

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

**Состояние теории спинового обмена
в разбавленных растворах парамагнитных частиц.
Новая парадигма спинового обмена
и его проявлений в ЭПР-спектроскопии**

К.М. Салихов

Приведены кинетические уравнения для одиночастичных спиновых матриц плотности с учётом гейзенберговского обменного взаимодействия при бимолекулярных столкновениях частиц и диполь-дипольного спин-спинового взаимодействия между частицами. Показано, что весьма слабые по сравнению с обменным взаимодействием индивидуальных парамагнитных частиц могут привести к неэквивалентному спиновому обмену. Перенос спиновой когерентности формирует коллективные моды движения квантовой когерентности спинов. Линии коллективных резонансов имеют смешанную форму (поглощение + дисперсия). Приведена новая интерпретация явления обменного сужения спектра при достаточно большой скорости переноса спиновой когерентности. Изложена скорректированная теория парамагнитной релаксации парамагнитных частиц в разбавленных растворах, вызванная диполь-дипольным взаимодействием. Представлена современная парадигма спинового обмена.

Ключевые слова: спиновые зонды, обменное и диполь-дипольное взаимодействие, константа скорости спинового обмена, декогеренция спинов, перенос спиновой когерентности, форма ЭПР-спектров, смешанная форма линий спектра (поглощение + дисперсия), обменное сужение спектров

PACS numbers: 75.50.Mm, 75.78.-n, 76.30.-v

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.08.038421>**Содержание**

1. Введение (1017).
 2. Расчёты константы скорости бимолекулярного спинового обмена (1019).
 - 2.1. Взаимный переворот спинов для частиц со спином $S = 1/2$.
 - 2.2. Кинетические уравнения для спиновой матрицы плотности в модели внезапных столкновений частиц.
 - 2.3. Расчёты константы скорости спинового обмена в приближении внезапного включения обменного взаимодействия.
 - 2.4. Кинетические уравнения для бимолекулярного спинового обмена с учётом протяжённого характера обменного взаимодействия.
 - 2.5. Расчёты эффективного радиуса спинового обмена для частиц с произвольными спинами с учётом протяжённого характера обменного взаимодействия и диффузионного прохождения частицами области взаимодействия.
 - 2.6. Спиновый обмен в электролитах между заряженными частицами со спином $S = 1/2$.
 3. Парамагнитная релаксация, вызванная спин-спиновым диполь-дипольным взаимодействием парамагнитных частиц в жидкости (1030).
 - 3.1. Спин-гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия парамагнитных частиц.
 - 3.2. Кинетические уравнения для опи-
- сания электронной парамагнитной релаксации в жидкостях, вызванной диполь-дипольным взаимодействием.
- 3.3. Кинетические уравнения для типичных условий ЭПР-экспериментов.
 4. Проявление спинового обмена и диполь-дипольного взаимодействия в форме ЭПР-спектров свободных радикалов (1033).
 - 4.1. Общее решение для формы ЭПР-спектра для растворов радикалов.
 - 4.2. Новый взгляд на роль переноса спиновой когерентности. Коллективные моды эволюции спиновой когерентности системы.
 - 4.3. Коллективные моды движения спиновой когерентности для модельных систем.
 5. Как можно извлечь из ЭПР-спектров скорость спинового обмена? (1037).
 - 5.1. Общие наблюдения.
 - 5.2. Методика определения константы скорости спинового обмена из анализа ЭПР-спектров.
 6. Перспективы использования спинового обмена (1041).
 7. Заключение. Смена парадигмы спинового обмена (1042).
- Список литературы (1043).

1. Введение

Спиновым обменом называют изменения спинового состояния неспаренных электронов, вызванные обменным взаимодействием при бимолекулярных столкновениях парамагнитных частиц. При столкновении парамагнитных частиц волновые функции электронов перекрываются и энергия электронов зависит от суммарного электронного спина сталкивающихся частиц. Зависимость энергии от спиновой мультиплетности можно описать, добавив в гамильтониан обменное взаимодействие

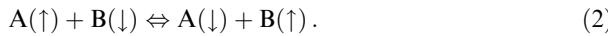
К.М. Салихов. Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Федерального исследовательского центра "Казанский научный центр РАН", ул. Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Российской Федерации
E-mail: salikhov@kfti.knc.ru

Статья поступила 28 июня 2018 г., после доработки 17 августа 2018 г.

ствие в виде [1, 2]

$$V_{\text{ex}} = \hbar J(r_{12}) \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2. \quad (1)$$

Здесь J — обменный интеграл в единицах круговой частоты, r_{12} — расстояние между сталкивающимися частицами, $\mathbf{S}_{1,2}$ — операторы их спиновых моментов, измеренных в единицах \hbar . Для частиц со спином $S = 1/2$ элементарным актом спинового обмена может быть взаимный переворот спинов двух частиц, А и В,



Стрелки указывают две возможные ориентации электронного спинового момента по отношению к оси квантования. Элементарный акт (2) будем называть эквивалентным спиновым обменом. Возможные изменения состояния спинов при столкновении частиц А и В не сводятся только к такому эквивалентному спиновому обмену. Дело в том, что при столкновении проявляют себя, наряду с обменным взаимодействием, спиновые взаимодействия индивидуальных частиц, такие как, например, сверхтонкое взаимодействие электронов с магнитными ядрами и др.

Предположим, что расщепление спиновых уровней индивидуальных частиц можно характеризовать параметром Δ . Тогда очевидно, что для реализации эквивалентного спинового обмена необходимым условием является

$$|J| \gg |\Delta|. \quad (3)$$

Но это условие не является достаточным. Чтобы можно было пренебречь расщеплением спиновых уровней индивидуальных частиц при расчётах эффективности спинового обмена, должно быть выполнено ещё одно условие:

$$|\Delta| \tau_c < 1, \quad (4)$$

где τ_c — время столкновения. Если условия (3), (4) не выполнены, то следует ожидать, что обменное взаимодействие при бимолекулярных столкновениях не будет приводить к спиновому обмену в понимании этого термина как эквивалентного обмена. Однако термин "спиновый обмен" употребляется и в более широком смысле — так называют любые изменения в состоянии спинов сталкивающихся частиц, даже если обменное взаимодействие "интерферирует" с другими спин-зависимыми взаимодействиями частиц. При выполнении условий

$$|J| \tau_c > 1 \text{ или } |J| \tau_c < 1 \quad (5)$$

обменное взаимодействие квалифицируется как сильное или как слабое соответственно. Частоту бимолекулярных столкновений в конденсированной фазе впервые рассчитал Смолуховский [3], который получил известное выражение для частоты столкновений выделенной молекулы типа А с молекулами типа В,

$$Z_{\text{A0}} = 4\pi(r_A + r_B)(D_A + D_B)C_B \equiv K_D C_B, \quad (6)$$

где $K_D \equiv 4\pi b D_{\text{AB}}$.

Здесь r_A и r_B — радиусы шаров, изображающих молекулы, C_B — концентрация молекул типа В, D_A и D_B — коэффициенты диффузии молекул А и В соответственно, $D_{\text{AB}} = D_A + D_B$, $b = r_A + r_B$ — расстояние наибольшего сближения шаров, называемое радиусом столкновения, а

также введена константа K_D скорости бимолекулярных столкновений, которая называется константой в том смысле, что она не зависит от концентрации частиц. Отметим, что при измерении концентрации как числа спинов в 1 см³ размерность K_D [см³ с⁻¹].

В конденсированной среде одна и та же пара молекул может сталкиваться многократно, как это показано экспериментально в работе [4]. Происходят повторные столкновения двух молекул в одной и той же паре. Имея в виду такие повторные столкновения в одной и той же паре частиц в конденсированной среде, можно говорить о бимолекулярных встречах, которые включают в себя первое и все повторные столкновения в выделенной паре молекул. Статистика повторных столкновений довольно подробно обсуждена в книгах [5, 6]. Формула Смолуховского (6) даёт частоту первых столкновений. Для заряженных молекул (шаров) аналог формулы (6) получен Дебаем [7]:

$$Z_{\text{A0}} = 4\pi r_{\text{eff}} D_{\text{AB}} C_B, \quad r_{\text{eff}} = f_D b, \quad (7)$$

причём для разноимённо заряженных молекул параметр $f_D > 1$, а для одноимённо заряженных — $f_D < 1$ [7, 8].

Бимолекулярные процессы характеризуются отнесённой к единичной концентрации молекул величиной, которая называется константой скорости процесса. В случае спинового обмена константа скорости может быть представлена в виде

$$K_{\text{ex}} = 4\pi r_{\text{ex}} D_{\text{AB}}. \quad (8)$$

Эффективный радиус r_{ex} зависит от взаимодействия между молекулами. Но r_{ex} также аккумулирует в себе эффект повторных столкновений, влияющих на общее время, в течение которого пара спинов находится в области взаимодействия при их встрече. Ниже показано, что для результата встречи может иметь значение и спиновая динамика частиц в промежутках времени между повторными столкновениями.

Важным аспектом теории спинового обмена является описание проявления спинового обмена в спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Первая теоретическая интерпретация наблюдавшихся в ЭПР-экспериментах изменений формы спектра была дана в работе [9]. Для описания формы спектра было предложено [9] добавить в уравнение движения намагниченности парамагнитных частиц слагаемые, аналогично тому, как это делается в химической кинетике:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mathbf{M}_A}{\partial t} \right)_{\text{ex}} &= -K_{\text{ex}} C_B \mathbf{M}_A + K_{\text{ex}} C_A \mathbf{M}_B, \\ \left(\frac{\partial \mathbf{M}_B}{\partial t} \right)_{\text{ex}} &= K_{\text{ex}} C_B \mathbf{M}_A - K_{\text{ex}} C_A \mathbf{M}_B. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь \mathbf{M}_A и \mathbf{M}_B — векторы суммарной намагниченности спинов А и В соответственно.

Рассчитанные с учётом спинового обмена (9) ЭПР-спектры воспроизводят характерные трансформации спектра с возрастанием концентрации спинов. А именно, при медленном обмене линии спектра уширяются и сдвигаются к центру тяжести. С повышением скорости спинового обмена наступает явление обменного сужения спектра. Уширение линий спектра в области сравнительно медленного спинового обмена можно интерпретировать с помощью соотношения неопределённостей.

Спиновый обмен изменяет состояние спина, т.е. сокращает время жизни спина в заданном состоянии, а значит, приводит к "размытию" спиновых уровней энергии. Сужение спектра объясняется как эффект усреднения быстрым спиновым обменом тех взаимодействий парамагнитных частиц, которые вызывают расщепление их ЭПР-спектров. Но ситуация оказывается сложнее [10].

Более того, помимо обменного взаимодействия имеется спин-спиновое диполь-дипольное взаимодействие парамагнитных частиц, которое вызывает зависимость формы ЭПР-спектров от концентрации парамагнитных частиц. Таким образом, актуальной задачей является разделение вкладов бимолекулярного процесса спинового обмена и диполь-дипольного взаимодействия. Поэтому в настоящем обзоре кратко излагается и современное состояние теории парамагнитной релаксации спинов в невязких жидкостях за счёт диполь-дипольного взаимодействия. Важное место отведено новой парадигме трансформаций формы ЭПР-спектра, вызванных спиновым обменом и диполь-дипольным взаимодействием [10, 11].

Сорок лет назад мы совместно с К.И. Замараевым и Ю.Н. Молиным написали книги про спиновый обмен [12, 13], в которых был представлен полный обзор исследований спинового обмена и его применений на тот момент. Эти книги были положительно оценены мировым научным сообществом и способствовали развитию метода спиновых зондов и его применений в химии, молекулярной биологии и медицине. Однако к настоящему моменту накопились подтверждённые экспериментами теоретические результаты, которые принципиально изменили наши представления о движении спинов неспаренных электронов парамагнитных частиц в их разбавленных растворах. Фактически произошла смена парадигмы спинового обмена и его проявлений в ЭПР-спектроскопии.

Теоретически был предсказан сдвиг резонансной частоты спинов, связанный со спиновой динамикой в ходе бимолекулярных встреч: в моменты непосредственного столкновения и в промежутках между столкновениями в одной и той же паре встретившихся частиц [14]. Этот сдвиг частоты был подтверждён и тщательно исследован экспериментально (см., например, [15–18]). Впервые последовательным образом была рассчитана константа скорости спинового обмена между заряженными парамагнитными частицами со спином $1/2$ [19]. В эксперименте были тщательно измерены константы скорости спинового обмена между нитроксильными свободными радикалами [19, 20]. В ряде работ (см., например, [10, 11, 17, 18, 21, 22]) было продемонстрировано, что благодаря спиновому обмену индивидуальные линии спектра имеют смешанную форму: они представляют собой сумму симметричной и антисимметричной функций (см., например, [10, 11, 17, 18]). Впервые было экспериментально изучено и интерпретировано влияние анизотропного распределения спиновой плотности на "поверхности" парамагнитных частиц на скорость спинового обмена [23].

При изучении спинового обмена всегда надо учитывать, что наряду с обменным взаимодействием существует диполь-дипольное спин-спиновое взаимодействие, которое вносит вклад в спиновую динамику, зависящий также от концентрации спинов. За последние годы был пересмотрен вклад диполь-дипольного взаимодействия в декогеренцию спинов (см. [21, 22, 24]). Показано,

что, в отличие от обменного взаимодействия, диполь-дипольное взаимодействие стремится не сдвинуть линии спектра к их центру тяжести, а наоборот, "растолкать" их. Такая особенность вклада диполь-дипольного взаимодействия в декогеренцию спинов подтверждена экспериментально [18]. Для незаряженных частиц с произвольными спинами рассчитана константа скорости спинового обмена для диффузионного прохождения частицами области протяжённого обменного взаимодействия [25]. В результате этих исследований была сформулирована новая парадигма определения скорости спинового обмена из анализа ЭПР-спектров в области линейного отклика (см., например, [10, 11]).

Цель настоящего обзора состоит в том, чтобы достаточно полно представить сегодняшнее состояние теории бимолекулярного спинового обмена и его проявления в ЭПР-спектрах.

Для экспериментаторов особый интерес должен представлять раздел 5, в котором излагается современный протокол определения константы скорости спинового обмена из анализа формы ЭПР-спектров.

2. Расчёты константы скорости бимолекулярного спинового обмена

Модель внезапного включения обменного взаимодействия является наиболее простой из возможных моделей бимолекулярного спинового обмена в растворах, в связи с чем она чаще всего используется для расчёта константы скорости спинового обмена и для интерпретации экспериментальных данных по спиновому обмену. Поэтому здесь суммируются результаты теории бимолекулярного спинового обмена, полученные в рамках этой модели взаимодействия частиц при столкновениях.

Предполагается, что при встрече двух частиц происходит только одно столкновение, повторные столкновения не учитываются. Считается, что при столкновении обменное взаимодействие включается и выключается внезапно [26, 27]. В качестве элементарного акта спинового обмена рассматривается взаимный переворот спинов столкнувшихся частиц (2). В рамках этой модели эффективный радиус спинового обмена выражается как

$$r_{\text{ex}} = p_{\text{ex}} b, \quad (10)$$

где p_{ex} — вероятность спинового обмена при одном столкновении пары молекул в растворе. В рамках такой модели эффективный радиус r_{ex} спинового обмена между частицами всегда должен быть меньше радиуса столкновения шаров, так как вероятность не может быть больше единицы, $p_{\text{ex}} \leq 1$.

2.1. Взаимный переворот спинов для частиц со спином $S = 1/2$

Наибольшее число исследований спинового обмена проведено со стабильными свободными радикалами со спином $S = 1/2$, так как они имеют хорошие предпосылки для того, чтобы выступать в качестве спиновых зондов или спиновых меток. В этом случае вероятность взаимного переворота спинов (эквивалентного спинового обмена) и константа скорости эквивалентного спинового обмена соответственно имеют вид [26, 27]

$$p_{\text{ex}} = \frac{J^2 \tau_c^2 / 2}{1 + J^2 \tau_c^2}, \quad K_{\text{ex}} = p_{\text{ex}} K_D. \quad (11)$$

Здесь J — величина обменного интеграла на радиусе столкновения b в единицах [рад с^{-1}], τ_c — среднее время пребывания ансамбля сталкивающихся частиц на радиусе столкновения при столкновении пар. Согласно уравнению (11), в рамках модели внезапных столкновений $p_{\text{ex}} \leq 1/2$. Последнее означает, что в рамках этой модели на радиусе столкновения b константа скорости спинового обмена всегда должна быть не больше половины константы скорости бимолекулярных столкновений, рассчитанной по формулам (6) для нейтральных молекул или (7) для заряженных. Результат (11) получается следующим образом [26]. Обменное взаимодействие (1) вызывает взаимный переворот с вероятностью

$$p(t) = \sin^2 \frac{Jt}{2}. \quad (12)$$

Предполагается, что продолжительность столкновений t в ансамбле пар имеет пуассоновское распределение:

$$\varphi(t) = \frac{1}{\tau_c} \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right). \quad (13)$$

Усреднив по ансамблю вероятность взаимного переворота спинов, получаем (11). Уравнение (11) даёт нижнюю оценку эффективности спинового обмена, поскольку оно не учитывает повторных столкновений пары парамагнитных частиц. Повторные столкновения можно учесть, если считать, что в уравнении (11) время τ_c равно суммарному времени пребывания пары частиц в области обменного взаимодействия с учётом всех, первого и повторных, столкновений в области обменного взаимодействия. Чтобы найти это суммарное время столкновения двух частиц за время одной встречи, определим область обменного взаимодействия. Предположим, что обменное взаимодействие внезапно включается, когда расстояние между двумя частицами оказывается в узком интервале $(b, b + a)$, $a \ll b$. В рамках модели непрерывной диффузии молекул полное время, которое в ходе одной встречи обе частицы проводят в области конфигурационного пространства между сферами с радиусами b и $b + a$, имеет вид [5, 6]

$$\tau_{\text{cs}} = \frac{ba}{D_{AB}}. \quad (14)$$

Отметим, что использование полного времени (14) нахождения двух частиц в области обменного взаимодействия для расчёта эффективности p_{ex} (11) завышает её, так как при этом не учитывается декогеренция спинов, которая может произойти в интервалах времени между повторными столкновениями частиц на расстоянии включения обменного взаимодействия [21]. Отсюда можно заключить, что $\tau_{\text{cs}} > \tau_{\text{eff}} > \tau_c$. "Толщину" a области взаимодействия (14) можно оценить следующим образом. Для межмолекулярного обменного взаимодействия парамагнитных частиц обменный интеграл можно считать пропорциональным квадрату модуля интеграла перекрывания электронных орбиталей, занятых неспаренными электронами взаимодействующих молекул [2]. Поэтому можно ожидать, что обменный интеграл является экспоненциально убывающей функцией,

$$J_{AB}(r) = J_{AB}(b) \exp[-\chi(r - b)], \quad (15)$$

где $J_{AB}(b)$ — величина обменного интеграла на радиусе столкновения атомов, параметр χ характеризует крутизну спада обменного интеграла с возрастанием расстояния между взаимодействующими атомами. Для межатомных взаимодействий типичные значения $1/\chi \approx \approx 0,03 - 0,1$ нм [28]. Эту величину можно использовать для оценки "толщины" a (см. (14)) области обменного взаимодействия, т.е. $a \approx 1/\chi \approx 0,03 - 0,1$ нм. Для свободных радикалов обменный интеграл на расстоянии радиуса столкновения оценивается как $J_{AB}(b) \sim \sim 10^{12} - 10^{13}$ рад с^{-1} [12, 13]. Используя эти оценки, можно убедиться в том, что для свободных радикалов ожидается выполнение условия $J(b)\tau_{\text{eff}} \gg 1$. Тогда, согласно (11), $p_{\text{ex}} = 1/2$ и константа скорости спинового обмена равна половине константы скорости бимолекулярных столкновений, $K_{\text{ex}} = 2\pi b D_{AB}$. Однако выполнение условия $J(b)\tau_{\text{eff}} \gg 1$ означает, что и при $r > b$ обменный интеграл может быть достаточно велик и при расчёте скорости спинового обмена надо учитывать протяжённый характер обменного интеграла. Поэтому истинная константа скорости спинового обмена может стать равной константе скоростей первых столкновений шаров K_D (6) или даже превысить её. Теоретические расчёты константы скорости спинового обмена с учётом протяжённого характера обменного интеграла приведены в разделе 2.3.

2.2. Кинетические уравнения для спиновой матрицы плотности в модели внезапных столкновений частиц

В рамках модели внезапных столкновений последовательные кинетические уравнения для описания процессов спинового обмена в разбавленных растворах сформулированы в работе [29]. Рассмотрим раствор парамагнитных частиц А и В. Согласно [29] спины разбиваем на две подсистемы: изолированные парамагнитные частицы и пары частиц с включённым обменным взаимодействием. Обе подсистемы находятся в динамическом равновесии: например, выделенная парамагнитная частица А покидает подсистему изолированных спинов с частотой $K_D C_B$ (C_B — концентрация спинов) и образует пару АВ, а с частотой τ_c^{-1} пары распадаются на два изолированных спина.

Прежде чем выписать кинетические уравнения, введём обозначения: $H_0(k)$ — спин-гамильтониан изолированной k -й парамагнитной частицы, V_{ex} — спин-гамильтониан обменного взаимодействия в паре АВ при непосредственном соприкосновении частиц на радиусе столкновения (см. (1)), ρ — матрица плотности спина, $\rho^{(2)}$ — спиновая матрица плотности пары АВ. Предполагается, что в момент образования пары её матрица плотности равна прямому произведению спиновой матрицы плотности партнёров по столкновению. Как показано в [30, 31], предложенные в работе [29] кинетические уравнения можно представить в виде (см., например, [12, уравнения (1.131)])

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_A}{\partial t} &= -i\hbar^{-1} [H_A, \rho_A] - \\ &- K_D C_B (\rho_A - \text{Tr}_B \langle S(\tau) \rho_A \times \rho_B S^{-1}(\tau) \rangle), \\ \frac{\partial \rho_B}{\partial t} &= -i\hbar^{-1} [H_B, \rho_B] - \\ &- K_D C_A (\rho_B - \text{Tr}_A \langle S(\tau) \rho_A \times \rho_B S^{-1}(\tau) \rangle). \end{aligned} \quad (16)$$

В этих уравнениях введена матрица столкновения

$$S(\tau) = \exp(-i\hbar^{-1}H\tau) \exp(i\hbar^{-1}H_0\tau), \quad (17)$$

где $H_0 = H_A + H_B$, $H = H_0 + V_{\text{ex}}$. В уравнениях (16) оператор $\text{Tr}_{A(B)}$ означает свёртку по спиновым переменным А (В). Угловые скобки означают усреднение по распределению τ (13).

При записи кинетических уравнений (16) принимается во внимание, что имеется иерархия процессов по времени. Есть встреча данной пары молекул и встречи с новыми молекулами. Характерное время одной встречи τ_c существенно меньше времени диффузионного "свободного пробега", которое можно оценить как $1/(K_D C_{A(B)})$. Кинетические уравнения (16) описывают изменения одночастичных матриц плотности спинов в масштабе времени свободного пробега. Поэтому в (16) можно провести усреднение по более быстрому процессу в масштабе τ_c . Фактически в (16) и левая часть, и слагаемое с коммутатором являются средними значениями в масштабе времени столкновения. Но изменением одночастичной матрицы в масштабе τ_c можно пренебречь. Поэтому в (16) усредняется только слагаемое, описывающее спиновую динамику в ходе столкновения.

Отметим, что в разделе 2.4 приводится вывод кинетических уравнений для обменного взаимодействия протяжённого характера и произвольной кинематики взаимного движения двух молекул. В пределе, который соответствует модели внезапного включения взаимодействия, общая теория воспроизводит теорию, основанную на модели внезапного включения взаимодействия.

Уравнения (16) можно представить в более компактном виде, если ввести супероператор T эффективности столкновения: $T = \langle S(\tau) \times S^{-1}(\tau) \rangle$,

$$T_{mn,kl} = \int \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_c}\right) S_{mk}(\tau) S_{ln}^{-1}(\tau) \frac{d\tau}{\tau_c}. \quad (18)$$

С использованием T уравнения (16) принимают вид

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = -i\hbar^{-1}[H_A, \rho_A] - K_D C_B (\rho_A - \text{Tr}_B T \rho_A \times \rho_B), \quad (19)$$

$$\frac{\partial \rho_B}{\partial t} = -i\hbar^{-1}[H_B, \rho_B] - K_D C_A (\rho_B - \text{Tr}_A T \rho_B \times \rho_A).$$

Супероператор эффективности столкновения удовлетворяет уравнению [31]

$$[T, Q] = \Omega T - \frac{T - E}{\tau_c}, \quad (20)$$

где E — единичный оператор,

$$Q_{mn,kl} = -i\hbar^{-1}(H_{0mk}\delta_{nl} - H_{0ln}\delta_{mk}),$$

$$Q_{mn,kl} = -i\hbar^{-1}(V_{mk}\delta_{nl} - V_{ln}\delta_{mk}).$$

Введём матрицы σ , которые описывают малые отклонения системы спинов от термодинамического равновесия,

$$\rho_A = \rho_{0A} + \sigma_A, \quad \rho_B = \rho_{0B} + \sigma_B. \quad (21)$$

Подставляя (21) в (19) и оставляя только линейные по σ_A и σ_B слагаемые, получаем линейные уравнения, описывающие кинетику спинового обмена в условиях, когда система не слишком сильно отклонена от равновесия.

2.3. Расчёты константы скорости

спинового обмена в приближении внезапного включения обменного взаимодействия

2.3.1. Спиновый обмен между частицами с $S = 1/2$. В случае эквивалентного спинового обмена, когда в момент столкновения учитывается только обменное взаимодействие, $S(\tau) = \exp(-i\hbar^{-1}V_{\text{ex}}\tau)$, уравнения (16) воспроизводят (11).

В этом разделе приведём результаты, полученные для частиц со спином $S = 1/2$ с использованием кинетических уравнений (16)–(20) и учётом того, что в момент столкновения наряду с обменным взаимодействием надо принимать во внимание и спин-гамильтониан индивидуальных спинов. Предполагаем, что спин-гамильтонианы частиц А и В (см. (17)) содержат только зеемановскую энергию взаимодействия с постоянным магнитным полем B_0 и спины имеют разные спектроскопические g -факторы, а значит, и разные ларморовские (резонансные в ЭПР-эксперименте) частоты:

$$H_A = g_A \beta B_0 S_{Az} = \hbar \omega_A S_{Az}, \quad (22)$$

$$H_B = g_B \beta B_0 S_{Bz} = \hbar \omega_B S_{Bz}.$$

Здесь β — магнетон Бора, ω_A , ω_B — ларморовские частоты спинов. Разница частот спинов может быть обусловлена также сверхтонким взаимодействием неспаренных электронов с магнитными ядрами. Из уравнений (16)–(20) получаем следующие линеаризованные уравнения (для удобства собственные функции оператора $S_z |+1/2\rangle$ и $|−1/2\rangle$ мы обозначаем как состояния α и β соответственно):

$$\frac{\partial \sigma_{Azz}}{\partial t} = -K_{\text{ex}} C_B (\sigma_{Azz} \rho_{0B\beta\beta} - \sigma_{A\beta\beta} \rho_{0Bzz}) + K_{\text{ex}} C_B (\sigma_{Bzz} \rho_{0A\beta\beta} - \sigma_{B\beta\beta} \rho_{0Azz}), \quad (23)$$

$$\frac{\partial \sigma_{Az\beta}}{\partial t} = -i\omega_A \sigma_{Az\beta} - W_1 \sigma_{Az\beta} + W_2 \sigma_{Bz\beta},$$

где введены обозначения

$$K_{\text{ex}} = \frac{J^2}{R^2} \left\langle \sin^2 \frac{Rt}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} \frac{J^2 \tau_c^2}{1 + R^2 \tau_c^2},$$

$$W_1 = K_D C_B \left\{ 1 - \left\langle \exp \left[\frac{i(\omega_A - \omega_B)t}{2} \right] \times \left[\cos \frac{Rt}{2} - i \left(\frac{\omega_A - \omega_B}{R} \right) \sin \frac{Rt}{2} \right] \times \left[\cos \frac{Jt}{2} - i \sin \frac{Jt}{2} (\rho_{0Bzz} - \rho_{0B\beta\beta}) \right] \right\rangle \right\},$$

$$W_2 = K_D C_B \left\langle \frac{J}{R} \exp \left[-\frac{i(\omega_A - \omega_B)t}{2} \right] \sin \frac{Rt}{2} \times \left[\sin \frac{Jt}{2} + i \cos \frac{Jt}{2} (\rho_{0Azz} - \rho_{0A\beta\beta}) \right] \right\rangle,$$

$$R = (J^2 + (\omega_A - \omega_B)^2)^{1/2}.$$

Аналогичное уравнение для спинов В можно получить, сделав в (23), (24) замену индексов: А → В, В → А. Отметим, что в предельном случае $J^2 \gg (\omega_A - \omega_B)^2$, $R \approx J$, величина K_{ex} в (23), (24) совпадает с выражением (11), полученным в работах [26, 27].

В уравнениях (24) угловые скобки означают усреднение по распределению продолжительности столкнове-

ний (13). Кинетические коэффициенты W_1, W_2 в общем случае являются комплексными. Действительная часть W_1 описывает скорость декогеренции, или релаксацию спиновой когерентности, вызванную обменным взаимодействием при бимолекулярных столкновениях парамагнитных частиц. Мнимая часть W_1 даёт сдвиг частоты спина ω_A . Модуль W_2 характеризует перенос когерентности от спинов В к спинам А. Сдвиг частоты спинов вследствие обменного взаимодействия в ходе бимолекулярных столкновений теоретически изучен в [14]. Чтобы продемонстрировать возможные сдвиги частоты за счёт спиновой динамики в ходе встречи частиц, рассмотрим два предельных случая:

- 1) эквивалентный спиновый обмен, когда $|J| > |\omega_A - \omega_B|$ и $(\omega_A - \omega_B)\tau_c < 1$;
- 2) неэквивалентный спиновый обмен, когда $(\omega_A - \omega_B)\tau_c \gtrsim 1$.

В случае эквивалентного спинового обмена W_1 и W_2 (24) значительно упрощаются:

$$\begin{aligned} W_1 &\approx K_D C_B \left[\frac{1}{2} \frac{J^2 \tau_c^2}{1 + J^2 \tau_c^2} - i \frac{J \tau_c}{2(1 + J^2 \tau_c^2)} (\rho_{0Bxx} - \rho_{0B\beta\beta}) \right], \\ W_2 &\approx K_D C_B \left[\frac{1}{2} \frac{J^2 \tau_c^2}{1 + J^2 \tau_c^2} + i \frac{2}{4 + J^2 \tau_c^2} (\rho_{0Axx} - \rho_{0A\beta\beta}) \right]. \end{aligned} \quad (25)$$

Из уравнений (23), (24) следует, что в этом случае резонансная частота спина сдвигается:

$$\omega'_A = \omega_A - K_D C_B \frac{J \tau_c}{2(1 + J^2 \tau_c^2)} (\rho_{0B\beta\beta} - \rho_{0Bxx}). \quad (26)$$

Этот сдвиг можно назвать парамагнитным. Сдвиг частоты спинов В получается из (26) перестановкой местами индексов А и В. Знак парамагнитного сдвига частот зависит от знака обменного интеграла. Парамагнитные сдвиги частот обеих частиц, А и В, имеют одинаковый знак. Этот сдвиг возникает в результате того, что спины вследствие их преимущественной ориентации в одном направлении создают в месте нахождения партнёров по взаимодействию некоторое среднее ненулевое поле обменного взаимодействия (наподобие вейсовского поля в магнитных материалах). В обычных условиях изучения спинового обмена $\rho_{0B\beta\beta} - \rho_{0Bxx} \sim 10^{-3}$. Поэтому сдвигом частоты типа (26) можно пренебречь.

Если равновесная дипольная поляризация спинов пренебрежимо мала, то в случае эквивалентного спинового обмена (ср. с (11))

$$W_1 = W_2 = K_{\text{ex}} C_B \frac{1}{2} \frac{J^2 \tau_c^2}{1 + J^2 \tau_c^2} K_D C_B. \quad (27)$$

В случае неэквивалентного спинового обмена теория даёт результат, который не совпадает с результатом феноменологической теории [9]. Полагая $\rho_{0xx} - \rho_{0\beta\beta} = 0$, из (24) получаем

$$\begin{aligned} W_1 &= p_{\text{Aex}} K_D C_B, \\ p_{\text{Aex}} &= \left\{ 1 - \left\langle \exp \left[\frac{i(\omega_A - \omega_B)t}{2} \right] \times \right. \right. \\ &\quad \left. \times \left(\cos \frac{Rt}{2} - i \frac{\omega_A - \omega_B}{R} \sin \frac{Rt}{2} \right) \cos \frac{Jt}{2} \right\rangle \right\}, \\ W_2 &= p_{\text{Bex}} K_D C_B, \\ p_{\text{Bex}} &= \left\langle \frac{J}{R} \exp \left[- \frac{i(\omega_A - \omega_B)t}{2} \right] \sin \frac{Rt}{2} \sin \frac{Jt}{2} \right\rangle. \end{aligned} \quad (28)$$

Действительная часть p_{Aex} характеризует эффективность декогеренции спинов А в результате столкновения со спинами В.

При условии $(\omega_A - \omega_B)\tau_c < 1$, $J^2 \gg (\omega_A - \omega_B)^2$ и $J^2 \tau_c^2 \gg 1$ мнимая часть W_1 даёт сдвиг частоты спина А. Аналогично можно найти и сдвиг частоты спина В. В результате имеем

$$\begin{aligned} \Delta\omega_A &= -\frac{1}{4} (\omega_A - \omega_B) \tau_c K_D C_B, \\ \Delta\omega_B &= \frac{1}{4} (\omega_A - \omega_B) \tau_c K_D C_A. \end{aligned} \quad (29)$$

Отсюда видно, что одновременное влияние обменного взаимодействия и различия резонансных частот сталкивающихся спинов пары приводит к сдвигу частот спинов. Отметим, что сдвиги резонансных частот спинов А и В имеют противоположные знаки, более того, частоты А и В сдвигаются к средней частоте. Это ожидаемый результат. Действительно, хорошо известно, что достаточно большое обменное взаимодействие может привести к обменному сужению неоднородно уширенного ЭПР-спектра. На самом деле ситуация со сдвигами частот может оказаться неожиданной. Детальный анализ уравнений (28) показывает, что в области $|J|\tau_c \sim 1$ обсуждаемый сдвиг резонансной частоты меняет знак при изменении этого параметра (меняется знак $\text{Im } p_{\text{Aex}}$ (см. (28))).

Смена знака сдвига частоты и роль повторных столкновений частиц для величины сдвига частот рассмотрены в [14]. Показано, что за счёт повторных столкновений сдвиг частоты спинов увеличивается. Качественно повторные столкновения можно учесть, если в уравнениях (29) τ_c считать суммарной продолжительностью всех столкновений двух частиц в ходе одной встречи в растворе (см. (14)). Но роль повторных столкновений в рамках модели внезапных включений обменного взаимодействия, когда сталкивающиеся парамагнитные частицы оказываются в узком интервале радиусов столкновения ($b, b+a$) и включается обменное взаимодействие, нельзя учесть только заменой в вышеприведённых формулах продолжительности единичного столкновения полным временем пребывания пары частиц в области обменного взаимодействия в ходе одной встречи выделенной пары в растворе. В работе [14] показано, что важную роль играет свободная прецессия спинов в промежутках между повторными контактами, когда обменное взаимодействие выключено. При учёте повторных столкновений пары проявляется ещё один параметр: $\tau_D = b^2/D_{AB}$. В случае свободных радикалов, как правило, в невязких средах выполняются условия

$$|\omega_A - \omega_B|\tau_c < 1, \quad |\omega_A - \omega_B|\tau_D < 1. \quad (30)$$

При выполнении этих условий получено, что резонансные частоты расходятся, когда $J\tau_c < 1$:

$$\begin{aligned} \delta'_A &\approx \frac{J^2 \tau_c^2}{4} \left[\delta\tau_c + \text{sign } \delta \left(\frac{|\delta|\tau_D}{2} \right)^{1/2} \right] K_D C_B, \\ \delta'_B &\approx -\frac{J^2 \tau_c^2}{4} \left[\delta\tau_c + \text{sign } \delta \left(\frac{|\delta|\tau_D}{2} \right)^{1/2} \right] K_D C_A, \end{aligned} \quad (31)$$

где $\delta \equiv \omega_A - \omega_B$. В другом предельном случае, $J\tau_c > 1$, резонансные частоты сближаются (ср. с (29)):

$$\begin{aligned}\delta'_A &\approx -\frac{1}{4} \left[\delta\tau_c + \text{sign } \delta \left(\frac{|\delta|\tau_D}{2} \right)^{1/2} \right] K_D C_B, \\ \delta'_B &\approx \frac{1}{4} \left[\delta\tau_c + \text{sign } \delta \left(\frac{|\delta|\tau_D}{2} \right)^{1/2} \right] K_D C_A.\end{aligned}\quad (32)$$

Сближение частот при $J\tau_c > 1$ (32) ожидаемо, так как большое обменное взаимодействие приводит к тому, что в момент столкновения спектр сужается, тогда как расхождение частот при $J\tau_c < 1$ (31) является неожиданным эффектом.

Обсуждаемый сдвиг резонансных частот изучен экспериментально в работах [15–18], где для определения сдвига частот за счёт спиновой динамики при столкновении частиц из анализа ЭПР-спектров нитроксильных радикалов использованы интересные методические приёмы. Например, изучены столкновения между одинаковыми нитроксильными радикалами, но в разных экспериментах использовались ^{14}N - или ^{15}N -содержащие радикалы. В этой ситуации обменный интеграл, радиус столкновения и практически коэффициент диффузии, а следовательно, и продолжительность столкновения должны совпадать. Указанные радикалы различаются только константами сверхтонкого взаимодействия (величинами δ в (31), (32)) и статистическими весами компонент сверхтонкой структуры ЭПР-спектра, но эти величины известны, что позволило проверить правильность теоретически предсказанного сдвига линий [17]. Тестирование теории дополнительного сдвига частоты спинов, вызванного спиновой эволюцией при встрече частиц, осуществлено с использованием нитроксильных радикалов с двумя эквивалентными ^{14}N [16].

Таким образом, теоретические [14] и экспериментальные [15–18] исследования показали, что важным параметром для спинового обмена является величина $q \equiv (\omega_A - \omega_B)\tau_c$. Обычно в условиях экспериментов по изучению спинового обмена выполняются условия $q < 1$ и $J^2 > (\omega_A - \omega_B)^2$. Поэтому теория спинового обмена развита преимущественно именно для этого случая эквивалентного спинового обмена. В такой ситуации в хорошем приближении, согласно (28), имеем

$$p_{\text{Aex}} = p_{\text{Bex}} = \left\langle \sin^2 \frac{Jt}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} \frac{J^2 \tau_c^2}{1 + J^2 \tau_c^2}.$$

Ситуация принципиально меняется, если реализуется условие $q > 1$. Например, при $q > 1$ и $J^2 > (\omega_A - \omega_B)^2$ имеем $R \approx J$ и из уравнений (28) получаем

$$\begin{aligned}\text{Re } p_{\text{Aex}} &\approx 1 - \frac{1}{2} \frac{2 + J^2 \tau_c^2 + q^2/4}{(1 + J^2 \tau_c^2)(1 + q^2/4)}, \\ \text{Re } p_{\text{Bex}} &\approx \frac{1}{2} \frac{J^2 \tau_c^2}{(1 + J^2 \tau_c^2)(1 + q^2/4)}.\end{aligned}\quad (33)$$

В отличие от эффективности в случае эквивалентного спинового обмена (27), при достаточно больших значениях параметра q эффективности (33) с возрастанием обменного интеграла не стремятся к одинаковому значению 1/2. Предельные значения эффективностей (33)

имеют вид

$$\text{Re } p_{\text{Aex}} \rightarrow 1 - \frac{2}{4 + q^2} > \frac{1}{2}, \quad \text{Re } p_{\text{Bex}} \rightarrow \frac{2}{4 + q^2} < \frac{1}{2}. \quad (34)$$

Отсюда видно, что при $q \gg 1$

$$\text{Re } p_{\text{Aex}} \rightarrow 1, \quad \text{Re } p_{\text{Bex}} \rightarrow 0. \quad (35)$$

В качестве спиновых зондов часто используются нитроксильные стабильные свободные радикалы, для которых, как правило, выполняется условие $q < 1$. Поэтому при изучении спинового обмена между нитроксильными радикалами практически реализуется ситуация эквивалентного спинового обмена, хотя сдвиг частоты проявляется, что показано экспериментально в [15–18].

Неэквивалентный спиновый обмен может реализоваться для триплетных экситонов [32] или при столкновении стабильных свободных радикалов с парамагнитными комплексами, которые имеют очень малые времена парамагнитной релаксации [33, 34].

Следует подчеркнуть, что ранняя парадигма спинового обмена рассматривала только эквивалентный спиновый обмен. Считалось, что в момент столкновения можно учитывать только обменное взаимодействие. Современная парадигма рассматривает как эквивалентный, так и неэквивалентный спиновые обмены.

2.3.2. Спиновый обмен между триплетными экситонами. Весьма интересным объектом исследования спинового обмена являются электронные возбуждённые состояния с суммарным электронным спином $S = 1$, триплетные экситоны (см., например, [35–37]). В случае триплетных экситонов появляется параметр D , который характеризует спин-спиновое взаимодействие в изолированных экситонах. Благодаря этому взаимодействию триплетные экситоны имеют две ЭПР-частоты, причём их разность равна $2D$. Теоретический анализ спинового обмена между триплетными экситонами проведён в [32]. Характеристики спинового обмена рассчитаны с помощью (16)–(21) аналогично тому, как это описано в разделе 2.2 для обмена между свободными радикалами. Например, в случае эквивалентного спинового обмена, когда выполняются условия $J^2 > D^2$, $D^2 \tau_c^2 < 1$, константа скорости спинового обмена имеет вид

$$K_{\text{ex}} = K_D \frac{2J^2 \tau_c^2}{1 + 9J^2 \tau_c^2}. \quad (36)$$

Предельное значение константы скорости эквивалентного спинового обмена $K_{\text{ex}} = (2/9)K_D$.

В этой же ситуации, $J^2 > D^2$, $D^2 \tau_c^2 < 1$, теория предсказывает сдвиг ЭПР-линий к центру спектра на величину

$$\Delta\omega = \frac{2}{9} \frac{D\tau_c}{1 + 1/(1 + 9J^2 \tau_c^2)} K_D C, \quad (37)$$

где C — концентрация экситонов. Этот сдвиг линии, по-видимому, наблюдался в [38] при исследовании спинового обмена между триплетными экситонами в кристаллах тетрацианхинодиметана. В [38] скорость спинового обмена определялась из уширения линий спектра, сдвига линий и ширины обменно-суженного спектра. Скорость

обмена, найденная из сдвига линий, оказалась больше, чем скорость, полученная из уширения линий. Это можно объяснить вкладом в сдвиг линий (37), который не учитывался в [38].

2.3.3. Спиновый обмен между частицами со спином $S = 1/2$ и парамагнитными частицами с произвольным спином. В работе [39] в рамках приближения внезапного включения обменного взаимодействия рассчитаны константы скорости эквивалентного спинового обмена в растворах парамагнитных частиц двух типов, причём спин одних частиц $S_1 = 1/2$, а спин других, S_2 , считался произвольным. Примером таких систем являются растворы, содержащие свободные радикалы ($S_1 = 1/2$) и комплексы парамагнитных ионов переходных металлов ($S_2 \geq 1/2$). Показано, что константы скорости эквивалентного спинового обмена для разных частиц различаются. Эффективности спинового обмена для радикала ($S_1 = 1/2$) с ионами S_2 ($p_{\text{ex}}(S_1)$) и спинового обмена для ионов с радикалами ($p_{\text{ex}}(S_2)$) выражаются как [39]

$$p_{\text{ex}}(S_1) = \frac{2}{3} S_2(S_2 + 1) \frac{J_0^2 \tau_c^2}{1 + (S_1 + S_2)^2 J_0^2 \tau_c^2}, \quad (38)$$

$$p_{\text{ex}}(S_2) = \frac{2}{3} S_1(S_1 + 1) \frac{J_0^2 \tau_c^2}{1 + (S_1 + S_2)^2 J_0^2 \tau_c^2}. \quad (39)$$

Например, для растворов радикалов и двухвалентных ионов марганца ($\text{Mn}(\text{II})$) со спином $S_2 = 5/2$ отношение этих эффективностей

$$\frac{p_{\text{ex}}(S_1)}{p_{\text{ex}}(S_2)} = \frac{S_2(S_2 + 1)}{S_1(S_1 + 1)} = \frac{35}{3},$$

что хорошо согласуется с результатами ЭПР-экспериментов [39]. Подчеркнём, что уравнения (38), (39) применимы только тогда, когда времена парамагнитной релаксации спинов, T_1 и T_2 , намного больше времени столкновения τ_c . Это условие выполняется, например, для органических радикалов, комплексов двухвалентного марганца, трёхвалентного хрома, двухвалентного ванадия, трёхвалентного железа, двухвалентной меди.

Ионы переходных металлов могут иметь и малые времена парамагнитной релаксации, меньшие времени столкновения τ_c . Например, для комплексов $\text{Mn}(\text{III})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ времена T_1 , T_2 порядка нескольких пикосекунд, тогда как столкновения делятся порядка 0,1 нс. В такой ситуации влияние обменного взаимодействия с парамагнитным комплексом S_2 на спиновое состояние свободного радикала уменьшается, быстрые "перевороты" S_2 в ходе парамагнитной релаксации стремятся свести к нулю действие обменного взаимодействия $J S_1 S_2$ на движение S_1 . Влияние быстрой спин-решёточной релаксации на эффективность спинового обмена для радикалов в растворах, содержащих свободные радикалы ($S_1 = 1/2$) и комплексы парамагнитных ионов переходных металлов, в приближении внезапного включения обменного взаимодействия изучено в [33, 34]. Для эффективности декогеренции спина радикала вместо (38) получено следующее уравнение:

$$p_{\text{ex}}(S_1) = \frac{1}{3} S_2(S_2 + 1) J_0^2 (T_1 + T_2) \tau_c. \quad (40)$$

Сравнение уравнений (38) и (40) показывает, что быстрая парамагнитная релаксация комплекса уменьшает эффективность обменной декогеренции спина радикала в τ_c/T_1 раз, где $\tau_c/T_1 \gg 1$. Это заключение согласуется с экспериментальными данными [33, 34].

При столкновении свободных радикалов с парамагнитными комплексами с малыми временами парамагнитной релаксации переноса спиновой когерентности от комплекса радикалу не ожидается. В этом случае столкновений с быстро релаксирующими парамагнитными частицами реализуется неэквивалентный спиновый обмен.

2.3.4. Тушение позитрония парамагнитными частицами. Интересным примером проявления спинового обмена является обменное тушение позитрония парамагнитными добавками [40]. Механизм тушения состоит в том, что обменное взаимодействие при столкновении атома позитрония (Ps) с парамагнитной частицей индуцирует переход долгоживущего ортопозитрония (время жизни $\tau_0 = 143$ нс) в коротковременное парасостояние (время жизни $\tau_p = 125$ пс). Фактически благодаря обменному взаимодействию происходит взаимный переворот спина электрона позитрония и спина парамагнитной частицы (радикала, комплекса). Эффективность такого процесса обсуждалась в разделе 2.3.3. В работе [41] рассчитана константа скорости обменного тушения позитрония парамагнитными добавками и обсуждена роль скорости парамагнитной релаксации комплексов в эффективности обменного тушения Ps. Получены результаты, которые качественно совпадают с приведёнными выше результатами о влиянии скорости парамагнитной релаксации частиц на эффективность спинового обмена.

Приведём константу скорости тушения позитрония парамагнитными частицами со спином S в случае, когда конверторы Ps имеют большие времена парамагнитной релаксации, т.е. выполняются неравенства $T_1, T_2, \tau_p > \tau_c$. В этом случае получено [41]

$$K = \frac{1}{6} \frac{W \tau_c}{1 + W \tau_c} K_D, \quad (41)$$

Здесь введена скорость "квазимономолекулярного" процесса переворота электронного спина в атоме позитрония, вызванная обменным взаимодействием парамагнитной частицы с электроном позитрония при столкновении,

$$W = \frac{J^2 \tau_c S(S+1)}{1 + (\Delta + J/2)^2 \tau_c^2}. \quad (42)$$

Параметр Δ означает синглет-триплетное расщепление в атоме позитрония, которое обусловлено контактным взаимодействием электрона с позитроном. Для произвольного соотношения между временем одного столкновения и временем жизни парапозитрония константа скорости тушения позитрония даётся выражением [41]

$$K = \frac{W_p \tau_c}{1 + W_p \tau_c (1 + 5\tau_c/\tau_p)} K_D, \quad (43)$$

$$W_p = \frac{1}{6} \frac{J^2 \tau / S(S+1)}{1 + (\Delta + J/2)^2 \tau^2}, \quad \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_c} + \frac{1}{\tau_p}.$$

Приведённые выше результаты применимы для анализа тушения Ps такими парамагнитными добавками, как

органические свободные радикалы, комплексы ионов Cu(II), Fe(III), Mn(II), Cr(III), которые имеют сравнительно большие времена парамагнитной релаксации. Но есть парамагнитные добавки с малыми временами, $T_1, T_2 \sim 10^{-11} - 10^{-13}$ с. Примерами являются такие комплексы, как Co(II), Fe(II), Ni(II). Аналогично уменьшению эффективности спинового обмена при столкновении с частицами с малыми временами парамагнитной релаксации (см. (38), (40)), из-за быстрой спиновой релаксации комплекса обменное взаимодействие менее эффективно индуцирует переворот спина позитрона, поэтому такие комплексы должны и менее эффективно тушить позитроний. Эксперимент подтверждает [41] сходное поведение константы скорости конверсии Ps и константы скорости спинового обмена, найденной из анализа формы ЭПР-спектров растворов, содержащих свободные радикалы и парамагнитные комплексы.

2.3.5. Влияние вращательной и поступательной диффузии частиц на спиновый обмен в случае анизотропного распределения спиновой плотности в парамагнитных частицах. Во всех приведённых выше расчётах эффективного радиуса и константы скорости спинового обмена предполагается, что обменный интеграл не зависит от взаимной ориентации сталкивающихся парамагнитных частиц. Это предположение оправдано, если спиновая плотность равномерно распределена по "поверхности" сталкивающихся парамагнитных частиц, например феррицианид-иона [42]. Но в стабильных нитроксильных радикалах, которые часто используются в качестве спиновых зондов, спиновая плотность сосредоточена на атоме кислорода и основной вклад в эффективность спинового обмена дают столкновения, в которых именно NO-группа радикала максимально сближается с парамагнитными частицами. Анизотропное распределение спиновой плотности на поверхности парамагнитной частицы можно приблизённо описать с помощью параметра f — доли поверхности частицы, на которой в основном сосредоточена спиновая плотность; f называется стерическим фактором спинового обмена [23, 42–44].

Вращательная и поступательная диффузия частиц случайным образом изменяет взаимную ориентацию сталкивающихся частиц и тем самым изменяет их обменное взаимодействие при столкновении. В рамках модели внезапного включения обменного взаимодействия влияние вращательной диффузии частиц на эффективность спинового обмена теоретически исследована в [44]. Вращательная диффузия характеризуется временем корреляции τ_1 для ориентации частицы [45, с. 280],

$$\tau_1 = \frac{4\pi\eta a^3}{3k_B T}, \quad (44)$$

η — вязкость раствора, a — ван-дер-ваальсов радиус частицы, k_B — постоянная Больцмана.

Если за время столкновения вращательная диффузия не успевает изменить взаимную ориентацию сталкивающихся частиц, $\tau_c < \tau_1$, то эффективность эквивалентного обмена между частицами со стерическими факторами f_1 и f_2 должна описываться не уравнением (11), а следующим уравнением:

$$p_{ex} = \frac{1}{2} \frac{f_1 f_2 J^2 \tau_c^2}{1 + J^2 \tau_c^2}, \quad (45)$$

где $f_1 f_2 \equiv f_{12}$ — вероятность того, что парамагнитные частицы столкнутся с теми атомами, на которых сосредоточена спиновая плотность. В работе [44] рассмотрено влияние вращательной диффузии в ходе одного столкновения на эффективность спинового обмена. Например, в предельном случае сравнительно быстрого вращения, $\tau_1 < \tau_c$, и $d(J)\tau_1\tau_c < 1$, где $d(J)$ — дисперсия J , получено следующее значение эффективности спинового обмена при одном столкновении:

$$p_{ex} = \frac{1}{2} \frac{\langle J \rangle^2 \tau_c^2 + d(J)\tau_1\tau_c(1 + d(J)\tau_1\tau_c)}{(1 + d(J)\tau_1\tau_c)^2 + \langle J \rangle^2 \tau_c^2}. \quad (46)$$

В рассматриваемой модели среднее значение обменного интеграла $\langle J \rangle = fJ$, а дисперсия обменного интеграла при столкновении $d(J) = f(1 - f)J^2$. В пределе сильного обменного взаимодействия, когда $f^2 J^2 \tau_c^2 \gg 1$, $p_{ex} \rightarrow 1/2$, т.е. p_{ex} совпадает с эффективностью спинового обмена между частицами с изотропным распределением спиновой плотности.

В работах [42, 43] обсуждены роль повторных контактов и роль поступательной диффузии в промежутках между повторными столкновениями в эффективности спинового обмена. Показано, что усреднение эффекта анизотропии распределения спиновой плотности на спиновый обмен в результате поступательной диффузии частиц можно оценивать с помощью формул, полученных для изотропного распределения спиновой плотности, если соответствующим образом определить эффективное время столкновения τ_c . Для изотропного распределения спиновой плотности полное время, в течение которого в ходе одной встречи две частицы пребывают в области обменного взаимодействия, даётся уравнением (14): $\tau_c = ba/D_{AB}$. В случае анизотропного распределения спиновой плотности для описания усреднения анизотропного обменного взаимодействия поступательной диффузией молекул в промежутках между повторными столкновениями на расстоянии радиуса столкновения b предлагается вместо (14) использовать

$$\tau_c = \frac{f_{12}^{1/2} ba}{D_{AB}}. \quad (47)$$

Для одинаковых частиц с анизотропным распределением спиновой плотности со стерическим фактором f величина $f_{12} = f^2$ (см. (45)), поэтому (47) принимает вид $\tau_c = fba/D_{AB}$.

Проявление стерического фактора в спиновом обмене между стабильными радикалами, присоединёнными к довольно массивным молекулам, экспериментально исследовано в работе [23]. Проявление стерического фактора подтверждено сравнением скорости спинового обмена для нитроксильного радикала и его аддукта.

2.4. Кинетические уравнения

для бимолекулярного спинового обмена с учётом протяжённого характера обменного взаимодействия

Кинетические уравнения для одночастичной спиновой матрицы плотности с учётом бимолекулярных столкновений и протяжённого характера обменного взаимодействия впервые были сформулированы в [31] и в дальнейшем получили развитие в работах [21, 25, 46–50].

Рассмотрим разбавленный раствор парамагнитных частиц (спиновых зондов) двух типов, А и В. Спин-

гамильтониан такой системы можно представить в виде

$$\begin{aligned} H &= H_A + H_B + \sum V(|\mathbf{r}_{Ak} - \mathbf{r}_{Bn}|) = \\ &= H_A + H_B + \sum V_{AB}(r_{kn}(t)). \end{aligned} \quad (48)$$

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

$$H_A = \hbar\omega_{0A}S_{Az}, \quad H_B = \hbar\omega_{0B}S_{Bz}, \quad (49)$$

где $\omega_{0A,B}$ — ларморовские частоты спинов А и В. Отметим, что в случае (49) обменное взаимодействие типа А–А, В–В не изменяет состояния ансамбля спинов, поэтому можно не рассматривать бимолекулярных столкновений частиц одного типа, А+А и В+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

$$V_{AB}(r_{kn}(t)) = \hbar J_0 \exp[-\kappa(r_{kn}(t) - b)] S_A S_B. \quad (50)$$

В теории спинового обмена в растворах r_{kn} рассматриваются как внешние параметры, которые случайным образом изменяются со временем вследствие диффузии молекул.

Полное описание спиновой системы, содержащей N парамагнитных частиц, даётся многочастичной спиновой матрицей плотности $\rho_N(t)$. Для описания экспериментов обычно достаточно одночастичных или двухчастичных матриц плотности, которые можно получить свёрткой $\rho_N(t)$ по спиновым состояниям $N-1$ или $N-2$ частиц соответственно [51]. Из статистической механики хорошо известно, что парциальные матрицы плотности для многочастичной системы удовлетворяют цепочке связанных уравнений Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона.

Для системы со спин-гамильтонианом (49) одночастичная спиновая матрица плотности, например, ρ_A для частицы А удовлетворяет уравнению движения

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_A(t)}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar} [H_A, \rho_A(t)] - \\ &- \frac{1}{V} \text{Tr}_B \sum \int \frac{i}{\hbar} [V_{AB}(r_n(t)), \rho_2(n, t)] d^3 r_n. \end{aligned} \quad (51)$$

Здесь $\rho_2(n, t)$ — двухчастичная матрица плотности пары, которая состоит из произвольно выбранной молекулы А и молекулы В с n -м номером ($n = 1, 2, \dots, N_B$, N_B — общее число молекул В), поэтому в правой части (51) расстояние r_n между спинами зависит только от номера спина В. Суммирование в (51) ведётся по всем молекулам В, а интегрирование — по всему объёму V , Tr_B означает свёртку по спиновым переменным частиц В. В термодинамическом пределе, когда $V, N_B \rightarrow \infty$, при условии $N_B/V \rightarrow C_B$ каждая молекула В даёт в среднем одинаковый вклад в изменение состояния выбранной молекулы А, так что уравнение (51) принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_A(t)}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar} [H_A, \sigma_A(t)] - \\ &- C_B \text{Tr}_B \int \frac{i}{\hbar} [V_{AB}(r(t)), \rho_2(t)] d^3 r. \end{aligned} \quad (52)$$

Для спинов В уравнение для одночастичной спиновой матрицы σ_B получается из уравнения (52) заменой А → В и наоборот. Как отмечалось в разделе 2.2 в связи с моделью внезапных столкновений (см. уравнение (16)), одночастичная матрица плотности изменяется в масштабе времени диффузии частиц между столкновениями с разными молекулами, в то время как последнее слагаемое в (52) изменяется в значительно меньшем масштабе времени столкновения.

Введём одночастичные матрицы плотности σ_A, σ_B , усреднённые в интервале времени столкновения. Усреднение (52) в масштабе времени столкновения, получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_A(t)}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar} [H_A, \sigma_A(t)] - \\ &- C_B \text{Tr}_B \left\langle \int \frac{i}{\hbar} [V_{AB}(r(t)), \sigma_2(t)] d^3 r \right\rangle, \end{aligned} \quad (52a)$$

где угловые скобки означают усреднение по всем возможным реализациям случайного процесса $r(t)$.

Аналогичным образом можно получить уравнение для парной матрицы плотности $\rho_2(n, t)$, которое "зацепляет" уже трёхчастичную матрицу плотности [51]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_2(1, t)}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar} [H_A + H_B + V_{AB}(r_1(t)), \rho_2(1, t)] + \\ &+ F(\rho_3(1, 2, t)). \end{aligned} \quad (53)$$

Последнее слагаемое в правой части (53) содержит трёхчастичную матрицу плотности $\rho_3(1, 2, t)$ трёх частиц, А, B_1 , B_2 , r_1 и r_2 — расстояния между частицами в парах А– B_1 и А– B_2 соответственно. Предполагаем, что концентрация спинов достаточно низка, $(4/3)\pi r_{\text{ex}}^3 C_B \ll 1$, и тройными столкновениями спинов можно пренебречь. Поэтому мы обрываем цепочку уравнений и для парной матрицы плотности принимаем уравнение

$$\frac{\partial \rho_2(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [H_A + H_B + V_{AB}(r(t)), \rho_2(t)]. \quad (54)$$

Уравнение (54) зависит от случайного процесса $r(t)$. Надо решить это стохастическое уравнение для каждой возможной реализации случайного процесса $r(t)$ и затем усреднить результаты. Однако то обстоятельство, что $r(t)$ по предположению является внешним параметром, не зависящим от состояния спинов, позволяет эту задачу переформулировать так, что вместо стохастического уравнения (54) надо будет решать уравнения с не зависящими от времени коэффициентами [31, 47, 52]. 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 партнёрами пары А и В. Для каждого подансамбля пар вводим парциальную двухчастичную спиновую матрицу плотности $\sigma_2(t|r)$. 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 партнёрами пары А–В. Вызванное спиновой динамикой изменение парной спи-

новой матрицы плотности выражается как

$$\left(\frac{\partial \sigma_2(t|r)}{\partial t} \right)_{\text{spin dynamics}} = -\frac{i}{\hbar} [H_A + H_B + V_{AB}(r), \sigma_2(t|r)]. \quad (55)$$

Здесь расстояние r между частицами пары является уже не стохастическим процессом, а внешним параметром.

С другой стороны, благодаря диффузии молекул каждая пара может "перетекать" из одного подансамбля пар в другой. Изменения $\sigma_2(t|r)$, вызванные диффузией молекул, можно найти из уравнения непрерывности:

$$\left(\frac{\partial \sigma_2(t|r)}{\partial t} \right)_{\text{diffusion}} + \operatorname{div}_r (\mathbf{j}(\sigma_2(t|r))) = 0. \quad (56)$$

Здесь $\mathbf{j}(\sigma_2(t|r))$ — поток пар в конфигурационном пространстве. Для модели непрерывной диффузии в случае нейтральных молекул

$$\mathbf{j}(\sigma_2(t|r)) = -D_{AB} \nabla_r \sigma_2(t|r). \quad (57)$$

В растворах заряженных частиц А и В в электролитах поток индуцируется не только диффузией частиц, но и их дрейфом в результате электростатического взаимодействия [7, 19].

Полное изменение парной парциальной спиновой матрицы плотности даётся суммой двух указанных вкладов:

$$\frac{\partial \sigma_2(t|r)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [H_{AB}(r), \sigma_2(t|r)] - \operatorname{div}_r (\mathbf{j}(\sigma_2(t|r))). \quad (58)$$

Для модели непрерывной диффузии молекул это кинетическое уравнение принимает вид

$$\frac{\partial \sigma_2(t|r)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [H_A + H_B + V_{AB}(r), \sigma_2(t|r)] + D_{AB} \Delta(\sigma_2(t|r)). \quad (59)$$

Отметим, что для марковского случайного процесса уравнения (58), (59) можно получить прямым суммированием решений стохастического уравнения (54) для всех возможных реализаций случайного процесса (см., например, [31, 47, 52]).

Чтобы получить кинетическое уравнение для одиночной спиновой матрицы плотности, в уравнении (54) парную матрицу плотности надо выразить через одиночные матрицы плотности. Кинетические уравнения описывают поведение системы на временах, превышающих время столкновения частиц, $t > \tau_c$. На этих временах решение уравнения (59) для $\sigma_2(t|r)$ ищем в виде [51]

$$\sigma_2(t|r) \approx G(r) \sigma_A(t) \sigma_B(t). \quad (60)$$

Подставляем (60) в уравнение (59). Левая часть (59) принимает вид

$$Y = G(r) \frac{\partial \sigma_A(t)}{\partial t} \sigma_B(t) + G(r) \sigma_A(t) \frac{\partial \sigma_B(t)}{\partial t}. \quad (61)$$

Если теперь подставить сюда выражения для $\partial \sigma_{A,B}/\partial t$ (см. (52a)), то появляются квадратичные слагаемые, содержащие $\sigma_A(t)\sigma_B(t)$, и кубичные слагаемые, содержащие $\sigma_A(t)\sigma_B(t)\sigma_B(t)$ и $\sigma_A(t)\sigma_A(t)\sigma_B(t)$. Кубичные слагаемые соответствуют тримолекулярным столкновениям, которыми мы пренебрегаем. Поэтому в выражении (58)

полагаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_A(t)}{\partial t} &\approx -\frac{i}{\hbar} [H_A, \sigma_A(t)] \equiv -iQ_{0A}\sigma_A(t), \\ \frac{\partial \sigma_B(t)}{\partial t} &\approx -\frac{i}{\hbar} [H_B, \sigma_B(t)] \equiv -iQ_{0B}\sigma_B(t). \end{aligned} \quad (62)$$

В результате получаем следующее уравнение для оператора $G(r)$ [31]:

$$W(r)G(r) + [Q_0, G(r)] + D_{AB}\Delta G(r) = 0, \quad (63)$$

$$W(r)_{ik,lm} = -iJ(r)[(S_A S_B)_{mk}\delta_{li} - (S_A S_B)_{il}\delta_{km}],$$

$$\begin{aligned} Q_0 &= Q_{0A} + Q_{0B}, \\ Q_{0ik,lm} &= -i[(H_A + H_B)_{mk}\delta_{li} - (H_A + H_B)_{il}\delta_{km}]. \end{aligned} \quad (64)$$

Отметим, что уравнение (63) получено для модели непрерывной диффузии частиц. Для рассмотренной выше модели внезапного обменного взаимодействия уравнение (63) сводится к (20).

Сформулируем граничные условия для $G(r)$. При разведении партнёров пары корреляция между их состояниями должна ослабевать [51]. Поэтому мы налагаем условие

$$G(r) \rightarrow E \text{ при } r \rightarrow \infty. \quad (65)$$

На радиусе предельного сближения частицы полностью отражаются, отсюда имеем второе граничное условие: поток $\sigma_2(t|r)$ через сферу радиусом $r = b$ должен равняться нулю. Для нейтральных частиц имеем

$$\nabla_r G(r = r_0) = 0. \quad (66)$$

Вводим супероператор столкновений P ,

$$P = \int W(r)G(r) d^3r. \quad (67)$$

Отметим, что в некоторых конкретных случаях, когда в (63) можно пренебречь слагаемым $-i[Q_0, G(r)]$ или когда это слагаемое равно нулю, супероператор столкновений (67) можно представить в другом виде [31, 46]:

$$P = -D_{AB} \int \Delta G(r) d^3r. \quad (68)$$

Таким образом, для одиночных матриц плотности получаем кинетические уравнения

$$\frac{\partial \sigma_A(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [H_{0A}, \sigma_A(t)] + C_B \operatorname{Tr}_B(P\sigma_A(t)\sigma_B(t)), \quad (69)$$

$$\frac{\partial \sigma_B(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [H_{0B}, \sigma_B(t)] + C_A \operatorname{Tr}_A(P\sigma_A(t)\sigma_B(t)). \quad (70)$$

Отметим, что рассмотренная в разделе 2.2 модель внезапного включения постоянного обменного взаимодействия при попадании пары частиц в некоторую "клетку" на расстоянии столкновения r_0 и выключение этого взаимодействия при выходе из "клетки" предполагает скачкообразное прохождение области взаимодействия. В этом случае пары спинов можно разбить на два подансамбля: в одном спины находятся в "клетке" на расстоянии столкновения, а в другом расстояния между спинами больше расстояния столкновения, так что пары

находятся вне "клетки". В этой модели кинематический поток парной матрицы плотности не задаётся уравнением вида (57), для матрицы плотности пар в "клетке" вместо (59), (63) имеем уравнения [31]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_2(t|r_0)}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar} [H_A + H_B + V_{AB}(r_0), \sigma_2(t|r_0)] - \\ &- \frac{1}{\tau_c} (\sigma_2(t|r_0) - \sigma_A(t)\sigma_B(t)), \\ W(r_0)G(r_0) + [Q_0, G(r_0)] - \frac{1}{\tau_c} (G(r_0) - E) &= 0, \end{aligned}$$

где E — единичный оператор. Это уравнение совпадает с (20).

Уравнения (69), (70) являются кинетическими уравнениями для спиновой матрицы плотности парамагнитных частиц в разбавленных растворах с учётом бимолекулярного спинового обмена. Уравнения (63), (68) позволяют рассчитать эффективные радиусы спинового обмена с учётом протяжённого характера обменного взаимодействия. Полученные кинетические уравнения принципиально упрощаются, если рассматриваются системы в состоянии, близком к равновесному (см. (21)). Подставляя (21) в (69), (70) и оставляя только линейные по малым отклонениям слагаемые матриц плотности, получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta\sigma_A(t)}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar} [H_{0A}, \Delta\sigma_A(t)] + \\ &+ C_B \text{Tr}_B (P\Delta\sigma_A(t)\sigma_{B\text{eq}} + P\sigma_{A\text{eq}}\Delta\sigma_B(t)), \\ \frac{\partial \Delta\sigma_B(t)}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar} [H_{0B}, \Delta\sigma_B(t)] + \\ &+ C_A \text{Tr}_A (P\Delta\sigma_A(t)\sigma_{B\text{eq}} + P\sigma_{A\text{eq}}\Delta\sigma_B(t)). \end{aligned} \quad (71)$$

В ЭПР-эксперименте измеряются усреднённые характеристики для всего ансамбля молекул. Обычно постоянное внешнее магнитное поле B_0 выбирается направленным по оси z системы координат. В подавляющем большинстве случаев в ЭПР-экспериментах наблюдается компонента намагниченности системы, перпендикулярная направлению постоянного магнитного поля, т.е. M_x - и M_y -компоненты намагниченности.

Как получить уравнения для намагниченности системы, проиллюстрируем для раствора парамагнитных частиц А и В с одним неспаренным электроном. Рассмотрим модельную ситуацию, в которой спин-гамильтонианы частиц А и В задаются уравнениями (22). Тогда собственные функции операторов H_A , H_B являются собственными функциями S_{Az} , S_{Bz} . В базисе собственных функций оператора спина S_z спиновая матрица плотности имеет вид

$$\rho = \{(\rho_{1/2, 1/2}, \rho_{1/2, -1/2}), (\rho_{-1/2, 1/2}, \rho_{-1/2, -1/2})\}.$$

Диагональные элементы матрицы плотности характеризуют населённости спиновых состояний, а недиагональные элементы — квантовую спиновую когерентность. Для рассматриваемой ситуации частиц со спином $S = 1/2$ имеем

$$\langle S_x - iS_y \rangle = \text{Tr} ((S_x - iS_y)\rho) = \rho_{1/2, -1/2}, \quad (72)$$

$$\langle S_z \rangle = \text{Tr} (S_z\rho) = \frac{1}{2} (\rho_{1/2, 1/2} - \rho_{-1/2, -1/2}).$$

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

$$\begin{aligned} M_{A-} &= C_A \text{Tr}_A [(S_{Ax} - iS_{Ay})\rho_A(t)], \\ M_{B-} &= C_B \text{Tr}_B [(S_{Bx} - iS_{By})\rho_B(t)]. \end{aligned} \quad (73)$$

Умножаем первое из уравнений (71) на C_A , а второе — на C_B . В результате получим кинетические уравнения для намагниченостей спинов, которые принимают наиболее простой вид в случае, когда произведение $|\omega_{0A} - \omega_{0B}|\tau_c < 1$ и в ходе бимолекулярной встречи частиц А и В происходит эквивалентный спиновый обмен. В этом случае приходим к уравнениям (ср. с (9))

$$\begin{aligned} \frac{\partial M_{A-}}{\partial t} &= -i\omega_{0A} M_{A-} - K_{ex} C_B M_{A-} + K_{ex} C_A M_{B-}, \\ \frac{\partial M_{B-}}{\partial t} &= -i\omega_{0B} M_{B-} + K_{ex} C_B M_{A-} - K_{ex} C_A M_{B-}, \\ \frac{\partial M_{Az}}{\partial t} &= -K_{ex} C_B M_{Az} + K_{ex} C_A M_{Bz}, \\ \frac{\partial M_{Bz}}{\partial t} &= K_{ex} C_B M_{Az} - K_{ex} C_A M_{Bz}. \end{aligned} \quad (74)$$

2.5. Расчёты эффективного радиуса спинового обмена для частиц с произвольными спинами с учётом протяжённого характера обменного взаимодействия и диффузионного прохождения частицами области взаимодействия

В работе [25] с помощью приведённых в разделе 2.4 кинетических уравнений рассчитаны эффективные радиусы бимолекулярного эквивалентного спинового обмена для частиц с произвольными спинами. Спингамильтониан обменного взаимодействия описывается уравнениями (1), (15). В работе [25] предполагается, что в жидкостях с достаточно низкой вязкостью и быстрой вращательной диффузией молекул энергия расщепления в нулевом магнитном поле при усреднении становится равной нулю вследствие вращательной диффузии частиц. Поэтому предполагается, что в области столкновения частиц обменное взаимодействие достаточно велико, так что всеми другими взаимодействиями спинов можно пренебречь. В рамках отмеченных предположений в работе [25] получены аналитические формулы для эффективных радиусов эквивалентного спинового обмена между частицами с произвольными спинами. Например, для поперечных компонент намагниченности подансамблей спинов А и В получены следующие кинетические уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{\partial M_{A-}}{\partial t} &= -i\omega_{0A} M_{A-} - K_A C_B M_{A-} + K_B C_A M_{B-}, \\ \frac{\partial M_{B-}}{\partial t} &= -i\omega_{0B} M_{B-} + K_A C_B M_{A-} - K_B C_A M_{B-}. \end{aligned} \quad (75)$$

Эти уравнения по виду аналогичны уравнениям (74). Но, в отличие от спинового обмена между свободными радикалами со спином $S = 1/2$ (74), в случае произвольных спинов сталкивающихся частиц в (75) эквивалентный спиновый обмен задаётся не единственной константой K_{ex} , как в (74), а двумя константами скорости спинового

обмена, K_A и K_B ,

$$\begin{aligned} K_A &= 4\pi D_{AB} \sum_{S=\text{mod}(S_A-S_B)+1}^{S_A+S_B} \frac{N(S)}{S_A(S_A+1)} r_{\text{ex}}(S) \equiv 4\pi R_{\text{exA}} D_{AB}, \\ K_B &= 4\pi D_{AB} \sum_{S=\text{mod}(S_A-S_B)+1}^{S_A+S_B} \frac{N(S)}{S_B(S_B+1)} r_{\text{ex}}(S) \equiv 4\pi R_{\text{exB}} D_{AB}, \end{aligned} \quad (76)$$

где

$$\begin{aligned} r_{\text{ex}}(S) &= \frac{1}{2} \left\{ b + \frac{1}{\kappa} \left[\ln \left(\frac{|J_0|S}{D_{AB}\kappa^2} \right) + 2C - C'_1 \right] \right\}, \\ C'_1 &= \frac{\pi \operatorname{Re} [N_1(2x_0)x_0\kappa b - 2N_0(2x_0)]}{I_1(2x_0)x_0\kappa b - 2I_0(2x_0)}, \\ x_0 &= \left(\frac{|J_0|S}{D_{AB}\kappa^2} \right)^{1/2} \exp \frac{i\pi}{4}, \end{aligned}$$

$C \approx 0,57721566$ — постоянная Эйлера.

В этих уравнениях суммирование по S ведётся с приращением 1. Из уравнений (76) видно, что кинетические константы спинового обмена K_A и K_B соотносятся друг с другом как величины квадратов спинов партнёров:

$$\frac{K_A}{K_B} = \frac{S_B(S_B+1)}{S_A(S_A+1)}. \quad (77)$$

Это совпадает с результатом, полученным для модели внезапного включения обменного взаимодействия при рассмотрении столкновения парамагнитных частиц со спином $S = 1/2$ и частиц с произвольными спинами (38), (39). При $[(|J_0|S)/(D_{AB}\kappa^2)]^{1/2} \gg 1$ величина $C'_1 \rightarrow 0$ в (76) и эффективный радиус зависит от обменного интеграла логарифмически:

$$r_{\text{ex}}(S) \approx \frac{1}{2} \left\{ b + \frac{1}{\kappa} \left[\ln \left(\frac{|J_0|S}{D_{AB}\kappa^2} \right) + 2C \right] \right\}. \quad (78)$$

В этом случае характерное время встречи частиц определяется временем диффузионного прохождения области с радиусом $\sim 1/\kappa$. Поскольку в рассматриваемой модели обменный интеграл убывает экспоненциально, при больших значениях $|J_0|$ и достаточно малой крутизне его убывания с увеличением расстояния следует ожидать логарифмической зависимости эффективного радиуса спинового обмена от интенсивности взаимодействия и коэффициента диффузии. И эти ожидания оправдываются (см. (78)). Если убывание обменного интеграла быстрое, т.е. $b > 1/\kappa$, то спиновый обмен происходит в тонком слое толщиной $\sim 1/\kappa$, характерное время встречи $\tau_c \approx b/(D_{AB}\kappa)$ (см. (76)). Для иллюстрации приведённых теоретических результатов на рис. 1 представлены зависимости эффективного радиуса спинового обмена от параметров обменного интеграла и коэффициента взаимной диффузии молекул.

С возрастанием коэффициента взаимной диффузии парамагнитных частиц эффективный радиус спинового обмена всегда уменьшается, как и ожидается. Действительно, чем больше подвижность молекул в растворах, тем меньшее время пара столкнувшихся частиц пребывает в области обменного взаимодействия. Как результат, уменьшается эффект от обменного взаимодействия. Эффективный радиус спинового обмена всегда увеличив-

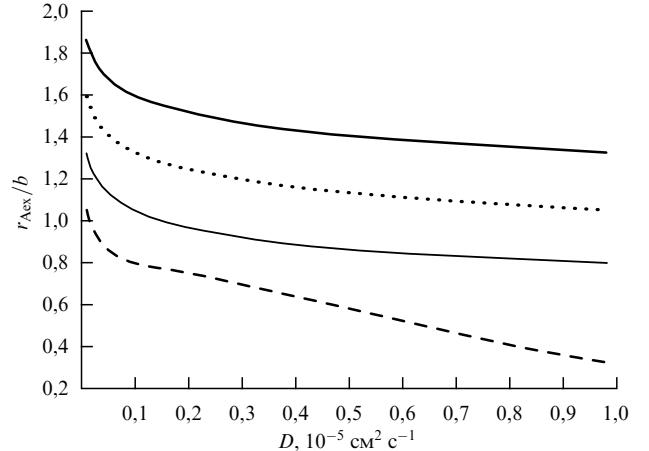


Рис. 1. Зависимость r_{ex}/b (см. уравнения (76)) от коэффициента взаимной диффузии D_{AB} при различных значениях обменного интеграла: $J_0 = 10^{10}$ рад s^{-1} (штриховая кривая), $J_0 = 10^{11}$ рад s^{-1} (тонкая сплошная кривая), $J_0 = 10^{12}$ рад s^{-1} (пунктирная кривая), $J_0 = 10^{13}$ рад s^{-1} (жирная сплошная кривая). Расчёты проводились при $S_A = 1/2$, $S_B = 1$, $b = 0,5$ нм, D_{AB} изменяется в интервале $10^{-7} - 10^{-5}$ см 2 с $^{-1}$, $\kappa = 10^8$ см $^{-1}$.

вается с возрастанием обменного интеграла J_0 на радиусе столкновения и с уменьшением крутизны спада обменного интеграла с возрастанием расстояния между сталкивающимися частицами. Качественно это ожидаемые результаты. Теория позволяет количественно предсказывать такие зависимости.

В эксперименте обычно в роли спиновых зондов выступают свободные нитроксильные радикалы. Поэтому приведём явные выражения для эффективного радиуса спинового обмена для этого случая [25, 46]. В данном случае имеем (см. (76))

$$r_{\text{ex}} = \frac{b}{2} + \operatorname{Re} \left[\frac{C + \ln(x_0/2)}{\kappa} - \frac{c}{2} \right], \quad (79)$$

где

$$x_0 = 2 \left(-\frac{iJ_0}{D\kappa^2} \right)^{1/2}, \quad c = \frac{\pi}{\kappa} \frac{N_1(x_0)x_0\kappa b - 2N_0(x_0)}{I_1(x_0)x_0\kappa b - 2I_0(x_0)},$$

C — постоянная Эйлера, D — коэффициент взаимной диффузии двух сталкивающихся частиц, J_0 — обменный интеграл на радиусе столкновения, I_k и N_k — функции Бесселя первого и второго рода соответственно.

Как можно было ожидать, в пределе сравнительно небольших значений обменного интеграла J_0 и очень резкого убывания обменного интеграла с возрастанием расстояния между частицами, когда выполняется условие $|x_0|^2 = 4J_0/(D\kappa^2) \ll 1$, эффективный радиус спинового обмена можно представить в такой же форме, как в приближении внезапного включения обменного взаимодействия (см. (11), (27)):

$$r_{\text{ex}} \approx \frac{b}{2} \frac{J_0^2 \tau^2}{1 + J_0^2 \tau^2}, \quad \tau = \frac{b}{D\kappa}. \quad (80)$$

Уравнение (80) по виду совпадает с уравнением (11) в приближении внезапного включения обменного взаимодействия. Но суммарное время τ (80) включает в себя первое и все повторные столкновения пары частиц в области между двумя сферами с радиусами b и $b + 1/\kappa$.

В пределе сильного обменного взаимодействия, когда $4J_0/(D\kappa^2) > 1$, спиновый обмен происходит эффективно не только при предельном сближении частиц, но и на расстояниях $r > b$. Вследствие протяжённого характера обменного интеграла эффективный радиус эквивалентного спинового обмена может оказаться больше максимального возможного значения ($b/2$), которое предсказывает для этих систем теория, основанная на модели внезапного включения обменного взаимодействия (11), (27). Отметим также, что константа скорости спинового обмена не является линейной функцией коэффициента взаимной диффузии парамагнитных частиц, в отличие от константы скорости бимолекулярных столкновений, найденной Смолуховским (6).

2.6. Спиновый обмен в электролитах

между заряженными частицами со спином $S = 1/2$

Последовательная теория спинового обмена в электролитах между заряженными парамагнитными частицами развита в работе [19]. Кулоновское взаимодействие рассматривалось с учётом дебаевского экранирования зарядов в электролитах:

$$U(r) = \frac{q_A q_B}{\epsilon r} \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right). \quad (81)$$

Здесь q_A, q_B — заряды частиц, ϵ — диэлектрическая проницаемость среды, r_D — радиус дебаевского экранирования. Поток пар в r -пространстве (см. (56), (57)) в этой ситуации задаётся как

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = -D_{AB} \operatorname{grad}_r (\rho(t|r)) + \rho(t|r) \mathbf{v}(r), \quad (82)$$

где $\mathbf{v}(r) = \mu \mathbf{F}(r) = -[D_{AB}/(k_B T)] \operatorname{grad} U(r)$. Для этой ситуации сформулированы кинетические уравнения для спиновых матриц плотности с помощью рассуждений, изложенных в разделе 2.4. Из-за изменения потока пар при переходе от нейтральных молекул к заряженным частицам изменяется уравнение для супероператора $G(r)$ (63). Вместо (63) получаем уравнение

$$W(r)G(r) + [Q_0, G(r)] + L(r)G(r) = 0, \quad (83)$$

где

$$L(r) = D_{AB} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) - D_{AB} \frac{q_A q_B}{\epsilon k_B T r^2} \left[\left(1 + \frac{r}{r_D} \right) \frac{\partial}{\partial r} - \frac{r}{r_D^2} \right] \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right).$$

Соответственно, для заряженных частиц на радиусе столкновения для оператора $G(r)$ надо использовать граничное условие равенства нулю потока пар на радиусе столкновения:

$$\frac{\partial G(b)}{\partial r} - \frac{q_A q_B}{\epsilon k_B T b^2} \left(1 + \frac{b}{r_D} \right) \exp\left(-\frac{b}{r_D}\right) = 0. \quad (84)$$

Полученные кинетические уравнения решены численно, вычислены эффективные радиусы спинового обмена между одноимённо и разноимённо заряженными частицами. Как и ожидалось, эффективный радиус спинового обмена между разноимённо заряженными частицами больше, чем для нейтральных частиц, а эффективный радиус спинового обмена между одноимённо заряженными частицами меньше, чем для нейтральных частиц.

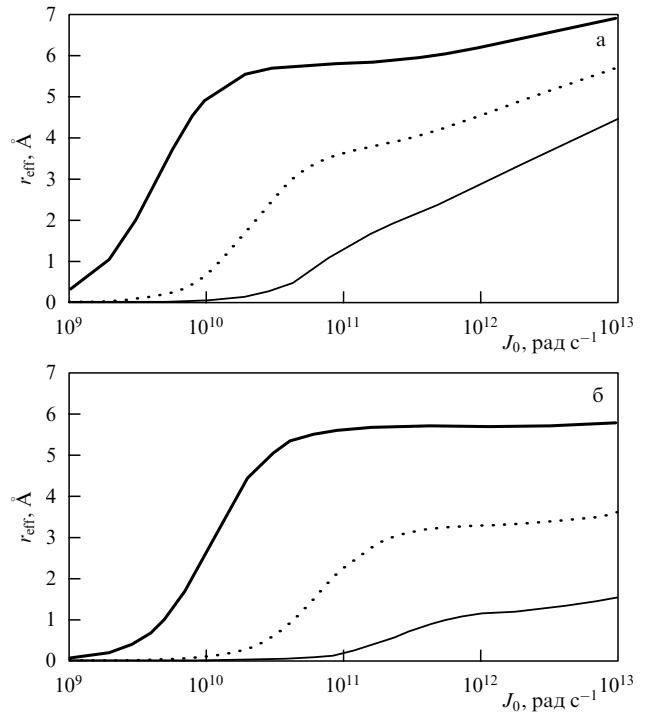


Рис. 2. Иллюстрация влияния зарядов на эффективный радиус спинового обмена. Расчёты проведены при $r_D = 1$ нм, $b = 0,6$ нм, $\epsilon = 20$, $D_{AB} = 10^{-5}$ см 2 с $^{-1}$. Крутизна спада обменного интеграла $\kappa = 10^8$ см $^{-1}$ (а) и $\kappa = 3 \times 10^8$ см $^{-1}$ (б). Шкала абсцисс логарифмическая, величина обменного интеграла J_0 выбрана в интервале от 10^9 до 10^{13} рад с $^{-1}$.

На рисунке 2 проводится сравнение эффективных радиусов спинового обмена для разноимённо заряженных, нейтральных и одноимённо заряженных партнёров. Жирные кривые на рис. 2 относятся к разноимённо заряженным частицам, тонкие кривые — к одноимённо заряженным, пунктирные кривые соответствуют нейтральным частицам.

Из рисунка 2 видно, что влияние заряда частиц на спиновый обмен особенно велико в области слабого обменного взаимодействия, $J_0 < 10^{11}$ рад с $^{-1}$. Отметим, что при большой кривизне спада обменного интеграла (рис. 2б) эффективный радиус спинового обмена практически выходит на плато с возрастанием обменного интеграла на радиусе столкновения J_0 (в выбранном интервале величины обменного интеграла). При меньшей кривизне спада обменного интеграла (рис. 2а) эффективный радиус спинового обмена с возрастанием обменного интеграла J_0 не выходит на плато, а увеличивается по логарифмическому закону. Результаты численных расчётов удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными [21, 22].

3. Парамагнитная релаксация, вызванная спин-спиновым диполь-дипольным взаимодействием парамагнитных частиц в жидкости

Форма ЭПР-спектров изменяется при изменении концентрации спинов не только за счёт обменного взаимодействия. Надо учитывать и диполь-дипольное взаимодействие. В отличие от обменного взаимодействия, диполь-дипольное взаимодействие имеет дальнодействующий характер.

Как правило, для сталкивающихся в растворе парамагнитных частиц точные значения обменного интеграла, его зависимость от расстояния и взаимной ориентации частиц неизвестны, их надо рассчитывать или оценивать, используя, например, данные ЭПР-спектроскопии [12, 13]. С диполь-дипольным взаимодействием ситуация намного лучше — спин-гамильтониан известен. На расстояниях, превышающих ван-дер-ваальсовы радиусы, можно применять приближение точечных диполей и проводить расчёты. Общее между этими взаимодействиями состоит в том, что их вклады в движение спинов зависят от концентрации парамагнитных частиц. В эксперименте возникает проблема выделения вклада бимолекулярных столкновений, в ходе которых происходит спиновый обмен. Отметим, что диполь-дипольное взаимодействие может не только индуцировать взаимный переворот спиновых моментов двух столкнувшихся частиц, но и вызвать, например, переворот спина лишь одной из столкнувшихся частиц или одновременный переворот двух одинаковых поляризованных спинов.

Теория парамагнитной релаксации, вызванной диполь-дипольным взаимодействием спинов в разбавленных растворах, многократно изложена в литературе. Казалось бы, нет необходимости её воспроизводить. Однако в первых работах при выводе кинетических уравнений для матрицы плотности спинов в этой ситуации было сделано неоправданное приближение (см., например, уравнения (VIII.35), (VIII.36) в [45]). В результате в кинетическом уравнении не осталось слагаемых, описывающих перенос спиновой когерентности между спинами с разными резонансными частотами. Правильные уравнения, полученные в [53], в течение длительного времени оставались незамеченными, но затем были подтверждены в эксперименте [18] и получили дальнейшее развитие в последнее время [11, 24, 50, 51]. В разделе 3.2 кратко суммируется сегодняшнее состояние этой теории.

3.1. Спин-гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия парамагнитных частиц

Рассмотрим систему, спин-гамильтониан которой можно представить в виде

$$H = \hbar \sum \omega_k S_{kz} + \hbar \sum H_{d-d}(k, n), \quad (85)$$

где ω_k — зеемановские частоты парамагнитных частиц. Отметим, что различие частот может быть связано не только с разными значениями g -фактора парамагнитных частиц, но и с различием локальных магнитных полей за счёт сверхтонкого взаимодействия с магнитными ядрами или других спин-зависящих взаимодействий индивидуальных частиц. Второе слагаемое в правой части (85) описывает диполь-дипольное спин-спиновое взаимодействие между всеми возможными парами частиц. В рассматриваемой проблеме парамагнитной релаксации в жидкости вклады взаимодействия всех пар в релаксацию аддитивно складываются. Поэтому можно рассмотреть релаксацию для одной пары спинов и потом сложить вклады всех пар.

Для двух произвольно выбранных спинов спин-гамильтониан полагаем равным (см. [45])

$$H = \hbar(H_0 + H_{d-d}), \quad H_0 = \omega_1 S_{1z} + \omega_2 S_{2z}, \quad (86)$$

$$H_{d-d} = \sum F^q(t) A^q,$$

где введены обозначения:

$$\begin{aligned} A^0 &= \alpha \left[-\frac{2}{3} S_{1z} S_{2z} + \frac{1}{6} (S_{1+} S_{2-} + S_{1-} S_{2+}) \right], \\ A^1 &= \alpha (S_{1z} S_{2+} + S_{1+} S_{2z}), \quad A^{-1} = \alpha (S_{1z} S_{2-} + S_{1-} S_{2z}), \\ A^2 &= \frac{\alpha (S_{1+} S_{2+})}{2}, \quad A^{-2} = \frac{\alpha (S_{1-} S_{2-})}{2}, \quad \alpha = -\frac{3}{2} \gamma_1 \gamma_2 \hbar, \\ F^{(0)}(t) &= \frac{1 - 3 \cos^2 \theta}{r^3}, \quad F^{(+1)}(t) = \sin \theta \cos \theta \frac{\exp(-i\varphi)}{r^3}, \\ F^{(-1)}(t) &= \sin \theta \cos \theta \frac{\exp(i\varphi)}{r^3}, \\ F^{(2)}(t) &= \sin^2 \theta \frac{\exp(-i2\varphi)}{r^3}, \quad F^{(-2)}(t) = \sin^2 \theta \frac{\exp(i2\varphi)}{r^3}. \end{aligned} \quad (87)$$

Здесь r — расстояние между спинами в паре, θ — угол между соединяющим спины пары радиусом-вектором \mathbf{r} и направлением внешнего магнитного поля (осью z). В результате поступательной диффузии относительное положение спинов в пространстве изменяется. Поэтому $F^q(t)$ случайным образом изменяются со временем.

3.2. Кинетические уравнения для описания электронной парамагнитной релаксации в жидкостях, вызванной диполь-дипольным взаимодействием

Уравнение движения для матрицы плотности выделенной пары спинов представляет собой дифференциальное уравнение с коэффициентами, которые являются случайными процессами:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [H(t), \rho]. \quad (88)$$

Решая уравнение (88) с точностью до квадратичных членов по диполь-дипольному взаимодействию H_{d-d} и проводя усреднение по всем возможным траекториям относительного движения двух спинов, получаем следующее уравнение для элементов двухспиновой матрицы плотности [45, 53]:

$$\frac{\partial \rho_{zz'}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [H_0, \rho]_{zz'} + \sum R_{zz', \beta\beta'} \rho_{\beta\beta'}. \quad (89)$$

Неоправданное приближение, которое широко используется, состоит в том, что в правой части (89) суммирование по $\beta\beta'$ ограничивается состояниями с энергиями $\hbar\beta$ и $\hbar\beta'$, удовлетворяющими условию $\beta - \beta' = \alpha - \alpha'$.

В уравнении (89) α, β — собственные состояния спин-гамильтониана H_0 пары рассматриваемых спинов, а кинетические коэффициенты $R_{zz', \beta\beta'}$ выражаются через $H_{d-d}(t)$ соотношениями

$$\begin{aligned} R_{zz', \beta\beta'} &= \frac{1}{2} [J_{z\beta, z'\beta'}(\alpha' - \beta') + J_{z\beta, z'\beta'}(\alpha - \beta) - \\ &\quad - \delta_{z'\beta'} \sum J_{\gamma\beta\gamma}(\gamma - \beta) - \delta_{z\beta} \sum J_{\gamma\alpha'\gamma\beta'}(\gamma - \beta')], \\ J_{zz', \beta\beta'}(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} G_{zz', \beta\beta'}(\tau) \exp(-i\omega\tau) d\tau, \end{aligned} \quad (90)$$

$$G_{zz', \beta\beta'}(\tau) = \left\langle \langle \alpha | H_{d-d}(t) | \alpha' \rangle \langle \beta' | H_{d-d}(t + \tau) | \beta \rangle \right\rangle_t.$$

В правой части последнего уравнения угловые скобки означают усреднение по всем возможным траекториям случайного блуждания пары частиц.

Таким образом, кинетические параметры $R_{\alpha\alpha',\beta\beta'}$ (90) выражаются через спектральные плотности $J_{\alpha\alpha',\beta\beta'}(\omega)$ функций корреляции случайным образом изменяюще-гося гамильтониана диполь-дипольного взаимодействия.

В релаксационном слагаемом кинетического уравнения (89) матрицу плотности пары спинов можно аппроксимировать прямым произведением односпиновых матриц плотности, $\rho(1,2) \approx \rho(1)\rho(2)$. При рассмотрении релаксации в условиях, близких к равновесным, односпиновые матрицы плотности можно представить в виде суммы равновесной матрицы плотности ρ_0 и добавки σ , которая описывает малые отклонения состояния ансамбля спинов от равновесного состояния (см. (21)).

Используя уравнения (89), (90) и линеаризуя полученные уравнения по σ , приходим к линейным кинетическим уравнениям для односпиновых матриц плотности и в результате получаем кинетические уравнения для парциальных намагнченностей подансамблей изохроматических спинов. Например, для растворов свободных радикалов, ЭПР-спектры которых состоят из ряда сверхтонких компонент, получается следующая ниже система кинетических уравнений [11, 21, 22, 24]. Отметим, что в [24] в уравнении (21) ошибочно отсутствует вклад диполь-дипольного взаимодействия между спинами с одинаковой частотой. Правильные уравнения приведены в [11, 21, 22]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial M_{k-}}{\partial t} &= -i\omega_k M_{k-} - \frac{M_{k-}}{T_2} - \\ &- M_{k-} \sum \frac{\varphi_n}{T_2(k,n)} - \varphi_k \sum \frac{M_{n-}}{T'_2(k,n)}, \\ \frac{\partial M_{kz}}{\partial t} &= -\frac{M_{kz} - M_{k0}}{T_1} - \\ &- M_{kz} \sum \frac{\varphi_n}{T_1(k,n)} - \varphi_k \sum \frac{M_{nz}}{T'_1(k,n)}. \end{aligned} \quad (91)$$

Здесь $M_{k-} \equiv M_{kx} - iM_{ky}$, M_{kz} — поперечные и продольные компоненты вектора намагнченности изохроматических спинов с частотой ω_k , T_2 и T_1 — времена декогеренции спинов и спин-решёточной релаксации соответственно, φ_k — статистический вес изохроматических спинов, M_{k0} — равновесная намагнченность спинов с частотой ω_k ; введены также параметры, которые характеризуют вклад диполь-дипольного взаимодействия в парамагнитную релаксацию,

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_2(k,n)} &= \frac{1}{8} \gamma^4 \hbar^2 C \left[J^{(0)}(0) + \frac{1}{4} J^{(0)}(\omega_k - \omega_n) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{9}{2} J^{(1)}(\omega_n) + 9J^{(1)}(\omega_k) + \frac{9}{4} J^{(2)}(\omega_k + \omega_n) \right], \\ \frac{1}{T'_2(k,n)} &= \frac{1}{16} \gamma^4 \hbar^2 C \left[J^{(0)}(0) + J^{(0)}(\omega_k - \omega_n) + \right. \\ &\quad \left. + 9J^{(1)}(\omega_k) + 9J^{(1)}(\omega_n) \right], \\ \frac{1}{T_1(k,n)} &= \frac{1}{16} \gamma^4 \hbar^2 C \left[J^{(0)}(\omega_k - \omega_n) + 18J^{(1)}(\omega_k) + \right. \\ &\quad \left. + 9J^{(2)}(\omega_k + \omega_n) \right], \\ \frac{1}{T'_1(k,n)} &= \frac{1}{16} \gamma^4 \hbar^2 C \left[-J^{(0)}(\omega_k - \omega_n) + 9J^{(2)}(\omega_k + \omega_n) \right]. \end{aligned} \quad (92)$$

Если диффузия описывается моделью непрерывной диффузии, то получаем (см. уравнения (VIII.109)–(VIII.114) в [45])

$$J(q) = \alpha^{(q)} \frac{1}{bD} \operatorname{Re} \int du \frac{(J_{3/2}(u))^2}{u(u^2 - i\omega\tau_D)}, \quad (93)$$

где D — коэффициент диффузии радикала, $\alpha^{(0)} = (48/15)\pi$, $\alpha^{(1)} = (8/15)\pi$, $\alpha^{(2)} = (32/15)\pi$, $\tau_D = b^2/(2D)$, $J_{3/2}$ — функция Бесселя. Интеграл в (93) имеет вид [54]

$$\begin{aligned} \int du \frac{(J_{3/2}(u))^2}{u(u^2 - i\omega\tau_D)} &= \frac{i}{3\omega\tau_D} + \\ &+ \frac{\pi}{2\omega\tau_D} J_{3/2}((i\omega\tau_D)^{1/2}) H_{3/2}^{(1)}((i\omega\tau_D)^{1/2}), \end{aligned} \quad (94)$$

$H_{3/2}^{(1)}$ — функция Ганкеля первого рода.

При предельном сближении частиц расстояние b между спинами порядка нескольких ангстрем. В жидкостях с коэффициентом диффузии $D \sim 10^{-5}$ см² с⁻¹ время $\tau_D \sim 10^{-10}$ с. Расщепление между компонентами ЭПР-спектра, вызванное, например, сверхтонким взаимодействием с магнитными ядрами, $\omega_k - \omega_n$, обычно не превышает 10⁹ рад с⁻¹. Поэтому при расчётах спектральных плотностей можно считать, что $\omega_k = \omega_n = \omega$, так как $|\omega_k - \omega_n|\tau_D \ll 1$ (где ω — средняя частота). Это обстоятельство позволяет существенно упростить кинетические уравнения (91), так как кинетические коэффициенты можно считать не зависящими от индексов k, n :

$$\begin{aligned} \frac{\partial M_{k-}}{\partial t} &= -i\omega_k M_{k-} - \frac{M_{k-}}{T_2} - \frac{M_{k-}}{T_{2d-d}} - \varphi_k \sum \frac{M_{n-}}{T'_{2d-d}}, \\ \frac{\partial M_{kz}}{\partial t} &= -\frac{M_{kz} - M_{k0}}{T_1} - \frac{M_{kz}}{T_{1d-d}} - \varphi_k \sum \frac{M_{nz}}{T'_{1d-d}}, \\ \frac{1}{T_{2d-d}} &= \frac{1}{8} \gamma^4 \hbar^2 C \left[\frac{5}{4} J^{(0)}(0) + \frac{27}{2} J^{(1)}(\omega) + \frac{9}{4} J^{(2)}(2\omega) \right], \\ \frac{1}{T'_{2d-d}} &= \frac{1}{8} \gamma^4 \hbar^2 C [J^{(0)}(0) + 9J^{(1)}(\omega)], \\ \frac{1}{T_{1d-d}} &= \frac{1}{16} \gamma^4 \hbar^2 C [J^{(0)}(0) + 18J^{(1)}(\omega) + 9J^{(2)}(2\omega)], \\ \frac{1}{T'_{1d-d}} &= \frac{1}{16} \gamma^4 \hbar^2 C [-J^{(0)}(0) + 9J^{(2)}(2\omega)]. \end{aligned} \quad (95)$$

3.3. Кинетические уравнения

для типичных условий ЭПР-экспериментов

Для дальнейших применений запишем кинетические уравнения (95) для типичных частот ЭПР-экспериментов. Из уравнения (94) имеем

$$\begin{aligned} J^{(q)}(\omega) &\approx \alpha^{(q)} \frac{2\tau_D}{b^3} \left[\frac{2}{15} - \frac{1}{9\sqrt{2}} (\omega\tau_D)^{1/2} \right], \quad \text{когда } \omega\tau_D < 1, \\ J^{(q)}(\omega) &\approx \alpha^{(q)} \frac{1}{\sqrt{2b^3}} \frac{1}{\omega(\omega\tau_D)^{1/2}} \left(1 - \frac{1}{\omega\tau_D} \right), \quad \text{когда } \omega\tau_D > 1, \end{aligned} \quad (96)$$

где ω — средняя частота спинов. В ЭПР-экспериментах обычно резонансные частоты $\omega \gtrsim 10^{11}$ рад с⁻¹, поэтому выполняется условие $\omega\tau_D > 1$.

Подставляя (96) в (95), получаем, что кинетические коэффициенты в уравнениях (95) можно выразить через

единственный независимый параметр:

$$T_{d-d} = \left(\frac{2\pi}{75} \gamma^4 \hbar^2 C \frac{\tau_D}{b^3} \right)^{-1}, \quad (97)$$

$$\frac{1}{T_{2d-d}} \equiv \frac{1}{T_{d-d} s_d} \approx \frac{9}{T_{d-d}}, \quad T'_{2d-d} \equiv \frac{1}{T_{d-d} s_{ct}} \approx \frac{4}{T_{d-d}},$$

$$\frac{1}{T_{1d-d}} \equiv \frac{1}{T_{d-d} r_p} \approx \frac{2}{T_{d-d}}, \quad -\frac{1}{T'_{1d-d}} \equiv \frac{1}{T_{d-d} p_t} \approx \frac{2}{T_{d-d}},$$

Индексы показывают, какой процесс характеризует соответствующее время. $T_{d-d} r_p$ характеризует уменьшение продольной намагниченности (разности населённостей спиновых уровней) выделенной частицы, вызванное диполь-дипольным взаимодействием со всеми спинами системы. Можно сказать, что $T_{d-d} r_p$ характеризует релаксацию продольной поляризации спина, $T_{d-d} p_t$ характеризует перенос продольной поляризации от всех спинов системы выделенному спину, $T_{d-d} s_{ct}$ соответствует переносу спиновой когерентности от всех спинов выделенному, $T_{d-d} s_d$ — характерное время декогеренции выделенного спина, индуцированной диполь-дипольным взаимодействием со всеми спинами системы. Кинетические параметры (95), (97) обратно пропорциональны коэффициенту диффузии спиновых зондов.

Таким образом, в предельном случае $\omega \tau_D \gg 1$, типичном в ЭПР-экспериментах, кинетические уравнения (91) сводятся к более простым уравнениям:

$$\frac{\partial M_{k-}}{\partial t} = -i\omega_k M_{k-} - \frac{M_{k-}}{T_2} - \frac{5}{T_{d-d}} M_{k-} - \frac{4}{T_{d-d}} M_-,$$

$$\frac{\partial M_{kz}}{\partial t} = -\frac{M_{kz} - M_{k0}}{T_1} - \frac{2}{T_{d-d}} M_{kz} + \varphi_k \frac{2}{T_{d-d}} M_z, \quad (98)$$

$$M_- \equiv \sum M_{n-}, \quad M_z \equiv \sum M_{nz}.$$

В этих уравнениях два подчёркнутых слагаемых заслуживают внимания. Во-первых, в уравнении для z -компоненты намагниченности подчёркнутое слагаемое имеет такой же знак, как и соответствующее слагаемое в случае спинового обмена (см., например, (74)). Известно, что для ядерных спинов перенос продольной поляризации за счёт диполь-дипольного и скалярного взаимодействия происходит с противоположным знаком (см. уравнения (VIII.88a), (VIII.128) в [45]). Это связано с тем, что в случае электронных спинов в переносе продольной поляризации преобладает вклад флип-флоп-переходов, а в случае ядерных спинов доминируют вклады флип-флип- или флоп-флоп-переходов. Во-вторых, в уравнении для поперечных компонент намагниченности добавилось подчёркнутое слагаемое, которое ошибочно отбрасывалось (см. уравнения (VIII.89) в [45] и (2.19) в [55]). Тем самым не учитывалось то, что диполь-дипольное взаимодействие вызывает перенос спиновой когерентности одновременно с её переносом за счёт обменного взаимодействия. Сравнение (98) с (74) показывает, что вклады обменного и диполь-дипольного взаимодействий в перенос продольной спиновой поляризации складываются, а их вклады в перенос спиновой когерентности вычитываются.

Следует отметить, что в уравнениях (98) скорость спин-решёточной релаксации $1/T_1$ содержит вклад от диполь-дипольного взаимодействия, т.е. $1/T_1 = 1/T_{10} + 1/T_{1d}$,

причём $1/T_{1d} = (9/8)\gamma^4 \hbar^2 C [J^{(1)}(\omega) + J^{(2)}(2\omega)]$ (см. (95)). Здесь T_{10} — время спин-решёточной релаксации изолированной парамагнитной частицы.

Правильный учёт вклада диполь-дипольного взаимодействия в перенос спиновой когерентности является одним из основополагающих моментов новой парадигмы спинового обмена между парамагнитными частицами в растворах.

4. Проявление спинового обмена и диполь-дипольного взаимодействия в форме ЭПР-спектров свободных радикалов

Учитывая, что наиболее распространённым спиновым зондом являются нитроксильные радикалы, ниже мы будем рассматривать проявления спинового обмена в ЭПР-спектрах на примере нитроксильных радикалов. Естественно, приведённые рассуждения могут быть использованы и при изучении бимолекулярных столкновений других парамагнитных частиц.

Сверхтонкое взаимодействие (СТВ) (hyperfine interaction — HFI) с магнитными ядрами расщепляет спиновые уровни энергии, и поэтому ЭПР-спектры радикалов имеют сверхтонкую структуру (СТС). Каждая СТС-компоненты спектра соответствует определённой "конфигурации" спинов магнитных ядер. В нитроксильных радикалах за счёт СТВ с ядром азота ЭПР-спектр имеет две СТС-компоненты для изотопа ^{15}N и три для ^{14}N , так как для 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 $I = 1$). Каждая азотная СТС-компоненты спектра состоит из ряда линий, обусловленных СТВ с протонами. ЭПР-эксперименты проводятся в достаточно сильных магнитных полях, так что СТВ электронного, S , и ядерного, I , спинов можно описать спин-гамильтонианом $H_{\text{HFI}} = \hbar a S_z I_z$, где a — константа СТВ.

В случае нитроксильных радикалов уже при сравнительно низких концентрациях радикалов происходит обменное сужение компонент ЭПР-спектра, которые соответствуют разным проекциям ядерного спина азота. Это имеет место тогда, когда скорость спинового обмена K_{ex} становится сравнимой с уширением этих компонент за счёт СТВ с протонами. При более высоких концентрациях радикала, когда скорость спинового обмена становится сравнимой с константой СТВ с ядром азота, наступает обменное сужение всего ЭПР-спектра. Последнее обстоятельство усложняет нахождение скорости спинового обмена из анализа формы ЭПР-спектра, но одновременно создаёт дополнительные возможности (см. [11]).

4.1. Общее решение для формы ЭПР-спектра для растворов радикалов

В ЭПР-экспериментах обычно есть постоянное магнитное поле B_0 и подаётся линейно поляризованное переменное магнитное поле с частотой ω и амплитудой $2B_1$, $B_x = 2B_1 \cos(\omega t) = B_1 [\exp(-i\omega t) + \exp(i\omega t)]$. Резонансный отклик вызывает только одна из вращающихся компонент этого поля. Оставляя только одну компоненту поля, B_1 , и переходя во вращающуюся с частотой ω систему координат, получаем следующую систему кинетических уравнений для парциальных намагничен-

ностей спинов, относящихся к разным сверхтонким компонентам ЭПР-спектра (см. (74), (95), (97), (98)):

$$\begin{aligned} \frac{\partial M_{k-}}{\partial t} = & -i(\omega_k + \delta_k - \omega)M_{k-} - \\ & -\frac{M_{k-}}{T_{2k}} - \left(K_{\text{ex}}C + \frac{1}{T_{d-d\text{sd}}}\right)M_{k-} + \\ & + \varphi_k \left(K_{\text{ex}}C - \frac{1}{T_{d-d\text{sct}}}\right)M_{-} - i\gamma B_1 M_{kz}, \end{aligned} \quad (99)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial M_{kz}}{\partial t} = & \gamma B_1 M_{ky} - \frac{M_{kz} - M_{k0}}{T_1} - \left(K_{\text{ex}}C + \frac{1}{T_{d-d\text{rp}}}\right)M_{kz} + \\ & + \varphi_k \left(K_{\text{ex}}C + \frac{1}{T_{d-d\text{pt}}}\right)M_z, \end{aligned}$$

$$M_{-} \equiv M_x - iM_y \equiv \sum M_{n-}, \quad M_z \equiv \sum M_{nz}.$$

Примечательным в (99) является то, что скорость переноса спиновой когерентности $V_{\text{sct}} = K_{\text{ex}}C - 1/T_{d-d\text{sct}}$ при определённом коэффициенте диффузии спинового зонда может обратиться в нуль.

Измеряемый на опыте ЭПР-спектр пропорционален стационарному значению проекции намагниченности M_y на ось y . Её можно найти, приравняв уравнения в (99) нулю.

Приведём решение этих уравнений для случая слабых полей B_1 , когда эффектами насыщения можно пренебречь и положить $M_{kz} \approx M_{k0} = \varphi_k M_0$. В результате получаем поперечную намагниченность системы [11, 22]

$$\begin{aligned} M_{-} = & i\gamma B_1 M_0 \frac{G(\omega)}{1 + (K_{\text{ex}}C - 1/T_{d-d\text{sct}})G(\omega)}, \quad (100) \\ G(\omega) = & \sum_k \frac{\varphi_k}{-i(\omega_k + \delta_k - \omega) - 1/T_{2k} - (K_{\text{ex}}C + 1/T_{d-d\text{sd}})}, \end{aligned}$$

проекция намагниченности $M_y = -\text{Im } M_{-}$.

Для иллюстрации влияния переноса спиновой когерентности на форму спектра на рис. 3 приведены ЭПР-спектры модельного нитроксильного радикала, рассчитанные по формулам (100). Предполагается, что неспаренный электрон взаимодействует с одним магнитным ядром ^{14}N со спином $I = 1$, это даёт три азотные сверхтонкие компоненты в ЭПР-спектре при низких концентрациях радикала. Также предполагаем, что каждая азотная сверхтонкая компонента имеет неразрешённую сверхтонкую структуру за счёт взаимодействия с протонами и неоднородное уширение каждой азотной компоненты спектра можно описать гауссовым распределением с дисперсией σ .

Из рисунка 3 видно, что форма спектра очень сильно зависит от концентрации радикалов. При низких концентрациях все линии спектра уширяются и крайние компоненты сдвигаются к центру спектра. При высоких концентрациях радикалов весь спектр колапсирует в одну однородно уширенную линию в центре тяжести спектра. Если диполь-дипольное взаимодействие вносит пренебрежимо малый вклад, то при высоких концентрациях радикалов спектр превращается в одну узкую линию (см. на рис. 3 поведение штриховых кривых при изменении концентрации). Этот эффект называется обменным сужением спектра. Но если в кинетику квантовой когерентности наряду со спиновым обменом вносит вклад диполь-дипольное взаимодействие, то при высо-

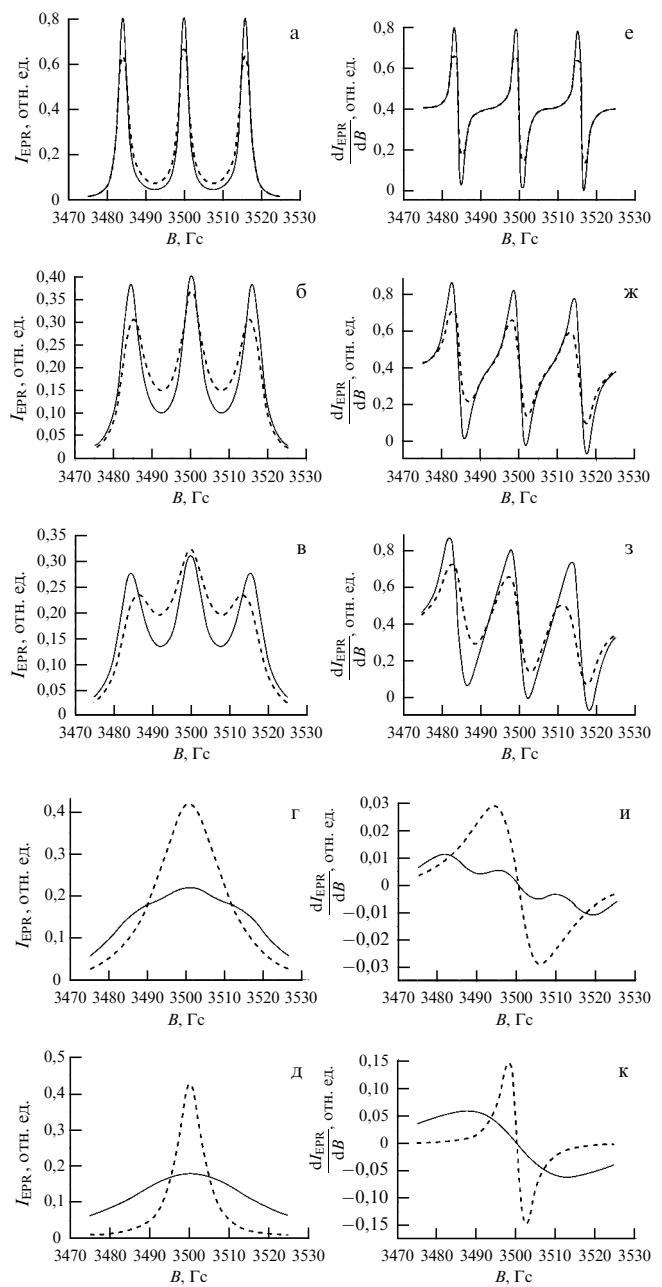


Рис. 3. Рассчитанные по формулам (100) ЭПР-спектры (а–д) и их производные по индукции магнитного поля (е–к) для ^{14}N -нитроксильных радикалов при разных концентрациях радикалов. В расчётах использовались следующие параметры: константа СТВ $a_N = 16 \text{ Гс}$, $g = 2$, $\sigma = 0,12 \text{ Гс}^2$, $1/T_2 = 0,2 \text{ Гс}$. Штриховыми кривыми показаны результаты расчётов, проведённых без учёта вклада диполь-дипольного взаимодействия, $K_{\text{ex}} = 0,1 \text{ Гс л ММ}^{-1}$, $1/T_{d-d\text{sd}} = 0$, $1/T_{d-d\text{sct}} = 0$. Сплошными кривыми показаны результаты расчётов, проведённых с учётом вклада диполь-дипольного взаимодействия, $K_{\text{ex}} = 0,05 \text{ Гс л ММ}^{-1}$, $1/T_{d-d\text{sd}} = 0,011 \text{ Гс л ММ}^{-1}$, $1/T_{d-d\text{sct}} = 0,009 \text{ Гс л ММ}^{-1}$. В ЭПР-спектроскопии частота обычно измеряется в гауссах, поэтому скорости спиновых процессов даны в гауссах, 1 Гс соответствует круговой частоте $1,76 \times 10^7 \text{ рад с}^{-1}$.

ких концентрациях ЭПР-спектр уширяется за счёт диполь-дипольного взаимодействия спинов, хотя коллапс всех линий спектра в одну однородно уширенную линию происходит (ср. ширину спектров на рис. 3д, к при концентрации $C = 500 \text{ мМ л}^{-1}$). Коллапс спектра наступает тогда, когда скорость переноса спиновой когерентности становится сравнимой с "азотным" расщеплением

спектра. При этом ЭПР-спектр описывается лоренцевой линией с шириной, определяемой как [11, 22]

$$\frac{1}{T_{2\text{eff}}} \equiv \frac{1}{T_{\text{d-d sd}}} + \frac{1}{T_{\text{d-d sct}}} + \frac{2a_N^2}{3(K_{\text{ex}}C - 1/T_{\text{d-d sct}})} + \frac{1}{T_2}. \quad (101)$$

Кривые на рис. 3б, в, ж, з показывают, что в области медленного спинового обмена крайние компоненты спектра оказываются несимметричными и являются суммой симметричной линии поглощения и антисимметричной линии дисперсии. Доказательство этого заключения представлено в разделе 4.2 (см. уравнение (105) и рис. 5, 6). На наличие асимметрии крайних линий может указывать то, что в производной спектра для крайних компонент спектра производные в точках максимального наклона не совпадают (см. кривые на рис. За – в, е – з). На самом деле, производные компонент спектра в точках максимального наклона могут различаться также из-за перекрывания крыльев крайних компонент спектра с центральной компонентой. Однако оказывается, что асимметрия крайних компонент больше, чем можно было ожидать в результате простого перекрывания соседних компонент спектра. Смешанная форма линий ЭПР-спектра из-за переноса спиновой когерентности теоретически была предсказана достаточно давно [12, 13]. Но это довольно долго не исследовалось в эксперименте. Надо отметить, что в работе [56] для водного раствора $K_2(SO_3)_2NO$, оказывается, уже наблюдали отклонение формы линии от лоренцевой из-за спинового обмена. Убедительное экспериментальное доказательство смешанной формы линий и анализ вклада дисперсии в форму ЭПР-спектра при наличии спинового обмена представлены в ряде работ (см., например, [11, 15, 16, 57]). В случае, когда компонента спектра имеет смешанную форму (поглощение + дисперсия), точки максимального наклона компоненты слева и справа не находятся на одной высоте. Поэтому расстояние по полю между точками максимального наклона не задаёт непосредственно ширину компоненты спектра, как это имеет место в случае симметричных линий поглощения.

Тот факт, что резонансные линии в области медленного переноса спиновой когерентности имеют смешанную форму (поглощение + дисперсия), принципиально отличает новую парадигму спинового обмена от существующей парадигмы.

4.2. Новый взгляд на роль переноса спиновой когерентности. Коллективные моды эволюции спиновой когерентности системы

Уравнения (100) весьма удобны для компьютерных экспериментов по исследованию влияния спинового обмена и диполь-дипольного взаимодействия на форму ЭПР-спектра. Но такой подход не позволяет полно раскрыть физическую природу наблюдаемых трансформаций спектра (см. рис. 3).

Есть другой подход, который позволяет лучше выявить физику происходящего. Этот подход основан на нахождении коллективных независимых мод кинетики квантовой когерентности [10, 12, 13]. Для этого систему уравнений (99) запишем в другом виде. Приведём рассмотрение для слабых полей B_1 , когда эффектами насыщения можно пренебречь и положить $M_{kz} \approx M_{k0} = \varphi_k M_0$. Введём векторы \mathbf{M}_- и \mathbf{M}_0 с проекциями M_{k-} и

2*

$\varphi_k M_0$ соответственно. Из коэффициентов системы уравнений (99) составляем матрицу L . Уравнения (99) можно представить в виде

$$L\mathbf{M}_- - i\gamma B_1 \mathbf{M}_0 = 0. \quad (102)$$

Можно найти собственные значения $\{\lambda_k\}$ и собственные векторы оператора эволюции L , решив уравнение

$$LX_k = \lambda_k X_k. \quad (103)$$

Собственные векторы L являются суперпозицией попечерных намагниченностей спинов M_{k-} , принадлежащих разным компонентам ЭПР-спектра. Фактически эти собственные векторы являются независимыми коллективными модами эволюции квантовых когерентностей системы. Каждая коллективная мода в принципе может дать эффект резонансного отклика на внешнее воздействие. Наблюдаемый спектр поглощения является суммой независимых вкладов резонансных откликов коллективных мод на воздействие внешнего переменного поля. Остаётся выяснить, как внешнее поле возбуждает каждую коллективную моду [10]. Для этого надо найти матрицу U , совершающую преобразование подобия от матрицы L к диагональной матрице ULU^{-1} [58]. Соответственно надо преобразовать вектор \mathbf{F} , который описывает действие внешнего возмущения, $\mathbf{F} \equiv i\gamma B_1 \mathbf{M}_0$ (см. (102)). После преобразования этот вектор задаётся как $\mathbf{F}^* = i\gamma B_1 U \mathbf{M}_0$. Аналогичным образом преобразуется также вектор \mathbf{M}_- при переходе к коллективным модам, $\mathbf{M}_-^* = U \mathbf{M}_-$. В результате вклад коллективных мод в наблюдаемый спектр определяется величинами

$$M_{k-}^* = \frac{F_k^*}{\lambda_k}. \quad (104)$$

Резонансный эффект наблюдается, когда $|\lambda_k|$ принимает минимальное значение. Отметим, что λ_k имеют вид $\lambda_k = -i(\Omega_k - \omega) - \Delta\Omega_k$. Мнимая часть λ_k определяет частоту резонанса Ω_k , а действительная задаёт "ширину" резонанса. Вклад коллективных мод в спектр определяется компонентами вектора \mathbf{F}^* . Показано [10, 12, 13], что в общем случае $F_k^* = c_k + if_k$. В результате получаем, что вклад отдельной коллективной моды в спектре поглощения имеет вид

$$J_k^* = -\text{Im } M_{k-}^* = \frac{f_k \Delta\Omega_k - c_k(\Omega_k - \omega)}{(\Omega_k - \omega)^2 + \Delta\Omega_k^2}. \quad (105)$$

Отсюда видно, что в общем случае резонанс коллективной моды представляет собой смесь лоренцевой линии поглощения и лоренцевой линии дисперсии. Наблюдаемый в эксперименте спектр определяется как

$$M_y = -\text{Im } M_- = -\text{Im } (U \mathbf{M}_-^*) \quad (106)$$

и является суперпозицией линий J_k^* (105). Таким образом, мы имеем два тождественных представления наблюдаемого в эксперименте спектра: одно представляет собой сумму линий независимых коллективных мод (106), а другое даётся уравнением (100).

В общем случае, когда ЭПР-спектр состоит из многих компонент, эта задача решена только в случае медленного спинового обмена, когда можно применить теорию

возмущений по параметру

$$\frac{|K_{\text{ex sct}} C - 1/T_{2d-d \text{sct}}|}{\Delta\omega} < 1$$

(см. (99)), где $\Delta\omega$ — неоднородная ширина спектра (см. [11–13, 21, 22]). Из уравнения (99) в первом порядке теории возмущений получаем вклад спинового обмена и диполь-дипольного взаимодействия в дополнительное однородное уширение k -го коллективного резонанса. Например, в случае эквивалентного спинового обмена, когда $\Delta\omega\tau_c < 1$, ширина линий коллективного резонанса

$$\Delta\Omega_k = \frac{1}{T_{2d-d \text{sdt}}} + \varphi_k \frac{1}{T_{2d-d \text{sct}}} + K_{\text{ex}}(1 - \varphi_k)C. \quad (107)$$

В той же ситуации во втором порядке теории возмущений получаем сдвиг частоты k -го коллективного резонанса за счёт спинового обмена и диполь-дипольного взаимодействия:

$$\delta\omega_k = \varphi_k \left(K_{\text{ex}} C - \frac{1}{T_{2d-d \text{sct}}} \right)^2 \sum' \frac{\varphi_n}{\omega_n - \omega_k}, \quad (108)$$

где суммирование ведётся по $n \neq k$.

Уравнения (107), (108) позволяют в принципе найти константы скорости спинового обмена, если известны зависящие от концентрации спинов уширение и сдвиг частот резонансов. Но реализация этой принципиальной возможности усложняется тем, что уширение линий (107) и сдвиг частот (108) не учитывают эффектов смешанной формы линий и их перекрывания (см. раздел 5).

В рамках распространённой парадигмы спинового обмена делаются попытки описать вклад спинового обмена в поведение отдельных парамагнитных частиц. Новая парадигма основана на коллективных модах движения спинов, которые формируются переносом спиновой когерентности от партнёров по столкновению. Можно сказать, что "отдача при столкновении" (реакция при столкновении по третьему закону Ньютона) формирует коллективные моды движения. При этом проявляются и "правила отбора" для возбуждения этих коллективных мод. Например, в условиях обменного сужения в ЭПР-экспериментах некоторые коллективные моды практически не возбуждаются.

4.3. Коллективные моды движения

спиновой когерентности для модельных систем

4.3.1. Двухчастотная модель. Для иллюстрации формирования коллективных мод в эволюции спиновой когерентности в растворах парамагнитных частиц обратимся к простейшей системе [10]. Рассмотрим разбавленный раствор стабильных свободных радикалов, в которых неспаренный электрон взаимодействует только с одним магнитным ядром ^{15}N . Константа сверхтонкого взаимодействия 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 только эквивалентным спиновым обменом. Это делается исключительно для упрощения аналитических выражений. Для конечных выводов принципиальное значение имеет только наличие переноса спиновой когерентности. Для расчёта формы ЭПР-

спектра в условиях, в которых не проявляются эффекты насыщения, надо найти стационарное решение уравнений (99). Для рассматриваемой двухчастотной модельной ситуации когерентности спинов, относящихся к двум подансамблям радикалов, описываются кинетическими уравнениями (ср. с уравнениями (99))

$$\begin{aligned} \frac{\partial M_{1-}}{\partial t} &= \left[-i \left(\omega_0 + \frac{a}{2} - \omega \right) - \Gamma \right] M_{1-} - \\ &\quad - VM_{1-} + VM_{2-} - \frac{i}{2} \omega_1 M_0, \\ \frac{\partial M_{2-}}{\partial t} &= \left[-i \left(\omega_0 - \frac{a}{2} - \omega \right) - \Gamma \right] M_{2-} - \\ &\quad - VM_{2-} + VM_{1-} - \frac{i}{2} \omega_1 M_0. \end{aligned} \quad (109)$$

Здесь ω_0 — зеемановская частота электронных спинов радикалов, $\Gamma = 1/T_2$ — скорость декогеренции спинов, вызванной взаимодействием спинов со средой, ω и $\omega_1 = \gamma B_1$ — несущая частота и частота Раби сверхвысокочастотного (СВЧ) поля соответственно. Отметим, что уравнения (109) записаны в системе координат, вращающейся с частотой ω . В рассматриваемой ситуации $V = K_{\text{ex}} C/2$, где C — концентрация всех радикалов, а $C/2$ — концентрация радикалов в каждом из двух подансамблей с разной проекцией ядерного спина. Для рассматриваемой модельной системы (109) имеем

$$L = \left\{ \left\{ -i \left(\omega_0 + \frac{a}{2} - \omega \right) - \Gamma - V, V \right\}, \right. \\ \left. \left\{ V, -i \left(\omega_0 - \frac{a}{2} - \omega \right) - \Gamma - V \right\} \right\}. \quad (110)$$

Собственные значения L

$$\lambda_1 = -i(\omega_0 - \omega) - \frac{R}{2} - \Gamma - V,$$

$$\lambda_2 = -i(\omega_0 - \omega) + \frac{R}{2} - \Gamma - V,$$

где $R \equiv (-a^2 + 4V^2)^{1/2}$.

Если скорость переноса когерентности пренебрежимо мала, $V \approx 0$, то расстояние между двумя линиями в спектре равно константе СТВ a . В области $2|V| < |a|$ расщепление линий в спектре равно $\text{Im } R = (a^2 - 4V^2)^{1/2} \approx \approx a - 2V^2/a$, т.е. с возрастанием скорости переноса спиновой когерентности расщепление линий уменьшается, линии сдвигаются друг к другу. При этом оба резонанса имеют одинаковую ширину, равную $V + \Gamma$. Две частоты (мнимые части λ_1 и λ_2) совпадают при достижении критической скорости переноса когерентности $|V_c| = |a|/2$. В области $|V| \geq |a|/2$ также имеются 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 приближённо 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 с возрастанием V его ширина уменьшается с увеличением концентрации спинов. Этот эффект хорошо известен как обменное сужение спектров [12, 13]. Другой 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

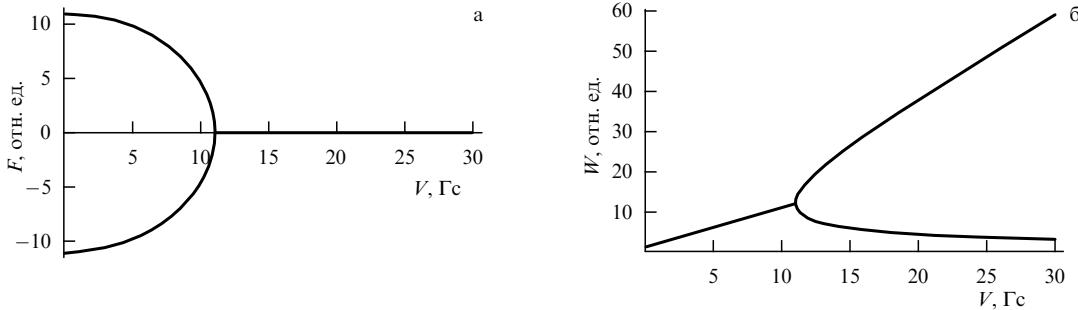


Рис. 4. Зависимость резонансных частот (а) коллективных мод эволюции спиновой когерентности и ширины (б) этих коллективных резонансов от скорости V переноса спиновой когерентности для двухчастотной модели. Расчёты проведены для значений параметров $a = 22 \text{ Гс}$, $\Gamma = 1 \text{ Гс}$.

резонанса, но одна из них узкая, а другая — широкая. Собственные значения оператора L дают информацию о частоте и ширине возможных 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, проведённые по описанному выше алгоритму, приводят к следующему результату:

$$F^* = i\omega_1 X M_{\text{eq}} = \frac{i\omega_1}{2} M_0 \left\{ \frac{2V - ia - R}{2R}, \frac{2V - ia + R}{2R} \right\}. \quad (111)$$

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

$$F^* \approx \frac{i\omega_1}{2} M_0 \left\{ -\frac{ia}{4V}, 1 + \frac{ia}{4V} \right\} \rightarrow \frac{i\omega_1}{2} M_0 \{0, 1\}. \quad (112)$$

Отсюда видно, что внешнее переменное магнитное поле B_1 эффективно возбуждает только одну из коллективных мод эволюции спиновой когерентности. Детальный анализ показывает [10], что внешнее поле возбуждает коллективную моду с узким резонансом.

Для визуализации отмеченных изменений формы ЭПР-спектров с изменением скорости спинового обмена приведём 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^{-1}], надо умножить значение V в гауссах на $1,76 \times 10^7$.

На рисунке 4 показано поведение резонансной частоты и ширины резонанса для коллективных мод эволюции квантовой когерентности с возрастанием скорости спинового обмена. Видно, что при $V_c = a/2$ происходит резкий переход в поведении частот и ширин резонансов коллективных мод.

Для каждой коллективной моды на рис. 5а, г и рис. 6а, г приведена форма ожидаемой резонансной линии, J_1, J_2 . Эти резонансные линии имеют смешанную форму, они являются суммой лоренцевой линии поглощения и лоренцевой линии дисперсии, $J_k = J_{k,\text{abs}} + J_{k,\text{dis}}$. Рисунки 5, 6 наглядно иллюстрируют, что коллективные резонансы имеют смешанную форму: в области медленного спинового обмена вклад дисперсии мал (см. рис. 5),

при приближении к ситуации сужения, когда $|V| \rightarrow |a/2|$, вклады поглощения и дисперсии в наблюдаемый ЭПР-спектр уравниваются (см. рис. 6).

Из рисунка 7 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. Интересно, что коллективная мода с широким резонансом даёт вклад в ЭПР-спектр с отрицательным знаком (рис. 7а), однако интегральная интенсивность этой линии очень мала.

4.3.2. Трёхчастотная модель. В работе [10] детально проанализирована трансформация спектра также 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 различия. 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 бы 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 (рис. 8). Из рисунка 8 видно, что в трёхчастотной модели при любых скоростях переноса когерентности резонансные частоты трёх коллективных мод не становятся одинаковыми. Но в ЭПР-эксперименте при высоких скоростях спинового обмена возбуждается только один из резонансов.

5. Как можно извлечь из ЭПР-спектров скорость спинового обмена?

5.1. Общие наблюдения

В ЭПР-спектроскопии проявляется суммарный вклад двух зависящих от концентрации спинов механизмов релаксации. Согласно (100) концентрационные изменения формы линии определяются параметрами $W_{\text{sd}} = K_{\text{ex}} C + 1/T_{\text{d-d sd}}$, $V_{\text{sct}} = K_{\text{ex}} C - 1/T_{\text{d-d sct}}$. Для трансформации спектра принципиальное значение имеет V_{sct} . Именно перенос когерентности на выделенный спин от партнёров по столкновению даёт смешанную форму линий в области медленного обмена, эффект обменного сужения спектра. В области медленного обмена линии спектра уширяются (см. (107)), сдвигаются к центру его тяжести (см. (108)) и представляют собой сумму линий поглощения и дисперсии. В области быстрого спинового

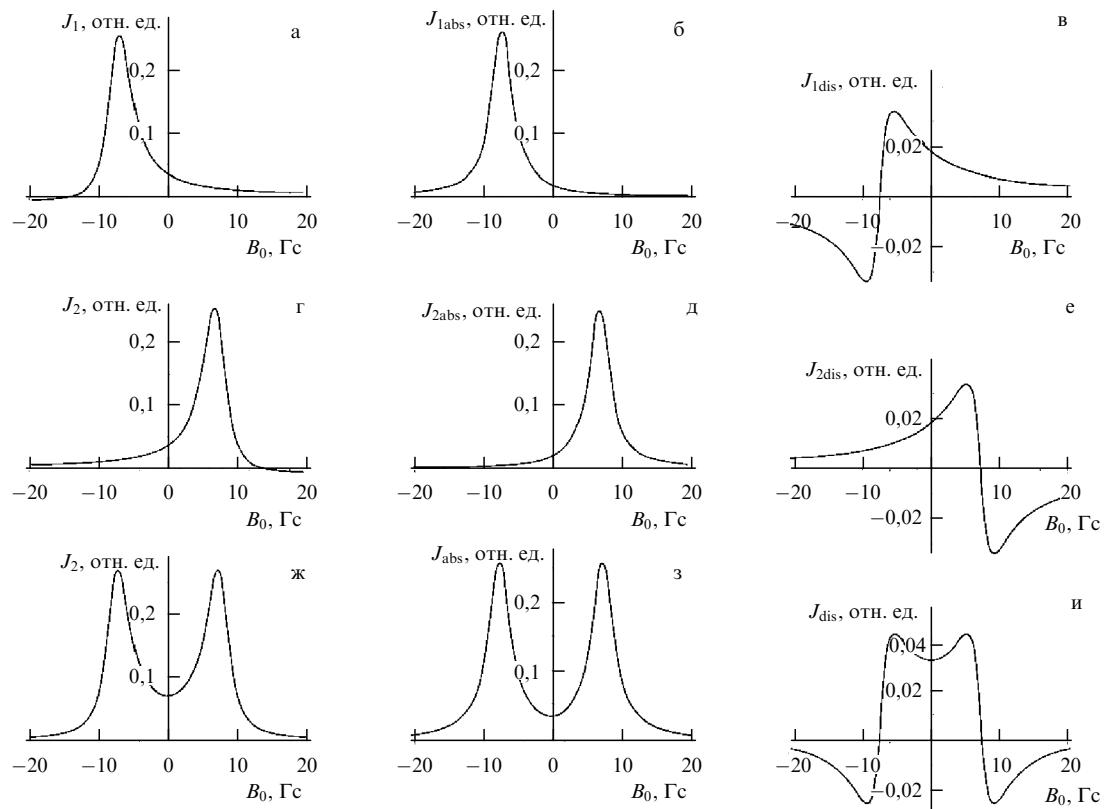


Рис. 5. Вклады в ЭПР-спектр коллективной моды с частотой $\omega_0 + (a^2 - 4V^2)^{1/2}/2$ (а–в) и $\omega_0 - (a^2 - 4V^2)^{1/2}/2$ (г–е) и суммарный вклад обеих коллективных мод, $J = J_1 + J_2$ (ж–и). В расчётах использованы параметры $a = 15$ Гс, $V = 2$ Гс, $\Gamma = 0$.

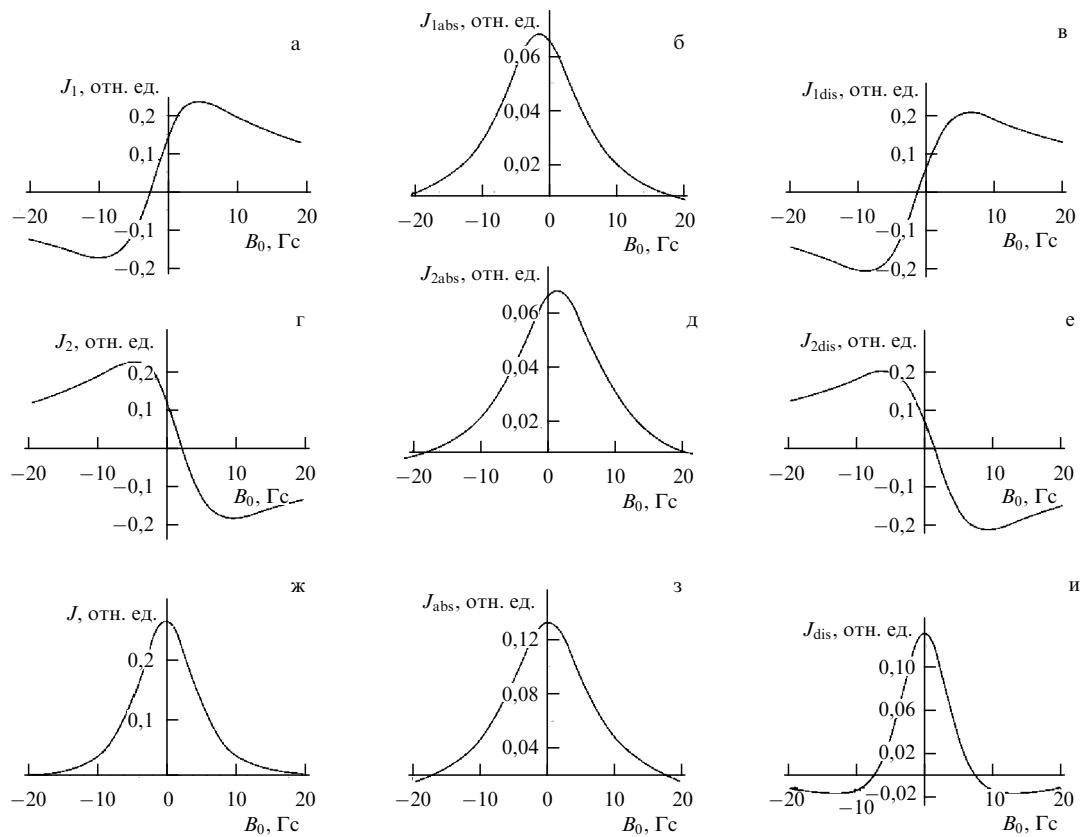


Рис. 6. Вклады в ЭПР-спектр коллективной моды с частотой $\omega_0 + (a^2 - 4V^2)^{1/2}/2$ (а–в) и $\omega_0 - (a^2 - 4V^2)^{1/2}/2$ (г–е) и суммарный вклад обеих коллективных мод, $J = J_1 + J_2$ (ж–и). В расчётах использованы параметры $a = 15$ Гс, $V = 7,4$ Гс, $\Gamma = 0$.

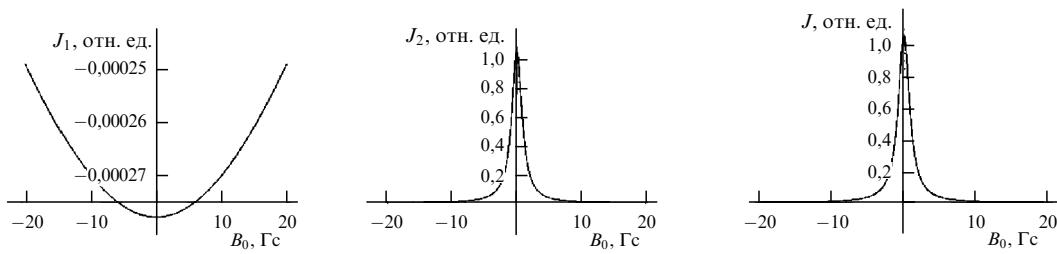


Рис. 7. Вклады коллективных мод эволюции спиновой когерентности в наблюдаемый ЭПР-спектр в случае быстрого обмена. В расчётах $a = 15 \text{ Гс}$, $V = 30 \text{ Гс}$, $\Gamma = 0$.

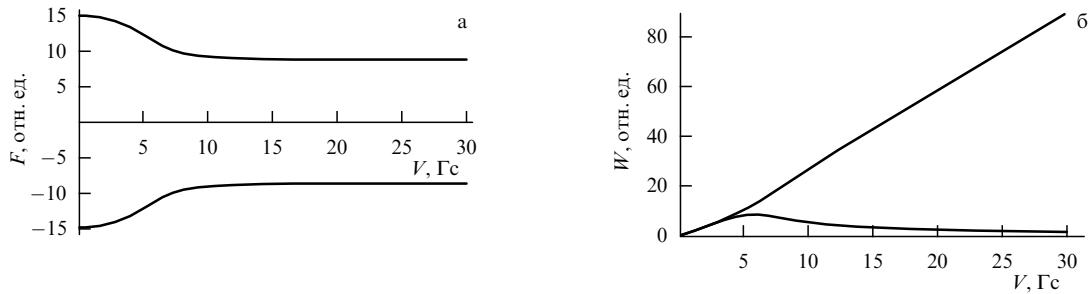


Рис. 8. Зависимость резонансных частот (а) коллективных мод эволюции спиновой когерентности и ширин (б) этих коллективных резонансов от скорости V переноса спиновой когерентности для трёхчастотной модели: $a = 15 \text{ Гс}$, $\Gamma = 0$.

обмена все компоненты спектра сливаются в одну однородно уширенную линию (101). В этом случае диполь-дипольное взаимодействие будет вызывать концентрационное уширение $1/T_{\text{d-dsd}} + 1/T_{\text{d-dsct}} \sim C$, причём это дипольное уширение спектра больше вклада диполь-дипольного взаимодействия в уширение отдельных компонент спектра в области медленного спинового обмена, которое равно $1/T_{\text{d-dsd}} + \phi_k/T_{\text{d-dsct}}$. Последнее наблюдение хорошо коррелирует с известным фактом, что второй момент диполь-дипольного взаимодействия между спинами с одинаковой резонансной частотой в $9/4$ раза больше, чем в случае неодинаковых частот. В условиях обменного сужения все спины имеют одинаковую резонансную частоту. В случае медленного обмена есть распределение резонансных частот, т.е. спектр неоднородно уширен.

Отметим, что в случае неэквивалентного спинового обмена при коллапсе всего спектра в одну однородно уширенную линию вклад в концентрационное уширение может вносить не только диполь-дипольное, но и обменное взаимодействие, так как при неэквивалентном обмене константа скорости спиновой декогеренции $K_{\text{ex, sd}}$ больше, чем константа скорости переноса спиновой когерентности $K_{\text{ex, sct}}$.

Отмеченные проявления спинового обмена и диполь-дипольного взаимодействия спинов в форме ЭПР-спектра в принципе дают возможность определить суммарные скорости декогеренции спинов и переноса спиновой когерентности, вызванные обменным и диполь-дипольным взаимодействиями. Вклад диполь-дипольного взаимодействия можно вычислить, используя уравнения (97), (98). Скорости бимолекулярного спинового обмена можно определить вычитанием вклада диполь-дипольного взаимодействия из суммарных скоростей декогеренции спинов и переноса спиновой когерентности, найденных из анализа экспериментальных данных.

Параметры спиновой декогеренции и переноса спиновой когерентности можно определить посредством нахождения стационарного решения кинетических уравнений для спиновых матриц плотности (или спиновых намагниченностей), расчёта спектра и подгонки параметров в кинетических уравнениях таким образом, чтобы рассчитанный спектр совпал с экспериментальным ЭПР-спектром. Реализация такой стратегии существенно упрощается тогда, когда спиновый обмен можно считать эквивалентным, как это ожидается для стабильных нитроксильных радикалов. В этом случае спиновый обмен между свободными радикалами задаётся единственной константой скорости, K_{ex} , и форма спектра описывается компактным выражением (100). В общем случае константы скорости спиновой декогеренции и переноса спиновой когерентности за счёт обменного взаимодействия могут не совпадать, т.е. спиновый обмен не является эквивалентным. Более того, скорости спинового обмена между разными компонентами могут различаться. Тогда число подгоночных параметров возрастает, что, конечно, затрудняет подгонку (см., например, кинетические уравнения (91)).

В связи с этим представляют интерес другие подходы к оценке констант скорости спиновой декогеренции и переноса спиновой когерентности за счёт обменного взаимодействия.

5.2. Методика определения константы скорости спинового обмена из анализа ЭПР-спектров

Распространённая методика исходит из предположения, что реализуется эквивалентный обмен. Уширение линий в области медленного обмена определяют из расстояния между экстремумами производной спектра по полю (рис. 9). В результате с использованием данных эксперимента и расчётов вклада диполь-дипольного взаимодействия в уширение линии спектра представляется возмож-

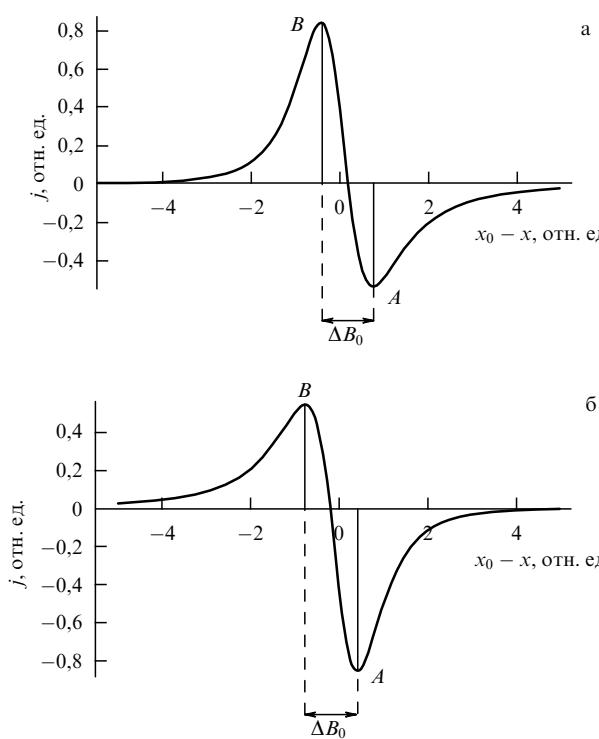


Рис. 9. Производная функции линии спектра, которая имеет смешанную форму, для $p = 0,4$ (а) и $p = -0,4$ (б).

ным определить $(1 - \varphi_k)K_{\text{ex}}C$ (107) в случае эквивалентного обмена или $K_{\text{ex sd}}C - \varphi_k K_{\text{ex sct}}C$ в случае неэквивалентного обмена. Резонансная частота, а значит, и концентрационный сдвиг частоты определяются из значения постоянного магнитного поля B_0 , при котором производная спектра по полю обращается в нуль (см. рис. 9).

Изложенные подходы для определения константы скорости спинового обмена представляются достаточно убедительными, и поэтому они нашли довольно широкое применение [12, 13, 59]. Но новые результаты теории и экспериментов привели к пересмотру этих методик, за исключением методики, основанной на концентрационном уширении обменно-суженного ЭПР-спектра. В этом случае достаточно быстрого спинового обмена спектр трансформируется в однородно уширенную лоренцеву линию с частотой резонанса, равной частоте центра тяжести неоднородного спектра при низких концентрациях спинов. Но, к сожалению, ситуация обменного сужения нередко труднодостижима. Поэтому нужны методики для оценки кинетических параметров спинового обмена в практически важной ситуации медленного спинового обмена. В дальнейшем можно уточнить значения констант спинового обмена посредством симуляции спектров с помощью точных кинетических уравнений для парциальных намагниченостей, при этом оценки, полученные непосредственно из анализа экспериментальных спектров, могут служить хорошими "затравочными" параметрами для численного моделирования спектров (их симуляции).

Изложенные выше подходы нахождения концентрационного уширения индивидуальных линий ЭПР-спектра и резонансной частоты этих линий были сформулированы без учёта обстоятельств, которые подробно обсуждались в разделах 2–4.

1. Не учитывалось, что в области медленного спинового обмена обменное взаимодействие при бимолекулярных столкновениях вызывает дополнительный сдвиг резонансных частот (см., например, δ_k в уравнении (108)).

2. Не принималось во внимание то, что в области сравнительно медленного спинового обмена, когда происходит концентрационное уширение линий спектра, индивидуальные линии имеют несимметричную форму: они являются суммой симметричной лоренцевой линии поглощения и антисимметричной лоренцевой линии дисперсии с одной и той же резонансной частотой. Представим смешанную форму линии в виде суммы симметричной лоренцевой линии поглощения и асимметричной линии дисперсии:

$$j(x_0 - x) = \tau \left[\frac{1}{1 + (x_0 - x)^2 \tau^2} + \frac{p(x_0 - x)\tau}{1 + (x_0 - x)^2 \tau^2} \right], \quad (113)$$

где x_0 — частота спинов, x — частота СВЧ-поля, τ — время декогеренции спинов, которое определяет однородную ширину $\Delta\Omega$ рассматриваемой линии, $1/\tau = \Delta\Omega$. В уравнении (113) параметр p задаёт долю вклада дисперсии.

3. Не учитывался вклад диполь-дипольного взаимодействия в перенос спиновой когерентности к выделенному спину от нерезонансных спинов.

Пренебрежение вкладом диполь-дипольного взаимодействия должно приводить к систематическому занижению константы скорости переноса спиновой когерентности за счёт обменного взаимодействия, так как вместо правильной скорости переноса спиновой когерентности $K_{\text{ex sct}} - 1/T_{2d-d\text{sct}}$ используется величина $K_{\text{ex sct}}$, которая считается равной K_{ex} . Без учёта вклада дисперсии в форму линии положение нуля производной спектра не даёт правильного значения резонансной частоты (в том числе концентрационного сдвига частоты), а интервал внешнего поля между двумя значениями, которые определяют максимальное и минимальное значения производной линии спектра по полю, не совпадает с истинной шириной резонанса. Таким образом, смешанная форма линий ЭПР-спектра является одной из важнейших характеристик линий спектра, обусловленной переносом спиновой когерентности. Обозначим долю вклада дисперсии через p (см. (113)). Если величина p известна, то можно найти скорость переноса спиновой когерентности. Например, для медленного спинового обмена во втором порядке теории возмущений для эквивалентного спинового обмена получено следующее выражение (см. уравнения (1.81)–(1.87) в [12, 13], а также [11, 21, 22]):

$$p_k = 2K_{\text{ex}}C \sum \frac{\varphi_n}{\omega_n - \omega_k}. \quad (114)$$

Отсюда имеем, что для низкополевых компонент спектра $p_k > 0$, а для высокополевых — $p_k < 0$.

Для произвольных значений скорости переноса спиновой когерентности точная величина вклада дисперсии (p) в форму линии найдена для простейших моделей с двумя или тремя резонансными частотами [10].

В работе [15] впервые был предложен и реализован новый подход к определению скорости спинового обмена из анализа формы ЭПР-спектров, основанный на использовании смешанной формы компонент спектра. Сначала экспериментальный спектр представляют в виде суммы симметричных линий поглощения и антисиммет-

ричных линий дисперсии и находят относительный вклад дисперсии p . Для иллюстрации приведём один из приближённых способов оценки p из спектров [21]. Расстояние между положениями максимума и минимума производной линии спектра (см. рис. 9) [21]

$$\Delta B_0 \approx (1,15 + 0,17p^2)\Delta\Omega, \quad (115)$$

где $\Delta\Omega$ — истинная ширина резонанса. Отметим, что при выводе (115) не учитывалось возможное перекрывание соседних линий.

На рисунке 9 приведены производные смешанной линии $j(x)$ (113) для двух значений доли дисперсии, p . Максимум $j(x)$ даёт нуль для её производной (см. рис. 9). Если бы p равнялось нулю, то максимум (113) был бы при $x_0 = x$. При $p \neq 0$ максимум (113) получается [21] при

$$x_0 = x + \frac{(1 + p^2)^{1/2} - 1}{p\tau}. \quad (116)$$

На рисунке 9 *A* и *B* — минимальное и максимальное значения производной. В области медленного спинового обмена $|p| < 1$ и хорошим приближением оказалось $x_0 \approx x + p/(2\tau)$ [21]. Таким образом, благодаря вкладу дисперсии максимум линии (113) смещается на величину $p/(2\tau)$.

Наблюдаемая в опыте производная спектра позволяет найти непосредственно из эксперимента вклад дисперсии в сигнал. В работе [21] показано, что отношение r минимального значения производной спектра (*A* на рис. 9) к её максимальному значению (*B* на рис. 9) зависит только от p , т.е. не зависит от частоты и ширины резонанса. Аналитическое выражение для $r = A/B$ имеет довольно сложный вид [21], поэтому на рис. 10 приведём только вид этой функции.

Замечательно, что график на рис. 10 устанавливает взаимно однозначное соответствие между двумя величинами. И этот график можно рассматривать как зависимость неизвестной величины p от параметра r , который легко найти из измеренной производной ЭПР-спектра.

Таким образом, экспериментальные и теоретические исследования спинового обмена привели к пересмотру методики определения скорости спинового обмена из анализа ЭПР-спектров. Современная методика в качестве важнейшего шага включает в себя нахождение доли

дисперсии в форме спектральных линий (см., например, [11]). Для этого, например, в эксперименте определяют отношение r минимального значения производной линии к её максимальному значению. Используя график (10), можно оценить вклад дисперсии p . Бейлизом с коллегами разработаны и более точные методы нахождения параметра p из ЭПР-спектра [11]. Затем с помощью соотношений (107), (114) находят скорость переноса спиновой когерентности. Если компоненты ЭПР-спектра остаются разрешёнными в определённом интервале изменения концентрации спинов, то скорость спинового обмена, т.е. спиновой декогеренции и переноса спиновой когерентности за счёт обменного взаимодействия, можно найти из измерения концентрационной зависимости расстояния между положениями максимума и минимума производной спектра по полю, используя (115). Из концентрационного изменения положения нулевого значения производной спектра можно оценить скорость обменного переноса спиновой когерентности с помощью (116). Полученные таким способом оценки скоростей спинового обмена можно использовать как затравочные для симуляции спектров, решая соответствующие кинетические уравнения для конкретных парамагнитных частиц. Подробное изложение современного состояния методики нахождения констант скорости спинового обмена при бимолекулярных столкновениях дано в работах [11, 16, 18, 57].

6. Перспективы использования спинового обмена

Удельная скорость бимолекулярных процессов в расчёте на единицу концентрации частиц задаётся константой скорости $K_{\text{ex}} = 4\pi r_{\text{ex}} D$, где D — коэффициент взаимной диффузии двух частиц. Эффективные радиусы r_{ex} сечения этих процессов зависят от параметров обменного взаимодействия и кинематики относительного движения сталкивающихся частиц.

Исследование бимолекулярных процессов, вызванных обменным взаимодействием парамагнитных частиц, представляет интерес с нескольких точек зрения.

В "простых" средах кинематика молекулярного движения может быть довольно хорошо смоделирована. В этих системах найденные из ЭПР-экспериментов значения r_{ex} позволяют определить параметры обменного интеграла: его величину, крутизну спада с возрастанием расстояния между частицами, анизотропию. Такая информация об обменном интеграле оказывается полезной для понимания реакции переноса электрона между молекулами. Перенос электрона определяется так называемым резонансным интегралом, который пропорционален интегралу перекрывания волновых функций электронов, а спиновый обмен определяется обменным интегралом, который пропорционален квадрату интеграла перекрывания электронных волновых функций. Опыт подтверждает, что действительно проявляется корреляция между радиусами сечения спинового обмена и межмолекулярного переноса электрона [12, 13].

Спиновый обмен может представлять интерес и сам по себе. В разделе 2.3.4 приведён пример тушения позитрония парамагнитными частицами в результате их обменного взаимодействия при столкновении. Парамагнитная частица ускоряет тушение ортопозитрония. Этот процесс можно рассматривать как пример спинового катализа орто-пара-конверсии позитрония. Можно при-

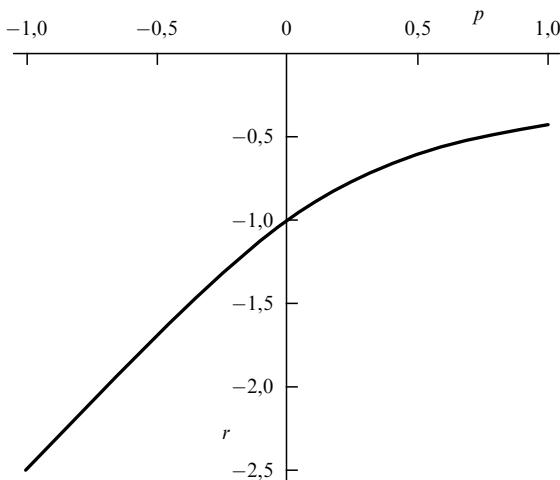


Рис. 10. Зависимость $r = A/B$ (см. рис. 9) от параметра p — доли дисперсии в наблюдаемой линии.

вести и другие примеры спинового катализа. За счёт обменного взаимодействия парамагнитные частицы могут: ускорять рекомбинацию радикальных пар в растворах [5, 6]; ускорять рекомбинацию электрон-дырочных пар в полупроводниках; изменять плотность фототока в молекулярных кристаллах, так как спиновый обмен с парамагнитной добавкой может изменить спиновую мультиплетность экситонов [60], а также поляризацию люминесценции триплетных возбуждённых состояний.

В настоящее время особый интерес вызывает применение парамагнитных частиц как спиновых зондов. Спиновый обмен используется в качестве модельного процесса для изучения бимолекулярных столкновений в сложных биологических системах, в полимерных матрицах (см. обзоры [59–61]). Исследование спинового обмена позволяет получить информацию об электростатических взаимодействиях при бимолекулярных столкновениях заряженных молекул в электролитах. Спиновый обмен используется для нахождения локальной концентрации парамагнитных частиц в сложных системах. Например, в радиационной терапии необходима информация о концентрации молекул кислорода в определённых частях организма. Столкновения спиновых зондов с кислородом уширяют линии ЭПР-спектра зонда. Из данных по уширению спектра можно найти концентрацию молекул кислорода с помощью теоретических расчётов эффективного радиуса спинового обмена зонда с кислородом. Такая стратегия определения концентрации парамагнитных частиц успешно применяется в оксиметрии [61–63].

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 определённые позиции, "по адресу". Адресная спиновая метка особенно интересна при применении к биологически важным молекулярным процессам (см., например, [64, 65]).

Для реализации потенциала использования спиномеченых молекул в изучении молекулярных механизмов биохимических реакций необходимо иметь адекватные физические методы исследования бимолекулярных процессов. В частности, одним из востребованных молекулярно-кинетических параметров является частота бимолекулярных столкновений. Для нахождения этой частоты в сложных системах в качестве модельного процесса используют бимолекулярный спиновый обмен. Возникает проблема подбора подходящих спиновых зондов. Одним из требований к зондам является наличие максимальных сведений о их характеристиках. Например, для них должны быть известны параметры обменного интеграла. Для получения информации об обменном интеграле для двух сталкивающихся частиц спиновый обмен изучают в "простых" средах, например в низкомолекулярных растворителях с хорошо известной вязкостью, которые не проявляют никакого специфического взаимодействия с растворёнными парамагнитными частицами. Примером таких систем являются стабильные нитроксильные радикалы [59, 65]. Полученная таким образом информация об обменном интеграле между заданными парамагнитными частицами используется для изучения бимолекулярных столкновений в "сложных" средах.

Проведённый в настоящем обзоре анализ показывает, что современный уровень теории спинового обмена позволяет рассчитывать скорость спинового обмена, анализировать её зависимость от молекулярно-ки-

нетических параметров изучаемых систем и параметров взаимодействия спиновых меток. Разработаны также методы нахождения частоты спинового обмена с помощью ЭПР-спектроскопии.

Таким образом, можно утверждать, что современный уровень теории бимолекулярного спинового обмена в разбавленных растворах и состояние методологии ЭПР-спектроскопии создают хорошую основу для дальнейшего развития и применения метода спиновых зондов в молекулярной биологии и медицине.

7. Заключение.

Смена парадигмы спинового обмена

За полвека развития исследований проблемы спинового обмена при бимолекулярных столкновениях наши представления сильно изменились. На смену ранней, фактически феноменологической, парадигмы пришла новая парадигма. Основные её отличия от предыдущей парадигмы можно кратко сформулировать следующим образом.

В новой парадигме различают по крайней мере три разных процесса спинового обмена: спиновая декогеренция, перенос спиновой когерентности и перенос энергии возбуждения спинов. В ранней парадигме считалось, что все эти элементарные процессы происходят с одинаковой скоростью.

В новой парадигме различают эквивалентный и неэквивалентный спиновые обмены. Неэквивалентный спиновый обмен возникает благодаря наличию спин-зависимых взаимодействий в индивидуальных парамагнитных частицах. Даже если эти взаимодействия на несколько порядков меньше обменного взаимодействия, они могут принципиально изменить результат столкновения парамагнитных частиц.

В ранней парадигме переносом спиновой когерентности за счёт диполь-дипольного взаимодействия ошибочно пренебрегалось.

В отличие от ранней парадигмы, новая парадигма описывает парамагнитную релаксацию с помощью коллективных мод движения квантовой когерентности спинов в растворе. Эти коллективные моды обязаны своим происхождением исключительно переносу квантовой когерентности при столкновении спинов.

Резонансная линия каждой коллективной моды имеет смешанную форму (поглощение + дисперсия).

Есть правила "отбора" для возбуждения коллективных мод внешним переменным магнитным полем. Новая парадигма даёт совершенно новую картину явления обменного сужения ЭПР-спектров.

Благодаря переносу спиновой когерентности в сильных микроволновых полях, когда проявляется эффект насыщения, не только уширяются линии коллективных мод в ЭПР-спектре, как ожидается, но и частота резонанса зависит от амплитуды поля. При этом формируются коллективные "моды" системы спинов и микроволнового поля — спиновые поляритоны [66].

Благодарности. Я очень благодарен моим коллегам в Казанском физико-техническом институте им. Е.К. Завойского В.К. Воронковой, М.М. Бакирову, Р.Б. Галееву, А.Е. Мамбетову, В.Ф. Тарасову за сотрудничество и многочисленные обсуждения. Меня сильно вдохновляло сотрудничество с Б. Бейлизом (США), А.И. Кокориным (Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва). Я очень признателен Ю.Н. Молину (Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского

СО РАН, Новосибирск), который привлек моё внимание к данной проблеме. Это вылилось в плодотворное сотрудничество. Я благодарен ему также за комментарии к рукописи настоящего обзора.

Работа поддержана Программой фундаментальных исследований Президиума РАН.

Список литературы

1. McWeeny R, Sutcliffe B T *Methods of Molecular Quantum Mechanics* (London: Academic Press, 1969); Пер. на русск. яз.: Мак-Вини Р, Сатклиф Б *Квантовая механика молекул* (М.: Мир, 1972)
2. McWeeny R, Yonezawa F *J. Chem. Phys.* **43** S120 (1965)
3. Smoluchowski M V Z. *Phys. Chem.* **92** 129 (1917)
4. Rabinowitch E, Wood W C *Trans. Faraday Soc.* **32** 1381 (1936)
5. Бучаченко А Л, Сагдеев Р З, Салихов К М *Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях* (Новосибирск: Наука, 1978)
6. Salikhov K M et al. *Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions* (Budapest: Acad. Kiadó, Amsterdam: Elsevier, 1984)
7. Debye P J. *Electrochem. Soc.* **82** 265 (1942)
8. Onsager L *Phys. Rev.* **54** 554 (1938)
9. Kivelson D J. *Chem. Phys.* **33** 1094 (1960)
10. Salikhov K M *Appl. Magn. Reson.* **47** 1207 (2016)
11. Bales B L et al. *Appl. Magn. Reson.* **48** 1399 (2017)
12. Замараев К И, Молин Ю Н, Салихов К М *Спиновый обмен* (Новосибирск: Наука, 1977)
13. Molin Yu N, Salikhov K M, Zamaraev K I *Spin Exchange. Principles and Applications in Chemistry and Biology* (Berlin: Springer-Verlag, 1980)
14. Salikhov K M *J. Magn. Reson.* **63** 271 (1985)
15. Bales B L, Peric M *J. Phys. Chem. A* **106** 4846 (2002)
16. Bales B L, Peric M, Dragutan H *J. Phys. Chem. A* **107** 9086 (2003)
17. Bales B L et al. *J. Phys. Chem. A* **112** 2177 (2008)
18. Bales B L et al. *J. Phys. Chem. A* **113** 4930 (2009)
19. Salikhov K M et al. *Appl. Magn. Reson.* **45** 911 (2014)
20. Bales B L et al. *J. Phys. Chem. A* **115** 10903 (2011)
21. Salikhov K M *Appl. Magn. Reson.* **38** 237 (2010)
22. Salikhov K M, Bakirov M M, Galeev R T *Appl. Magn. Reson.* **47** 1095 (2016)
23. Vandenberg A D et al. *J. Phys. Chem. A* **116** 12460 (2012)
24. Галеев Р Т, Салихов К М *Хим. физика* **15** (3) 48 (1996)
25. Мамбетов А Е, Салихов К М *ЖЭТФ* **128** 1013 (2005); Mambe-tov A E, Salikhov K M *JETP* **101** 881 (2005)
26. Currin J D *Phys. Rev.* **126** 1995 (1962)
27. Freed J H *J. Chem. Phys.* **45** 3452 (1966)
28. Hirschfelder J O, Curtiss C F, Bird R B *Molecular Theory of Gases and Liquids* (New York: Wiley, 1954); Пер. на русск. яз.: Гиршфельдер Дж, Кертисс Ч, Берд Р *Молекулярная теория газов и жидкостей* (М.: ИЛ, 1961)
29. Lynden-Bell R M *Mol. Phys.* **8** 71 (1964)
30. Салихов К М и др. *Теорет. и эксп. химия* **7** 619 (1971)
31. Салихов К М Дисс. ... д-ра физ.-мат. наук (Казань: Казанский госуниверситет, 1973)
32. Румянцев Е Е, Салихов К М *Оптика и спектр.* **35** 570 (1973)
33. Скубневская Г И и др. *Кинетика и катализ* **9** 888 (1970)
34. Salikhov K M, Doctorov A B, Molin Yu N, Zamaraev K I *J. Magn. Reson.* **5** 189 (1971)
35. Aratani N et al. *Photochem. Photobiol. C* **3** 25 (2002)
36. Meier H *Angew. Chem. Int. Ed.* **78** 3911 (2009)
37. Möbius K et al. *Appl. Magn. Reson.* **47** 757 (2016)
38. Jones M T, Chesnut D B *J. Chem. Phys.* **38** 1311 (1963)
39. Салихов К М и др. *Теор. и эксп. химия* **7** 619 (1971)
40. Гольданский В И *Физическая химия позитрона и позитрония* (М.: Наука, 1968)
41. Докторов А Б, Салихов К М, Молин Ю Н *ДАН СССР* **205** 1385 (1972)
42. Бердников В М, Докторов А Б *Теор. и эксп. химия* **17** 318 (1981)
43. Бердников В М и др. *Хим. физика* **1** 70 (1982)
44. Беркович М Л, Салихов К М *Теор. и экспер. химия* **9** 586 (1973)
45. Abragam A *The Principles of Nuclear Magnetism* (Oxford: Clarendon Press, 1961); Пер. на русск. яз.: Абрагам А *Ядерный магнетизм* (М.: ИЛ, 1963)
46. Салихов К М *Теор. и эксп. химия* **10** 310 (1974)
47. Doktorov A B *Physica A* **90** 109 (1978)
48. Мамбетов А Е и др. *Матем. моделир.* **20** (12) 44 (2008)
49. Salikhov K M, Sarvarov F S *React. Kinet. Catalysis Lett.* **4** 33 (1975)
50. Салихов К М и др. *Кинетика и катализ* **16** 279 (1975)
51. Боголюбов Н Н *Проблемы динамической теории в статистической физике* (М.-Л.: Физматгиз, 1946); Пер. на англ. яз.: Bogoliubov N N *The Dynamical Theory in Statistical Physics* (Delhi: Hindustan Publ. Corp., 1965)
52. Корст H H *TMF* **6** 265 (1971); Korst N N *Theor. Math. Phys.* **6** 196 (1971)
53. Салихов К М, Семенов А Г, Цветков Ю Д *Электронное спиновое эхо и его применение* (Новосибирск: Наука, 1976)
54. Pfeifer H *Ann. Physik* **8** 1 (1961)
55. Freed J H, Fraenkel G K *J. Chem. Phys.* **39** 326 (1963)
56. Jones M T *J. Chem. Phys.* **38** 2892 (1963)
57. Bales B L, Peric M *J. Phys. Chem. B* **101** 8707 (1997)
58. Смирнов В И *Курс высшей математики* Т. 3, Ч. 1 (М.: Физматгиз, 1958); Пер. на англ. яз.: Smirnov V I *A Course of Higher Mathematics* (Oxford: Pergamon Press, 1964)
59. Bales B L, in *Biological Magnetic Resonance* Vol. 8 (Eds L J Berliner, J Reuben) (New York: Plenum Publ., 1989) p. 77
60. Соколик И А, Франкевич Е Л *УФН* **111** 261 (1973); Sokolik I A, Frankevich E L *Sov. Phys. Usp.* **16** 687 (1974)
61. Swartz H M, Glockner J F, in *Advanced EPR. Applications in Biology and Biochemistry* (Ed. A J Hoff) (Amsterdam: Elsevier, 1989) p. 753
62. Subczynski W K, Swartz H M, in *Biological Magnetic Resonance* Vol. 23 (Eds S S Eaton, G R Eaton, L J Berliner) (Boston, MA: Springer, 2005) p. 229
63. Khan N, Williams B B, Swartz H M *Appl. Magn. Reson.* **30** 185 (2006)
64. Marsh D, Horvath L I, in *Advanced EPR. Applications in Biology and Biochemistry* (Ed. A J Hoff) (Amsterdam: Elsevier, 1989) p. 707
65. Likhtenstein G *Electron Spin Interactions in Chemistry and Biology* (New York: Springer, 2016)
66. Salikhov K M *Appl. Magn. Reson.* **49** 1417 (2018)

Current state of the spin exchange theory in dilute solutions of paramagnetic particles. New paradigm of spin exchange and its manifestations in EPR spectroscopy

K.M. Salikhov. Zavoisky Kazan Physical-Technical Institute, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Sibirskii trakt 10/7, 420029 Kazan, Russian Federation. E-mail: salikhov@kfti.knc.ru

Kinetic equations are presented for single-particle spin-density matrices with consideration for Heisenberg exchange interaction in bimolecular collisions of particles and dipole-dipole spin-spin interaction between particles. It is shown that interactions between individual paramagnetic particles albeit rather weak compared to exchange interaction may result in a nonequivalent spin exchange. Spin-coherence transfer generates collective modes of quantum spin coherence motion. Collective-resonance lines feature a mixed form (absorption + dispersion). A new interpretation of the exchange narrowing of spectrum in case the rate of spin-coherence transfer is sufficiently large is proposed. An advanced theory of paramagnetic relaxation of paramagnetic particles in dilute solutions due to dipole-dipole interaction is discussed. A modern paradigm of spin exchange is also presented.

Keywords: spin probes, exchange and dipole-dipole interaction, spin-exchange rate constant, decoherence of spins, spin coherence transfer, EPR spectrum shape, mixed form of spectral lines (absorption + dispersion), exchange narrowing of spectra

PACS numbers: 75.50.Mm, 75.78.-n, 76.30.-v

Bibliography — 66 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **189** (10) 1017–1043 (2019)
DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.08.038421>

Received 28 June 2018, revised 17 August 2018

Physics – Uspekhi **62** (10) (2019)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2018.08.038421>