Здесь r_{AB} — расстояние между А и В, θ — угол между вектором r_{AB} и направлением внешнего магнитного поля.

Уравнение (1) стало широко применяться в ДЭЭР-исследованиях для определения расстояния между парамагнитными метками в биологических молекулах даже в таких ситуациях, когда условия применимости (1) заведомо не выполняются. Вывод уравнений (1) был основан на предположении, что в ДЭЭР-эксперименте ни один из СВЧ-импульсов не возбуждает оба партнёра пары. Это возможно, если партнёры пары ПЦ имеют совершенно разные резонансные частоты и спектры ЭПР партнёров пары не перекрываются. Но на практике в большинстве случаев оба партнёра пары являются нитроксильными радикалами, так что спектры ЭПР спиновых меток в паре очень сильно перекрываются или даже совпадают. Это означает, что для таких систем в ДЭЭР-эксперименте каждый из СВЧ-импульсов может в той или иной степени возбудить оба партнёра пары, и поэтому уравнение (1) нельзя применять для интерпретации данных ДЭЭР-экспериментов.

В работах [5, 6] мы обобщили теорию трёх- и четырёхимпульсных протоколов ДЭЭР-экспериментов для систем парамагнитных частиц с перекрывающимися ЭПР-спектрами. Теория развита для случая, когда ширина спектра ЭПР существенно больше разности несущих частот СВЧ-импульсов, возбуждающих сигнал ДЭЭР. Для трёхимпульсного протокола эксперимента вклад спинов А пар АВ в наблюдаемый сигнал описывается выражением

$$V(T, \tau) = V_0 [(1 - p_A)(1 - p_B) + p_A(1 - p_B) \cos(D_{AB}\tau) + p_B(1 - p_A) \cos(D_{AB}T)] + p_A p_B \cos[D_{AB}(\tau - T)]. \quad (2)$$

В уравнениях (1), (2) p_B равны между собой, а p_A — вероятность инверсии В-спина СВЧ-импульсом в момент $t = \tau$. Вклад спинов В пар АВ в наблюдаемый сигнал описывается выражением (2), если поменять индексы, $A \leftrightarrow B$. Отметим, что уравнение (2) переходит в уравнение (1), если партнёр рассматриваемого спина в паре не возбуждается импульсом в момент $t = \tau$ т.е. $p_A = 0$.

Из сравнения уравнений (1) и (2) видно, что перекрывание спектров ЭПР и спектров возбуждения спиновых меток приводит к появлению новых слагаемых в наблюдаемом сигнале. На практике наряду с трёхимпульсным протоколом ДЭЭР-экспериментов применяется четырёхимпульсный. В последнем случае, так же как и в трёхимпульсном протоколе, для пары спинов наблюдаемый сигнал содержит только одно слагаемое, зависящее от интервалов времени между импульсами, если спектры ЭПР спинов пары не перекрываются. Если эти спектры перекрываются, то в общем случае появляется ещё шесть дополнительных слагаемых [6]. Дополнительные слагае-

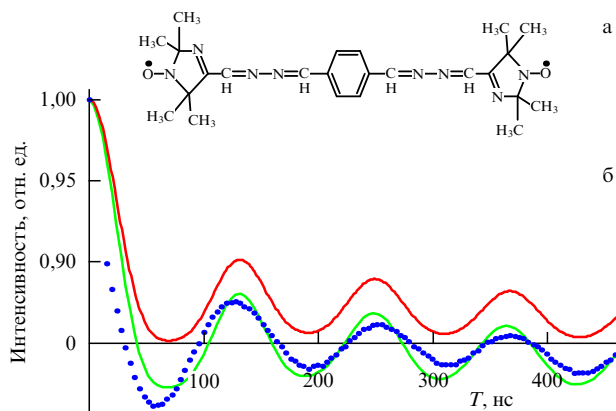


Рис. 1. (а) Структурная формула изученного бирадикала. (б) Зависимость интенсивности сигнала ДЭЭР от интервала времени T между первым и вторым СВЧ-импульсами. Кружками показаны данные опыта. Сплошные кривые показывают результаты расчёта с помощью уравнения (1) (верхняя кривая) и с помощью уравнения (2) (нижняя кривая).

мые не содержат новых частот модуляции наблюдаемого сигнала в ДЭЭР-экспериментах, но они имеют разные фазы и могут весьма существенно изменить амплитуду наблюдаемого сигнала, глубину его модуляции, которая формируется как сумма нескольких вкладов. Роль этих дополнительных слагаемых возрастает с увеличением числа спиновых меток в кластерах. Поэтому их учёт становится совершенно необходимым, когда ДЭЭР-метод используется для определения "архитектуры" расположения в пространстве трёх и более спиновых меток и, в частности, определения числа спиновых меток в таких кластерах.

С целью апробации теории мы экспериментально исследовали поведение ДЭЭР-сигнала для бирадикалов. Результаты эксперимента для одного из бирадикалов приведены на рис. 1. Там же представлены результаты численных расчётов согласно уравнению (1), без учёта перекрывания спектров ЭПР спинов пары, и согласно уравнению (2), т.е. с учётом реального перекрывания этих спектров.

Рисунок 1 показывает, что с помощью (2) удаётся добиться лучшего согласия теоретических результатов с экспериментальными. Из частоты модуляции наблюдаемого сигнала было рассчитано расстояние между радикальными центрами. Оно оказалось равным 1,7 нм.

Теория ДЭЭР была обобщена [5, 6] для случая кластеров, содержащих три и более парамагнитных частиц. Получено теоретическое выражение для сигнала спинового эха в трёх- и четырёхимпульсном вариантах ДЭЭР-экспериментов для кластеров парамагнитных центров в случае, когда парамагнитные центры имеют перекрывающиеся спектры ЭПР, включая ситуацию полирадикалов, содержащих одинаковые нитроксильные радикалы.

Актуальность этой работы связана с тем, что в биологических приложениях ДЭЭР для исследования структуры биомолекул в качестве спиновых меток используются нитроксильные радикалы с сильно перекрывающимися (и даже совпадающими) спектрами ЭПР.

ДЭЭР-эксперименты с использованием нитроксильных радикалов в качестве спиновых меток позволяют измерить расстояния в интервале $\approx 1,5-8$ нм. Такую оценку можно получить из следующих соображений.

При меньших, чем 1,5 нм, расстояниях между ПЦ ДД-взаимодействие интерферирует с относительно сильным обменным взаимодействием, что затрудняет выделение ДД-взаимодействия и определение расстояния между ПЦ. Спад сигналов спинового эха для нитрокислых радикалов происходит на временах порядка 1 мкс. Для того чтобы модуляция сигнала успела проявиться, частота модуляции должна быть больше нескольких мегагерц. Из этого условия получается оценка верхней границы, примерно 8–10 нм, расстояний, которые можно определить с помощью ДЭЭР-экспериментов.

5. Гиперполяризация электронных спинов в ходе спин-зависимых фотоиндуцированных процессов

Спин-зависимые процессы вызывают большой интерес. Примерами могут служить рекомбинация свободных радикалов, внутримолекулярные безызлучательные интеркомбинационные переходы и др. В последние десятилетия показано, что ЭПР имеет огромные возможности в исследовании таких процессов. Это связано с несколькими обстоятельствами. В спин-зависимых процессах участвуют неспаренные электроны, парамагнитные частицы. Значит, для их исследования можно использовать эффект ЭПР, методы ЭПР-спектроскопии. Элементарные спин-зависимые молекулярные акты нередко происходят в наносекундном масштабе времени. Современные методы времяразрешённой и импульсной ЭПР-спектроскопии позволяют в реальном времени наблюдать динамику электронных спинов на временных масштабах вплоть до наносекундных. Наблюдение эффекта ЭПР в ходе спин-зависимых процессов позволяет получать уникальную информацию, выявляет детальный механизм этих процессов. В свою очередь исследование спин-зависимых процессов дало мощный импульс дальнейшему развитию самой ЭПР-спектроскопии. Дело в том, что в ходе спин-зависимых процессов электронные спины оказываются в таких неравновесных состояниях, которые трудно, а может быть и невозможно, было бы приготовить, если бы элементарные процессы не подчинялись определённым спиновым правилам отбора.

В качестве примера рассмотрим фотоионизацию молекул в конденсированной среде. В большинстве случаев основное электронное состояние молекул имеет суммарный спин электронов $S = 0$. Фотоионизация индуцируется электрическим дипольным переходом, поэтому спиновое состояние электронов в таком элементарном акте сохраняется. Следовательно, сразу после фотоионизации молекулы M образуется ион M^+ с одним неспаренным электроном и электрон. Таким образом, появляются две парамагнитные частицы, и, казалось бы, можно наблюдать эффект ЭПР. Но эта пара парамагнитных частиц, каждая из которых имеет электронный спин $S = 1/2$, образуется в синглетном состоянии с суммарным спином нуль, а он не должен наблюдаться в ЭПР-эксперименте. Если спиновая динамика в паре может изменить спиновую мультиплетность, например, в данном примере могут происходить синглет-триплетные переходы, то тогда можно наблюдать эффект ЭПР. Отметим, что в рассмотренном примере интенсивность сигнала в ЭПР-эксперименте будет осциллировать.

Фотоиндуцированная спиновая гиперполяризация является результатом определённых спиновых правил отбора в элементарных молекулярных процессах, которые "приготавливают" электронные спины в коррелированном (когерентном) состоянии, и последующей спиновой динамики, в ходе которой формируется наблюдаемая в эксперименте дипольная спиновая поляризация. Для иллюстрации кратко отметим основные этапы формирования электронной спиновой гиперполяризации в рамках триплетного механизма поляризации.

Молекулы из синглетного основного электронного состояния S_0 при поглощении кванта света переходят в электронно-возбуждённое синглетное состояние S_1 . Далее спин-орбитальное взаимодействие индуцирует безызлучательный внутримолекулярный синглет-триплетный переход в возбуждённое триплетное состояние T . Синглет-триплетные переходы, вызванные спин-орбитальной связью, являются селективными, триплетные спиновые состояния T_x, T_y, T_z заселяются неодинаково. Обозначим через P_x, P_y, P_z вероятности заселения собственных состояний триплета в нулевом магнитном поле T_x, T_y, T_z соответственно. Но в условиях, когда спин-орбитальное взаимодействие много больше зеемановского взаимодействия, можно считать, что и во внешнем магнитном поле триплетные молекулы образуются в начальном состоянии, которое в базе функций T_x, T_y, T_z описывается матрицей плотности

$$\rho_T(0) = \{ \{P_x, 0, 0\}, \{0, P_y, 0\}, \{0, 0, P_z\} \}. \quad (3)$$

Для этой матрицы плотности средние значения S_x, S_y, S_z равны нулю, т.е. триплетные молекулы появляются в состоянии с нулевым спиновым дипольным моментом. Однако триплетные молекулы рождаются в состоянии с не равным нулю квадрупольным спиновым моментом. Действительно, для состояния (3) имеем

$$Q_{xy} = \langle S_x^2 - S_y^2 \rangle = P_y - P_x, \\ Q_{zz} = \left\langle S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right\rangle = \frac{P_x + P_y - 2P_z}{3}. \quad (4)$$

Спин-гамильтониан молекулы в триплетном состоянии можно представить в виде суммы зеемановского взаимодействия H_Z и межэлектронного спин-спинового взаимодействия H_{ss} :

$$H_T = H_Z + H_{ss}, \quad H_Z = \beta Sg\mathbf{B}, \quad H_{ss} = SDS, \quad (5)$$

где β — электронный магнетон, g — тензор спектроскопического расщепления, D — тензор расщепления спиновых состояний триплета в нулевом магнитном поле. В системе главных осей D -тензора спин-гамильтониан H_{ss} можно представить в виде

$$H_{ss} = D \left(S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right) + E(S_x^2 - S_y^2). \quad (6)$$

Спин-гамильтониан (5) не коммутирует с компонентами тензора квадрупольного и дипольного моментов. Поэтому в результате спиновой динамики квадрупольный момент изменяется и одновременно появляется дипольный спиновый момент. Появление дипольного момента легко рассчитать на сравнительно малых временах [7]. Применяв временную теорию возмущений,

получаем, что дипольный момент возникает во втором порядке по времени. Усредняя по всем возможным ориентациям триплетной молекулы в пространстве, получаем среднее значение дипольной спиновой гиперполяризации триплетной молекулы:

$$M(T) = \frac{1}{3} gB_0 [3E(P_y - P_x) + D(P_x + P_y - 2P_z)] \frac{t^2}{\hbar^2} = \frac{1}{3} gB_0 (3EQ_{xy} + DQ_{zz}) \frac{t^2}{\hbar^2}. \quad (7)$$

Из уравнения (7) видно, что дипольная спиновая поляризация молекулы в триплетном состоянии содержит два слагаемых, пропорциональных начальному значению двух компонент квадрупольного спинового момента триплетной молекулы, Q_{xy} и Q_{zz} (4).

В настоящее время нами исследуется фотоиндуцированная неравновесная гиперполяризация электронных спинов в супрамолекулах на основе комплексов металлопорфиринов. Порфирины имеют большие перспективы с точки зрения синтеза новых функциональных материалов. Соединения порфиринов с комплексами парамагнитных ионов позволяют получать материалы с заданными магнитными свойствами.

В работе [7] исследована спиновая динамика фотовозбуждённого состояния системы молекулы цинк-порфирина, ковалентно связанной с комплексом меди, ZnPCu. Протокол эхо-детектируемого ЭПР следующий. Подаётся СВЧ-импульс, который инвертирует намагниченность. В ходе последующей релаксации к равновесному значению намагниченность системы проходит через нуль. В этот момент подаётся лазерный импульс, который вызывает формирование неравновесной спиновой поляризации. Сразу после выключения лазерного импульса для наблюдения неравновесной поляризации спинов подаются два СВЧ-импульса, формирующие сигнал спинового эха. Такой протокол позволяет наблюдать непосредственно фотоиндуцированную спиновую поляризацию.

Экспериментальные данные времязрешённой ЭПР-спектроскопии (рис. 2) и метода эхо-детектируемого ЭПР показывают, что электронные спины субъединиц ZnPCu — фотовозбуждённого триплетного цинк-пор-

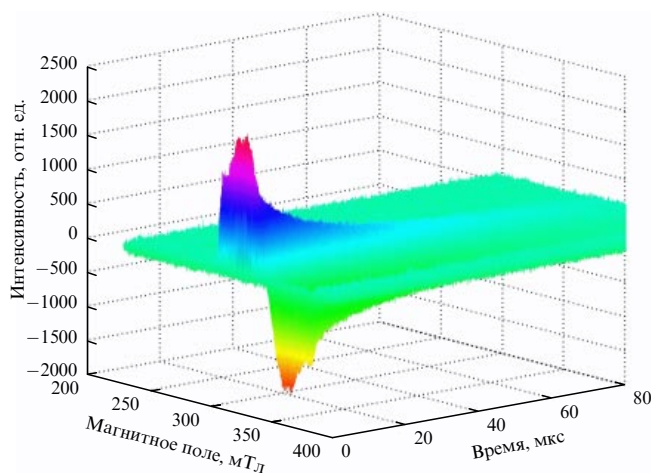


Рис. 2. Времязрешённый двумерный спектр ЭПР системы ZnPCu при температуре 40 К после фотовозбуждения.

фирина (спин $S = 1$) и иона меди (спин $S = 1/2$) — демонстрируют неравновесную гиперполяризацию. Такое наблюдение свидетельствует о наличии спин-спинового взаимодействия между этими двумя субъединицами. Форма ЭПР-спектров и данные эхо-детектируемой нутационной спектроскопии показывают, что это спин-спиновое взаимодействие меньше такового в триплетном возбуждённом порфирине. Результаты опытов удаётся интерпретировать при предположении, что спины триплетного цинк-порфирина гиперполяризуются по триплетному механизму, а спины ионов меди поляризуются благодаря переносу поляризации триплетного цинк-порфирина в результате спинового обмена, индуцированного обменным взаимодействием.

Симуляция спектра ЭПР триплетного возбуждённого состояния цинк-порфирина показала, что хорошего согласия с экспериментом можно достичь, если принять $D = 1100$ МГц, $E = 157$ МГц, $P_x = 0,15$, $P_y = 0$, $P_z = 0,85$. Подставляя эти параметры в уравнение (7), получаем $M(T) < 0$. Этот результат соответствует наблюдаемому в ЭПР-спектре положительному эффекту интегральной поляризации спина возбуждённого триплетного порфирина. Эксперимент показывает, что и спектр ЭПР иона меди демонстрирует эффект положительной интегральной поляризации спина иона меди. Это наблюдение свидетельствует о том, что в изученной системе перенос спиновой поляризации от порфирина к иону меди индуцируется обменным, а не диполь-дипольным взаимодействием. Из экспериментальных данных следует, что величина интегральной спиновой поляризации порфирина больше интегральной поляризации иона меди. Это наблюдение свидетельствует о том, что обменное взаимодействие между порфирином и ионом меди сравнительно слабое. В то же время обменное взаимодействие должно быть больше диполь-дипольного взаимодействия между спинами порфирина и иона меди. На основании этих рассуждений мы оцениваем обменный интеграл как $J \sim 10^8$ МГц.

6. Спиновый обмен в разбавленных растворах парамагнитных частиц

Бимолекулярные процессы играют большую роль в химической кинетике, катализе и т.д. Одним из бимолекулярных процессов является спиновый обмен — взаимный переворот спинов неспаренных электронов двух парамагнитных частиц при их столкновении. Спиновый обмен представляет самостоятельный интерес, но в большинстве случаев он служит модельным процессом для определения частоты и константы скорости бимолекулярных столкновений.

Современные методы ЭПР-спектроскопии позволяют с большой точностью находить скорость этого бимолекулярного процесса, так как спиновый обмен вызывает концентрационное уширение линий в спектре ЭПР, сдвиг положения линий, трансформирует симметричные по форме компоненты спектра ЭПР в асимметричные и др. Эти характерные изменения формы спектров ЭПР позволяют определять частоту спинового обмена в самых различных системах, даже, например, в таких сложных, как клетки живых организмов. Спиновый обмен является сравнительно простым бимолекулярным процессом, поэтому возможно создание детальной теории. Существует довольно хорошо развитая

теория для расчёта константы скорости спинового обмена между незаряженными парамагнитными частицами. Спиновый обмен широко используется в молекулярной биологии. Для иллюстрации применения спинового обмена можно сослаться на изучение доступности активных участков ферментов низкомолекулярным субстратам. С этой целью к структуре фермента можно адресным образом присоединить спиновую метку и добавить в систему спиновый зонд. Анализируя изменения формы спектра ЭПР спиновой метки при увеличении концентрации спинового зонда, можно получить полезную информацию о скорости спинового обмена, а в конечном счёте о доступности активных участков фермента для субстратов.

В биологических системах приходится иметь дело и с заряженными частицами, в связи с чем актуальным является теоретический анализ спинового обмена при парных столкновениях заряженных парамагнитных частиц. Кулоновское взаимодействие является дальнедействующим, поэтому даже при очень низких концентрациях частиц нельзя ограничиться только учётом их взаимодействия в моменты сближения двух частиц. Однако ситуация принципиально меняется, если рассматривать заряженные парамагнитные частицы (спиновые зонды) в электролитах. В электролитах благодаря дебаевскому экранированию взаимодействие двух зарядов приобретает близкодействующий характер, гиперболическая зависимость от расстояния r между зарядами $U \sim 1/r$ сменяется экспоненциально убывающей зависимостью, $U \sim (1/r) \exp(-r/r_D)$, где r_D — радиус дебаевского экранирования. Поэтому в электролитах при достаточно низких концентрациях заряженных спиновых зондов обоснованно развивать теорию парных столкновений.

Нами были сформулированы кинетические уравнения для одночастичных спиновых матриц плотности для заряженных спиновых зондов в электролитах с учётом парных столкновений. Вклад парных столкновений выражается через оператор эффективности парных встреч спиновых зондов P ; получены уравнения для расчёта P [8].

Рассмотрим систему со спин-гамильтонианом $H = \sum_k H(k) + \sum_{n,k} H(k,n)$, где $H(k)$ — спин-гамильтониан k -й частицы; $H(k,n) = J_0 \exp[-\kappa(r-r_0)] \mathbf{S}_k \mathbf{S}_n$, где r_0 — наименьшее расстояние между частицами при столкновении, \mathbf{S}_k — оператор спинового момента k -й частицы, κ задаёт крутизну спада обменного интеграла при увеличении расстояния между частицами. Кинетическое уравнение для одночастичной спиновой матрицы плотности имеет вид

$$\frac{\partial \rho_1(1)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [H(1), \rho_1(1)] - C \text{Tr}_2 P \rho_1(1) \rho_1(2),$$

$$P = \int W(r) G(r) d^3 \mathbf{r}.$$

Здесь супероператор $W(r)$ определяется обменным взаимодействием,

$$W(r) = \frac{i}{\hbar} J(r) [(\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2) \times E - E \times (\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2)],$$

$$J(r) = J_0 \exp[-\kappa(r-r_0)],$$

E — единичный оператор в пространстве двух спинов.

Супероператор $G(r)$ находится из решения краевой задачи:

$$L(r) G(r) + W(r) G(r) + [Q_0, G(r)] = 0,$$

$$Q_0 = \frac{i}{\hbar} (H_0 \times E - E \times H_0), \quad H_0 = H(1) + H(2).$$

Оператор $L(r)$ описывает дивергенцию потока парциальной матрицы спиновой плотности подансамбля пар спиновых зондов с заданным расстоянием \mathbf{r} между ними. Этот поток складывается из диффузионного потока и дрейфа спиновых зондов, вызванного потенциалом кулоновского взаимодействия,

$$L(r) \rho_2(\mathbf{r}) \equiv -\text{div} \mathbf{j}(\mathbf{r}),$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = -\mathbf{D} \text{grad} \rho_2(\mathbf{r}) - \frac{D}{kT} \rho_2(\mathbf{r}) \text{grad} U(\mathbf{r}),$$

$$U(\mathbf{r}) = \frac{q_1 q_2}{\epsilon r} \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right).$$

В этих уравнениях D — коэффициент взаимной диффузии двух спиновых зондов, q_1 и q_2 — заряды сталкивающихся спиновых зондов. Уравнение для $G(\mathbf{r})$ надо решить при граничных условиях: $\lim_{r \rightarrow \infty} G(\mathbf{r}) \rightarrow E$ при $r \rightarrow \infty$ согласно принципу ослабления корреляции ($\rho_2(r_{12}, t) \rightarrow \rho_1(t) \rho_1(t)$, $r_{12} \rightarrow \infty$), а на расстоянии наибольшего сближения спиновых зондов должно быть $j(r_0) = 0$.

Для численного решения приведённых уравнений была составлена разностная схема и разработан эффективный алгоритм расчёта. С помощью разработанного математического аппарата численно рассчитаны константы скорости бимолекулярного спинового обмена между одноимённо и разноимённо заряженными парамагнитными частицами в растворах для большого набора параметров обменного взаимодействия, диэлектрической проницаемости, радиуса дебаевского экранирования и коэффициента диффузии спиновых зондов.

Результаты расчётов позволяют сделать следующие заключения.

— Эффективный радиус спинового обмена уменьшается с возрастанием коэффициента взаимной диффузии. Благодаря этой зависимости эффективного радиуса спинового обмена от коэффициента диффузии константа скорости спинового обмена $K_{\text{ex}} = 4\pi R_{\text{eff}} D$ перестаёт быть линейной функцией коэффициента D взаимной диффузии частиц. Уменьшение эффективного радиуса с возрастанием коэффициента взаимной диффузии происходит из-за уменьшения времени пребывания двух сталкивающихся частиц в области эффективного обменного взаимодействия.

— Эффективный радиус спинового обмена зависит от крутизны спада обменного взаимодействия. Эффективное время пребывания частиц зависит не только от коэффициента диффузии, но и от крутизны спада обменного интеграла с возрастанием расстояния между частицами. Чем круче спад обменного интеграла, тем меньше область эффективного взаимодействия и в результате меньше эффективный радиус спинового обмена.

— Если эффективный радиус спинового обмена больше половины радиуса наибольшего сближения, то имеет место ситуация сильного спинового обмена. В случае разноимённо заряженных частиц кулоновское притяжение обеспечивает достаточно большое время

пребывания частиц в области взаимодействия. Поэтому для разноимённо заряженных радикалов, как правило, реализуется ситуация сильного обмена. В этом случае эффективный радиус обмена возрастает в логарифмической зависимости от величины обменного интеграла на расстоянии наибольшего сближения радикалов.

— При достаточно больших значениях коэффициента взаимной диффузии частиц и достаточно большой крутизне спада обменного интеграла спиновый обмен перестаёт быть сильным даже для столкновений разноимённо заряженных частиц.

Таким образом, нами впервые была разработана последовательная теория бимолекулярного спинового обмена в растворах заряженных парамагнитных частиц в электролитах с учётом протяжённого характера обменного взаимодействия. Создана программа для численного расчёта константы скорости спинового обмена. Разработанная теория была использована для анализа экспериментальных данных по концентрационному уширению линий спектра ЭПР заряженных спиновых зондов. Из сравнения экспериментальных данных и результатов расчётов найдены параметры обменного взаимодействия.

7. Поиск систем и реализация квантовых логических операций с использованием электронных спинов в качестве кубитов

Мы работаем над реализацией квантовых логических операций с использованием электронных спинов парамагнитных центров в качестве кубитов [9, 10]. Органические бирадикалы являются претендентами на роль двухкубитной системы, которая нужна, например, для реализации базовой логической операции "контролируемое нет" (Control NOT — CNOT). Однако наличие двух кубитов является необходимым, но не достаточным условием для того, чтобы тот или иной бирадикал мог действительно использоваться в реализации квантовых логических операций. Для этого бирадикалы должны обладать определёнными свойствами.

Во-первых, электронные спины в бирадикале должны иметь достаточно большие времена декогеренции. Мы считаем, что эти времена должны быть не менее нескольких микросекунд, по крайней мере заметно превышать 100 нс. В противном случае не удастся реализовать логические операции типа CNOT до того, как произойдёт релаксация квантовой когерентности в состоянии элект-

ронных спинов. Отметим, что, согласно нашему теоретическому анализу, для реализации CNOT на электронных спинах необходимо более 20 СВЧ-импульсов, а на это требуется время около 200 нс [9].

Во-вторых, величина спин-спинового взаимодействия между двумя радикальными центрами в бирадикале должна лежать в определённых пределах. Спин-спиновое взаимодействие не должно быть слишком малым, так как в противном случае оно не будет успевать формировать спиновую когерентность в паре спинов. Но это взаимодействие не должно быть и слишком сильным, в ином случае возникнут серьёзные проблемы с селективным по спину (адресным) возбуждением отдельных электронных спинов импульсами СВЧ-поля в ходе реализации логических операций на электронных спинах.

На данном этапе выполнения проекта мы изучаем свойства различных бирадикалов в поисках систем, которые могли бы использоваться в квантовых вычислениях. Времена спиновой декогеренции мы определяем с помощью метода электронного спинового эха. Например, спад сигнала так называемого первичного спинового эха (сигнала эха, который формируется двумя короткими СВЧ-импульсами) является прямым методом для измерения времени необратимой спиновой декогеренции. Форма спектров ЭПР в стационарных экспериментах и поведение наблюдаемых сигналов в импульсных ЭПР-экспериментах позволяют достаточно точно определить величину спин-спинового взаимодействия между радикальными центрами в бирадикалах. В поисках подходящих для реализации CNOT бирадикалов мы исследовали магнитно-резонансные и релаксационные параметры бирадикалов, присоединённых к фуллерену C₆₀, и бирадикалов на основе комплексов бета-дикетонатов лантаноидов (рис. 3).

Пока среди исследованных бирадикалов мы не нашли системы, которая бы удовлетворяла всем требованиям, предъявляемым к паре кубитов для реализации квантовой логической операции CNOT.

В квантовых вычислениях главную роль играет квантовая когерентность кубитов. Для электронных спинов в качестве кубитов релаксация когерентности происходит благодаря действию нескольких механизмов. Нами в работе [10] показано, что релаксацией электронной спиновой когерентности, связанной со сверхтонким взаимодействием, можно управлять с помощью последовательности СВЧ-импульсов.

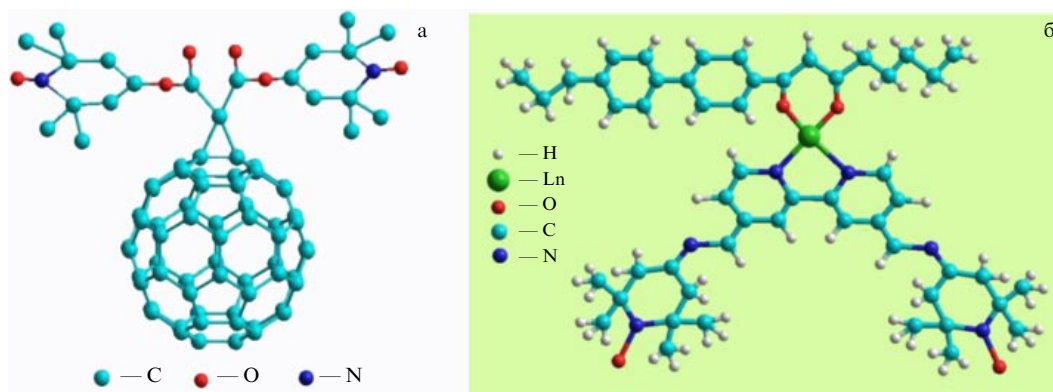


Рис. 3. (а) Изученные системы C₆₀ с одним присоединённым бирадикалом. (б) Бирадикалы, синтезированные на основе комплексов бета-дикетонатов лантаноидов.

В качестве примера мы рассмотрели последовательность импульсов, которая применяется в экспериментах Карра–Парселла. Теоретически и экспериментально было показано, что релаксация когерентности спинов замедляется с увеличением числа π -импульсов в карр-парселловской последовательности. Это наблюдение напоминает так называемый квантовый парадокс Зенона, который состоит в том, что измерение состояния квантовой системы замедляет квантовые вычисления (квантовую динамику). Чем чаще проводятся измерения над квантовой системой, тем медленнее происходит квантовая эволюция. Импульсы микроволнового поля в карр-парселловском протоколе эксперимента осуществляют унитарное преобразование (вращение) состояния спина, и поэтому их нельзя отождествлять с измерением, в котором состояние спина проектируется в определённое состояние. Но в то же время эти импульсы внешнего электромагнитного поля являются причиной формирования сигналов спинового эха, которые наблюдаются (измеряются) в эксперименте. Поэтому эти импульсы можно считать частью измерительного процесса.

Можно также отметить, что микроволновое поле мы рассматриваем в рамках классической физики, а измерительные инструменты в квантовой механике должны быть классическими. Имея в виду приведённые выше соображения, мы считаем, что в экспериментах с карр-парселловским протоколом замедление расфазировки электронных спинов из-за спектральной диффузии, вызванной сверхтонким взаимодействием электронных спинов с магнитными ядрами матрицы, феноменологически можно рассматривать как своеобразный "квантовый эффект Зенона". Отметим, что наблюдаемое замедление фазовой релаксации спинов в карр-парселловском эксперименте можно также трактовать как проявление усреднения микроволновыми импульсами взаимодействия электронного спина с магнитными ядрами. Но с точки зрения перспективы квантовых вычислений на электронных спинах представляется весьма интересным трактовать замедление фазовой релаксации вследствие спектральной диффузии, которое возникает в карр-парселловском эксперименте, как своеобразное проявление квантового эффекта Зенона.

Проявление квантового эффекта Зенона в карр-парселловском протоколе эксперимента даёт основание ожидать, что этот эффект может проявляться и в других протоколах с применением последовательностей им-

пульсов микроволнового поля. Например, в работе [9] показано, что для реализации логической квантовой операции CNOT надо приложить длинную последовательность микроволновых импульсов. На основании приведённых выше результатов и рассуждений мы ожидаем, что при реализации CNOT на электронных спинах вклад магнитных ядер в расфазировку (декогеренцию) электронных спинов может быть уменьшен благодаря квантовому эффекту Зенона. Мы планируем исследовать этот вопрос в ближайшем будущем. Обсуждаемый эффект Зенона в протоколах многоимпульсных экспериментов может быть использован также для решения задач коррекции ошибок в ходе реализации квантовых вычислений.

8. Заключение

Приведённые примеры применения ЭПР-спектроскопии показывают, что ЭПР имеет большие перспективы в решении научных проблем физики, химии, молекулярной биологии, в создании научных основ спиновых технологий и что Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского вносит достойный вклад в развитие ЭПР-спектроскопии и её применения.

Благодарности. Автор очень благодарен своим коллегам В.К. Воронковой, Р.Т. Галееву, Р.Б. Зарипову, А.Е. Мамбетову, А.А. Суханову, В.Ф. Тарасову за сотрудничество. Работа поддерживается государственным заданием и программой фундаментальных исследований президиума РАН.

Список литературы

1. Tarasov V F et al., in *Modern Development of Magnetic Resonance 2015, Kazan, Russian Federation, September 22–26, Abstracts of the Intern. Conf.* (Ed. K M Salikhov) (Kazan: Zavoisky Physical-Technical Institute, 2015) p. 138
2. Konovalov A A et al. *Appl. Magn. Reson.* **45** 193 (2014)
3. Baniodeh A et al. *Dalton Trans.* **42** 8926 (2013)
4. Милов А Д, Салихов К М, Щиров М Д *ФТТ* **23** 975 (1981); Milov A D, Salikhov K M, Shirov M D *Sov. Phys. Solid State* **23** 565 (1981)
5. Salikhov K M, Khairuzhdinov I T, Zarirov R B *Appl. Magn. Reson.* **45** 573 (2014)
6. Salikhov K M, Khairuzhdinov I T *Appl. Magn. Reson.* **46** 67 (2015)
7. Sukhanov A A et al. *Appl. Magn. Reson.* **46** 1199 (2015)
8. Salikhov K M et al. *Appl. Magn. Reson.* **45** 911 (2014)
9. Volkov M Yu, Salikhov K M *Appl. Magn. Reson.* **41** 145 (2011)
10. Zarirov R et al. *Phys. Rev. B* **88** 094418 (2013)

Electron paramagnetic resonance applications: promising developments at the E.K. Zavoisky Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences

K.M. Salikhov

E.K. Zavoisky Kazan Physical-Technical Institute, Kazan Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, ul. Sibirskii trakt 10/7, 420029 Kazan, Russian Federation
E-mail: kevsalikhov@mail.ru

This paper briefly reviews the advances made in recent years at the E.K. Zavoisky Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences in EPR spectroscopy and its applications to topical problems.

Keywords: electron spins, electron paramagnetic resonance, spin hyperpolarization, qubits, bimolecular collisions

PACS numbers: 01.10.Fv, **01.52.+r**, **76.30.-v**

Bibliography — 10 references

Received 4 February 2016

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **186** (6) 659–666 (2016)
DOI: 10.3367/UFNr.2016.02.037760

Physics – Uspekhi **59** (6) (2016)
DOI: 10.3367/UFNe.2016.02.037760