

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

530.124.143

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕДЛЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДВИЖЕНИЙ
МЕТОДОМ ЭПР СТАБИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ****Н. Н. Корст**, **Л. И. Анциферова**

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	67
2. Спин-гамильтониан	68
3. Теория релаксации и форма линии парамагнитного резонанса	71
а) Форма линии ЭПР. Определение (71). б) Релаксационные уравнения (72). 1) Уравнение Блоха — Редфильда (72); 2) Медленные вращения (73); 3) Вращательная диффузия (75). в) Формулировка общего метода построения релаксационных уравнений (76).	
4. Применение метода случайных траекторий при расчете спектров ЭПР ста- бильных радикалов	78
а) Некоторые модели переориентации радикала (79). б) Методы решения релаксационных уравнений (81). 1) Адиабатическое приближение (81); 2) Об- щий метод решения релаксационных уравнений (81). в) Зависимости характер- ных параметров спектров от времени корреляции вращений (84). г) Влияние характера процесса переориентаций радикала на форму спектров ЭПР (86). 1) Модели изотропных вращений. Сравнение с экспериментом (86); 2) Модели анизотропных вращений. Сравнение с экспериментом (89); 3) Зависимость характера вращений радикала от его относительных размеров (91). д) Темпера- турная зависимость времени корреляции вращений (92).	
5. Методы нелинейного отклика	93
Цитированная литература	97

1. ВВЕДЕНИЕ

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) изучают разнообразнейшие конденсированные среды, содержащие либо собственные парамагнитные центры, либо, чаще всего, парамагнитные центры, извне введенные в исследуемую систему в качестве спиновых меток и зондов. (Зондами называют свободные парамагнитные центры, метками — центры, ковалентно связанные с молекулами изучаемой среды.)

Интенсивное развитие метода в последнее десятилетие в значительной степени связано с успехами в области химии и физики стабильных свободных радикалов, которые нашли широкое применение в качестве меток и зондов. Форма спектров ЭПР радикалов несет информацию не только об их электронно-спиновых свойствах, но и об их движении. Измеряя вращательную и трансляционную подвижность радикалов с помощью техники ЭПР, можно судить о структуре и динамике жидкостей, органических и жидких кристаллов, полимерных систем и т. п. Применение спиновых меток и зондов в молекулярной биологии позволяет получать информацию о структуре, микрорельефе и конформационной динамике белков, ферментов, мембран и других биомолекул.

Основы общей теории магнитной релаксации развиты в работах Блоха¹⁻³, Редфильда⁴ и др.⁵⁻⁸. Среди них работы⁶ одними из первых

5*

содержали исследование формы спектров ЭПР свободных радикалов. Подробное изложение теории Блоха — Редфильда можно найти в монографиях⁹⁻¹¹. В этой теории взаимодействие спинов со всеми остальными степенями свободы системы (спин-решеточное взаимодействие) считается слабым возмущением. Расчет релаксационных параметров методами теории возмущений ограничивает применимость уравнений Блоха — Редфильда областью достаточно быстрых случайных движений носителей спина под действием теплового движения молекул окружающей среды.

Сравнительно недавно появились работы¹²⁻²⁶, которые развили методы расчета спектров магнитного резонанса, не содержащие никаких ограничений на величину спин-решеточного взаимодействия. Именно эти успехи в теории стимулировали столь быстрое и плодотворное развитие методов спиновой зонды и спиновых меток в молекулярной биологии и сделали возможными интерпретации спектров ЭПР медленно вращающихся радикалов в жидкостях с большой вязкостью, полимерах и биомолекулярных системах²⁷⁻³².

Излагая в дальнейшем основы нового метода в применении к теории формы линии ЭПР стабильных радикалов, мы будем рассматривать только такие ситуации, когда концентрация радикалов в среде достаточно мала (10^{17} см⁻³) и можно пренебречь взаимодействием между спинами разных радикалов (магниторазбавленные растворы). Тем самым расчет спектров ЭПР базируется на рассмотрении одной молекулы-радикала, движущейся под влиянием окружения. В этих условиях основным релаксационным механизмом предполагают модуляцию анизотропных магнитных взаимодействий радикала его случайными вращениями. Если характеризовать случайный процесс переориентаций временем корреляции вращений τ , а величину анизотропной части магнитных взаимодействий радикала обозначить через σ (частотные единицы), то условие применимости теории Блоха — Редфильда¹⁻⁴ записывается в виде

$$\sigma\tau \ll 1. \quad (1.1)$$

Это условие означает, что характерная частота спин-решеточного взаимодействия σ должна быть много меньше частоты переориентаций молекулы-радикала $\nu = \tau^{-1}$.

Оставляя в стороне хорошо изученную область быстрых вращений, мы включим в обзор те теоретические работы, которые содержат расчеты и приемы анализа спектров ЭПР в области медленных молекулярных вращений ($\sigma\tau \gg 1$).

Поскольку в подавляющем большинстве исследований используют стабильные нитроксильные радикалы (НР), изложение теории мы будем проводить применительно к этим радикалам.

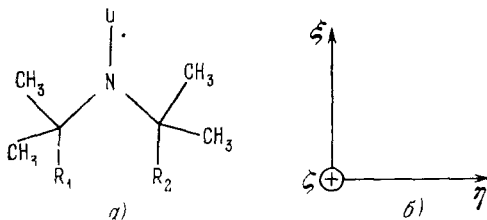


Рис. 1. а) Радикальный фрагмент нитроксильного радикала; б) система главных осей тензоров g и A .

Ось ζ направлена перпендикулярно к плоскости рисунка.

2. СПИН-ГАМИЛЬТОНИАН

Успех в применении нитроксильных радикалов в качестве спиновых меток и зондов обусловлен их уникальными свойствами — высокой стабильностью и возможностью варьировать в соответствии с поставленными задачами их химическую структуру практически без изменения их парамагнитных свойств. Парамагнитные свойства определяет общий для всех НР парамагнитный фрагмент $>N - \cdot O$ (рис. 1, а). Существенно,

что стабильность НР не связана с делокализацией неспаренного электрона по связям. Неспаренный электрон сосредоточен на группе N—O. Ядро наиболее распространенного изотропа O^{16} не обладает магнитным моментом, т. е. сверхтонкое взаимодействие с ядром кислорода отсутствует. Поэтому неспаренный электрон НР эффективно взаимодействует только с ядром азота N, а слабое сверхтонкое взаимодействие с протонами обуславливает неразрешенную сверхтонкую структуру спектра.

Если отвлечься от слабых спиновых взаимодействий с молекулами окружения, которые могут влиять на неразрешенную сверхтонкую структуру спектра, радикал в магниторазбавленных средах представляет собой изолированную спиновую систему. Спиновый гамильтониан в этом случае получают усреднением полного гамильтониана молекулы по какому-либо из ее орбитальных состояний (обычно основному). Эффективность такого приближения связана с тем, насколько расстояние между орбитальными уровнями энергии больше расстояния между спиновыми подуровнями. Более подробно о возможности использования понятия спинового гамильтониана и его вычисления см. ^{10, 11, 34}.

Спин-гамильтониан нитроксильного радикала во внешнем магнитном поле H имеет вид ¹¹

$$\mathcal{H} = \sum_{\alpha, \alpha' = x, y, z}^1 (\beta H_{\alpha\alpha'} g_{\alpha\alpha'} S_{\alpha'} + I_{\alpha} A_{\alpha\alpha'} S_{\alpha'} - \hbar \gamma_n H_{\alpha} I_{\alpha'} + \hbar \gamma h(t) S); \quad (2.1)$$

здесь $g_{\alpha\alpha'}$ и $A_{\alpha\alpha'}$ — компоненты тензоров зеемановского и сверхтонкого (СТВ) взаимодействий, S и I — операторы электронного и ядерного спинов, β — магнетон Бора, γ_n и γ — гиромагнитные отношения ядра и электрона соответственно.

Последний член в гамильтониане описывает слабое суммарное взаимодействие неспаренного электрона со стохастическими магнитными полями $h(t)$, создаваемыми окружающей средой (индуцированными, например, близлежащими протонами). Влияние $h(t)$ на неразрешенную сверхтонкую структуру спектра (СТС) в дальнейшем учитывается путем введения мнимой добавки к частоте ЭПР. Поэтому последний член в гамильтониане (2.1) можно опустить. Поскольку в области медленных молекулярных движений ($\sigma \geq 1$) релаксационное уширение сверхтонкой структуры спектра (см., например, ³⁵) намного больше зеемановской ядерной частоты, третий член в (2.1) также может быть опущен.

Показано, что главные оси тензоров g и A для НР с хорошей точностью совпадают ³⁶. Тогда в системе координат главных осей, жестко связанной с радикалом (см. рис. 1, б), гамильтониан (2.1) без опущенных членов можно записать следующим образом:

$$\mathcal{H} = \beta (g_{\xi\xi} H_{\xi} S_{\xi} + g_{\eta\eta} H_{\eta} S_{\eta} + g_{\zeta\zeta} H_{\zeta} S_{\zeta}) + A_{\xi\xi} I_{\xi} S_{\xi} + A_{\eta\eta} I_{\eta} S_{\eta} + A_{\zeta\zeta} I_{\zeta} S_{\zeta}. \quad (2.2)$$

Ось z лабораторной системы координат удобно выбрать в направлении внешнего постоянного магнитного поля H . Тогда при достаточно сильных полях (таких, что выполняется условие $(g\beta H\tau/\hbar)^2 \geq 1$) можно отбросить несекулярные по S_z члены гамильтониана, т. е. члены, некоммутирующие с S_z ^{10, 37}. В результате спин-гамильтониан в лабораторной системе координат принимает вид

$$\mathcal{H} = (g_{zz}\beta H + A_{zx}I_x + A_{zy}I_y + A_{zz}I_z) S_z; \quad (2.3)$$

g_{zz} , $A_{z\alpha}$ ($\alpha = x, y, z$) — компоненты тензоров в этой системе. Ориентацию системы главных осей тензоров магнитного взаимодействия относительно лабораторной системы обычно описывают углами Эйлера $\Omega = (\varphi, \theta, \psi)$. Зависимость g_{zz} , $A_{z\alpha}$ от этих углов находим, выполнив необходимые преобразования, связанные с переходом к новой системе координат. Вводя

операторы

$$I_1^{\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (I_x \pm iI_y), \quad (2.4)$$

можем представить гамильтониан (2.3) в виде

$$\mathcal{H}(\Omega) = \hbar S_z [a(\Omega) + a_0(\Omega) I_z - a_{-1}(\Omega) I_1^{+1} - a_{+1}(\Omega) I_1^{-1}], \quad (2.5)$$

где коэффициенты a , a_0 , $a_{\pm 1}$, линейно связанные с главными значениями тензоров взаимодействия, выглядят следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} a(\Omega) &= \frac{g\beta H}{\hbar} + \frac{\beta H}{\hbar} \left\{ D_{0,0}^{(2)}(\Omega) \Delta g + \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{\frac{2}{3}} [D_{0,2}^{(2)}(\Omega) + D_{0,-2}^{(2)}(\Omega)] \Delta g_{\perp} \right\} + i\delta, \\ a_0(\Omega) &= \frac{A}{\hbar} + D_{0,0}^{(2)}(\Omega) \frac{\Delta A}{\hbar} + \sqrt{\frac{2}{3}} [D_{0,2}^{(2)}(\Omega) + D_{0,-2}^{(2)}(\Omega)] \frac{\Delta A_{\perp}}{\hbar}, \\ a_{\pm 1}(\Omega) &= \frac{\sqrt{3}}{2} D_{\pm 1,0}^{(2)}(\Omega) \frac{\Delta A}{\hbar} + \frac{1}{\sqrt{2}} [D_{\pm 1,2}^{(2)}(\Omega) + D_{\pm 1,-2}^{(2)}(\Omega)] \frac{\Delta A_{\perp}}{\hbar}; \end{aligned} \right\} \quad (2.6)$$

здесь

$$\left. \begin{aligned} g &= \frac{1}{3} (g_{\xi\xi} + g_{\eta\eta} + g_{\zeta\zeta}), & \Delta g &= g_{\zeta\zeta} - g, & \Delta g_{\perp} &= \frac{1}{2} (g_{\xi\xi} - g_{\eta\eta}), \\ A &= \frac{1}{3} (A_{\xi\xi} + A_{\eta\eta} + A_{\zeta\zeta}), & \Delta A &= A_{\zeta\zeta} - A, & \Delta A_{\perp} &= \frac{1}{2} (A_{\xi\xi} - A_{\eta\eta}), \end{aligned} \right\} \quad (2.7)$$

$D_{m,n}^{(l)}(\Omega)$ — обобщенные сферические функции, δ — релаксационная ширина, обусловленная влиянием стохастического поля $\mathbf{h}(t)$.

Расчетные и экспериментальные значения компонент тензоров сверхтонкого и зеемановского взаимодействия ряда нитроксильных радикалов с достаточной полнотой представлены в монографии³⁸. Некоторые небольшие отличия значений констант магнитных взаимодействий для различных радикалов определяются в первую очередь электронным состоянием и геометрией парамагнитного фрагмента $>N-\cdot O$, меняющихся от радикала к радикалу. Ниже мы приводим главные значения тензоров магнитных взаимодействий ди-трет-бутилнитроксильного радикала⁶:

$$\left. \begin{aligned} g_{\xi\xi} &= 2,0088 \pm 0,0003, & A_{\xi\xi} &= A_{\eta\eta} = 5,2 \pm 0,5 \text{ гс}, \\ g_{\eta\eta} &= 2,0061 \pm 0,0003, & A_{\zeta\zeta} &= 31 \pm 0,5 \text{ гс}, \\ g_{\zeta\zeta} &= 2,0027 \pm 0,0003, \end{aligned} \right\} \quad (2.8)$$

Осевая симметрия A -тензора большинства НР*) значительно упрощает угловую зависимость гамильтониана (2.5).

Как видно из выражений (2.6), спин-гамильтониан и, следовательно, положение каждого уровня энергии зависит от ориентации радикала. Поскольку радикал участвует в тепловом движении молекул, его ориентация, т. е. углы Ω , хаотически меняются во времени.

Форма резонансного сигнала зависит как от величины анизотропии магнитных взаимодействий (Δg , Δg_{\perp} , ΔA , ΔA_{\perp}), так и от интенсивности беспорядочных поворотов, совершаемых радикалом. Интенсивность таких переориентаций молекул, как уже упоминалось выше, принято характеризовать временем корреляции вращательных движений τ (величина кото-

*) В работе³⁹ найдены уточненные значения компонент тензора СТВ и g -тензора ди-трет-бутилнитроксильного радикала и показано, что A -тензор не обладает осевой симметрией. Поэтому, пренебрегая ΔA_{\perp} в формулах (2.6), правильнее говорить о приближении осевой симметрии.

рого зависит от температуры среды). Анизотропия магнитных взаимодействий неспаренного электрона, как это следует из (2.5) и (2.6), характеризуется следующим параметром, выраженным в частотных единицах:

$$\sigma = \max \left\{ \frac{\Delta g \beta H}{\hbar}, \frac{\Delta g_{\perp} \beta H}{\hbar}, \frac{\Delta A}{\hbar}, \frac{\Delta A_{\perp}}{\hbar} \right\}. \quad (2.9)$$

Для НР в обычно используемом трехсантиметровом диапазоне длин волн ($H = 3300$ э) эта величина составляет $4,5 \cdot 10^8$ сек⁻¹. Следовательно, условие Блоха — Редфильда (1.4) для названных радикалов не выполняется при $\tau > 10^{-9}$ сек.

3. ТЕОРИЯ РЕЛАКСАЦИИ И ФОРМА ЛИНИИ ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

а) Ф о р м а л и н и и Э П Р . О п р е д е л е н и е

Коэффициент поглощения $\mathcal{A}(\omega)$ энергии переменного магнитного поля частоты ω и форма резонансного сигнала $\mathcal{Y}(\omega)$ связаны соотношением $\mathcal{Y}(\omega) = \mathcal{A}(\omega)/\omega^2$. Форма линии ЭПР в приближении линейного отклика на слабое радиочастотное поле выражается^{9, 37} через фурье-образ функции релаксации $G_{xx}(t)$:

$$\mathcal{Y}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \operatorname{Re} \int_{-\infty}^{+\infty} G_{xx}(t) e^{-i\omega t} dt. \quad (3.1)$$

Функция релаксации $G_{xx}(t)$ представляет собой автокорреляционную функцию поперечной (по отношению к постоянному магнитному полю H) составляющей магнитного момента образца $M_x(t)$:

$$G_{xx}(t) = \frac{\operatorname{Sp}\{M_x \langle M_x(t) \rangle\}}{\operatorname{Sp}(M_x^2)}; \quad (3.2)$$

здесь M_x — оператор x -компоненты магнитного момента спиновой системы, а скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение по молекулярному движению.

Заметим, что в формуле (3.1) функцию релаксации (3.2) можно заменить на приближенную:

$$G_{xx}(t) \approx \frac{\operatorname{Sp}\{S_x \langle S_x(t) \rangle\}}{\operatorname{Sp}(S_x^2)}. \quad (3.3)$$

Действительно, в лабораторной системе координат оператор M_x имеет вид

$$M_x = \beta (g_{xx} S_x + g_{xy} S_y + g_{xz} S_z). \quad (3.4)$$

Диагональный элемент g -тензора g_{xx} имеет порядок величины g (2.7), а недиагональные элементы порядка Δg . Поэтому второй и третий члены в (3.4) меньше первого в $g/\Delta g \sim 10^2$ раз и могут быть отброшены. Показано⁴⁰, что недиагональные элементы вносят заметный вклад в $\langle M_x(t) \rangle$ только в области сильного сужения резонансных линий ($g\beta H\tau/\hbar \ll 1$). Таким образом, для формы резонансной линии $\mathcal{Y}(\omega)$ практически во всей области времен корреляции, исключая только область очень быстрых вращений ($\tau < 10^{-11}$ сек), можно пользоваться выражением

$$\begin{aligned} \mathcal{Y}(\omega) &= \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \int_{-\infty}^{+\infty} \operatorname{Sp}\{S_x \langle S_x(t) \rangle\} e^{-i\omega t} dt = \\ &= \frac{1}{2\pi} \operatorname{Re} \int_{-\infty}^{+\infty} \operatorname{Sp}\{S_- \langle S_+(t) \rangle + S_+ \langle S_-(t) \rangle\} e^{-i\omega t} dt, \end{aligned} \quad (3.5)$$

где $S_{\pm} = S_x \pm iS_y$.

б) Релаксационные уравнения

Для вычисления спектра $\mathcal{Y}(\omega)$ (3.5) необходимо найти временную зависимость $\langle S_{\pm}(t) \rangle$. Уравнение Гейзенберга для оператора $S_{\pm}(t)$ (аналогично для спиновой матрицы плотности) имеет вид

$$\frac{dS_{\pm}(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}(\Omega(t)), S_{\pm}(t)], \quad (3.6)$$

где $\Omega(t)$ — случайные функции времени, что является следствием хаотического движения радикала в жидкости. Искомые величины $\langle S_{\pm}(t) \rangle$ можно найти, решив уравнение (3.6) при произвольной зависимости $\Omega(t)$ от времени и усреднив полученные решения по распределению случайного процесса, моделирующего переориентации радикала. Очевидно, однако, что такая задача в общем невыполнима. Возможен другой путь. Он основан на выводе уравнений для величины $S_{\pm}(t)$ (или спиновой матрицы плотности), уже усредненной по стохастическому движению $\Omega(t)$. Для этого, кроме уравнения (3.6), необходимо использовать математическое опи-

сание случайного процесса, выбранного в качестве модели переориентаций радикала.

1) Уравнение Блоха — Редфильда. Если времена релаксации спиновой системы намного больше, чем времена корреляции молекулярного движения, уравнение для усредненной величины $S_{\pm}(t)$ можно получить, вводя «крупнозернистое» время, элементарный интервал которого дифференциально мал для изменения спиновых переменных и достаточно велик, чтобы можно было усреднить на нем все величины по молекулярному движению. В этом случае выполняется условие (1.1) и уравнения для спиновой матрицы плотности выводят в рамках теории Блоха — Редфильда (аналогично их можно было бы получить для произвольного спинового оператора рассматриваемой спиновой системы). Уравнение Редфильда⁴ имеет вид

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}}{dt} = -i[E, \rho]_{\alpha\alpha'} + R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}\rho_{\beta\beta'}, \quad (3.7)$$

где α, β — индексы спиновых состояний, $\hbar E$ — часть спин-гамильтониана,

включающая только спиновые операторы и внешнее поле и не зависящая от молекулярных координат, т. е. координат «решетки» (для гамильтониана (2.5), например, это $g\beta HS_z + AS_z I_z$); $R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}$ — релаксационная матрица, элементы которой не зависят от времени, так как речь идет о слабых переменных полях. В простейших случаях эта матрица опреде-

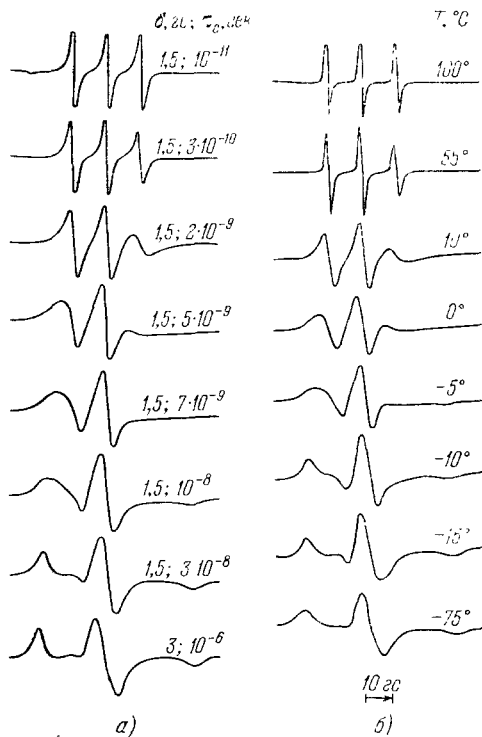


Рис. 2. Спектры нитроксильного радикала — теоретические (а) и наблюдаемые в глицерине при различных температурах (б)³⁵.

ляется двумя временами релаксации T_1 и T_2 , введенными Блохом⁴¹ в макроскопические уравнения. Уравнение (3.7), в отличие от (3.6), уже не содержит в явном виде решеточных переменных. Информация о решетке содержится только в элементах релаксационной матрицы R , которая представляет собой фурье-образ корреляционных функций переменных, входящих в спин-решеточное взаимодействие. По определению, следующему из теории⁴, вычисление матрицы основано на использовании теории возмущений по спин-решеточному взаимодействию. В гамильтониане (2.5) это взаимодействие описывается той его частью, которая зависит от ориентационных углов радикала. Условием малости этого взаимодействия в данном случае служит неравенство (1.4). В области значений τ , удовлетворяющих этому неравенству (быстрые вращения), теоретические спектры, полученные с помощью уравнения (3.7), состоят из хорошо разрешенных линий сверхтонкой структуры, которые отстоят друг от друга на величину A , что соответствует экспериментальным фактам³⁵.

2) Медленные вращения. Как отмечалось выше, значительный интерес представляет область медленных вращений ($\sigma\tau \gg 1$), где спектр существенно усложняется (см. рис. 2). Изложение наиболее общего вывода релаксационных уравнений, не содержащего ограничений на величину τ и не конкретизирующего вид случайного процесса, описывающего переориентации радикала, можно найти в оригинальных работах¹⁹⁻²² и в сборнике⁴². Мы приведем наглядный вывод таких уравнений для некоторых частных примеров случайных процессов, а затем обобщим результат для произвольного процесса марковского типа⁴³.

Вначале рассмотрим случай, когда случайный процесс, моделирующий движение радикала, сводится к следующему. Пусть радикал может принимать лишь конечное число ориентаций $\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_N$, причем некоторое время радикал находится в какой-либо определенной ориентации Ω_k , а затем мгновенно меняет свое положение, приобретая другую ориентацию Ω_j из заданного дискретного набора. Для описания такого случайного процесса необходимо задать два набора величин: во-первых, средние времена жизни в каждой ориентации $\tau(\Omega_j)$, $j = 1, \dots, N$ ($\tau^{-1}(\Omega_j)$ имеет смысл вероятности изменить в единицу времени ориентацию Ω_j на любую другую), и, во-вторых, вероятности перехода $p(\Omega_j, \Omega_k)$ от какой-либо ориентации Ω_j к ориентации Ω_k , если известно, что переход состоялся. Из определения следует, что

$$\sum_{k=1}^N p(\Omega_j, \Omega_k) = 1. \quad (3.8)$$

Для стационарного процесса $\tau(\Omega_j)$ и $p(\Omega_j, \Omega_k)$ не зависят от времени.

Если рассмотреть промежуток времени Δt настолько малый, что за это время может произойти не больше одной переориентации, то отношение $\Delta t/\tau(\Omega_j)$ дает безразмерную вероятность изменить ориентацию Ω_j за время Δt . Условием малости Δt служит неравенство

$$\Delta t \ll \tau(\Omega_j), \quad j = 1, 2, \dots, N. \quad (3.9)$$

Пусть в момент времени t радикал имеет ориентацию Ω_k и соответствующее этой ориентации значение гамильтониана равно $\mathcal{H}(\Omega_k)$. Обозначим оператор $S_+(t)$ радикала в положении Ω_k через $S_+(\Omega_k, t)$. Исходя из уравнения (3.6) найдем теперь изменение $S_+(\Omega_k, t)$ за время Δt настолько

малое, что выполняются условия (3.9) и неравенство

$$\Delta t \omega_{mn}(\Omega_k) \ll 1, \quad (3.10)$$

где ω_{mn} — любая из разрешенных частот гамильтониана $\mathcal{H}(\Omega_k)$. Если радикал, имеющий в момент времени t ориентацию Ω_k , сохраняет ее в течение промежутка времени Δt , то из уравнения

$$\frac{dS_+(\Omega_k, t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}(\Omega_k), S_+(\Omega_k, t)] \quad (3.11)$$

и из условия (3.10) следует, что значение $S_+(\Omega_k, t)$ в момент $t + \Delta t$ равно

$$S_+(\Omega_k, t + \Delta t) = \left\{ S_+(\Omega_k, t) + \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}(\Omega_k), S_+(\Omega_k, t)] \Delta t \right\} \left(1 - \frac{\Delta t}{\tau(\Omega_k)} \right). \quad (3.12a)$$

Если радикал в момент t находился в какой-либо другой ориентации Ω_j , то с вероятностью $p(\Omega_j, \Omega_k) \Delta t / \tau(\Omega_j)$ он изменит ее на ориентацию Ω_k в течение Δt . Вследствие перехода радикала в ориентацию Ω_k из любой другой ориентации Ω_j , с соответствующим значением оператора спина $S_+(\Omega_j, t)$, возникает другая возможность изменения $S_+(\Omega_k, t)$ во времени

$$S_+(\Omega_k, t + \Delta t) = \sum_{j \neq k} \frac{p(\Omega_j, \Omega_k)}{\tau(\Omega_j)} S_+(\Omega_j, t) \Delta t. \quad (3.12b)$$

Суммируя (3.12a) и (3.12b) и сохраняя только члены первого порядка по Δt , найдем полное изменение $S_+(\Omega_k, t)$ за время Δt :

$$S_+(\Omega_k, t + \Delta t) - S_+(\Omega_k, t) =$$

$$= \left\{ \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}(\Omega_k), S_+(\Omega_k, t)] - \frac{S_+(\Omega_k, t)}{\tau(\Omega_k)} + \sum_{j \neq k} \frac{p(\Omega_j, \Omega_k)}{\tau(\Omega_j)} S_+(\Omega_j, t) \right\} \Delta t. \quad (3.13)$$

Разделив обе части этого уравнения на Δt и переходя к пределу $\Delta t \rightarrow 0$, окончательно получим следующую систему уравнений для $S_+(\Omega_k, t)$ *):

$$\frac{dS_+(\Omega_k, t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}(\Omega_k), S_+(\Omega_k, t)] - \frac{S_+(\Omega_k, t)}{\tau(\Omega_k)} + \sum_{j \neq k} \frac{p(\Omega_j, \Omega_k)}{\tau(\Omega_j)} S_+(\Omega_j, t), \quad k = 1, 2, \dots, N. \quad (3.14)$$

Начальные условия для $S_+(\Omega_k, t)$ определяет вероятность \mathcal{P}_k найти в момент времени $t = 0$ радикал в ориентации Ω_k . Они, очевидно, имеют вид

$$S_+(\Omega_k, 0) = \mathcal{P}_k S_+. \quad (3.15)$$

Усредненное по заданному случайному процессу значение $\langle S_+(t) \rangle$ находим следующим образом:

$$\langle S_+(t) \rangle = \sum_{k=1}^N S_+(\Omega_k, t). \quad (3.16)$$

Уравнение для матрицы плотности, аналогичное (3.14), было получено Джонсоном⁴⁵, который применил его при решении некоторых задач ядерного магнитного резонанса (ЯМР) для учета химического обмена⁴⁶.

От уравнения (3.14) можно перейти к уравнению, относящемуся к более общему случаю непрерывного распределения возможных ориентаций. Переходя к пределу $N \rightarrow \infty$, введем величины, определяемые сле-

*) Изложенный вывод уравнения представляет собой обобщение вывода Кубо⁴⁴.

дующими соотношениями:

$$\lim_{\Delta\Omega \rightarrow 0} \frac{\sum_i p(\Omega' \Omega_i)}{\Delta\Omega} = f(\Omega' \Omega), \quad (3.17)$$

где $\sum_i p(\Omega' \Omega_i)$ — сумма вероятностей перехода из Ω' в ориентации Ω_i , попадающие в область Ω , $\Omega + \Delta\Omega$, и, аналогично,

$$\lim_{\Delta\Omega \rightarrow 0} \frac{\sum_i S_+(\Omega_i, t)}{\Delta\Omega} = \bar{S}_+(\Omega, t). \quad (3.18)$$

Функция $f(\Omega' \Omega)$ имеет смысл плотности вероятности перехода, и поведение радикала описывается теперь такой моделью: некоторое среднее время $\tau(\Omega')$ радикал «живет» в состоянии с ориентацией Ω' , а затем с вероятностью $f(\Omega' \Omega)/\tau(\Omega')$ скачком меняет ее на новую Ω . В результате такого предельного перехода получим интегро-дифференциальное уравнение для $\bar{S}_+(\Omega, t)$:

$$\frac{d\bar{S}_+(\Omega, t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}(\Omega), \bar{S}_+(\Omega, t)] - \frac{\bar{S}_+(\Omega, t)}{\tau(\Omega)} + \int \frac{f(\Omega' \Omega)}{\tau(\Omega')} \bar{S}_+(\Omega', t) d\Omega'. \quad (3.19)$$

Начальное условие для (3.19) следует из (3.16) и вместо вероятности \mathcal{P}_k содержит плотность вероятности $\mathcal{P}(\Omega) = \lim_{\Delta\Omega \rightarrow 0} (\sum_i \mathcal{P}_i / \Delta\Omega)$ следующим образом:

$$\bar{S}_+(\Omega, 0) = \mathcal{P}(\Omega) S_+. \quad (3.20)$$

И наконец, среднее значение $\langle S_+(t) \rangle$ по процессу переориентаций равно

$$\langle S_+(t) \rangle = \int \bar{S}_+(\Omega, t) d\Omega. \quad (3.21)$$

Заметим, что уравнения для спиновой матрицы плотности, которые выводятся таким же образом, отличаются от (3.14) и (3.19) только знаком перед коммутатором.

3) В р а щ а т е л ь н а я д и ф ф у з и я. Случайный процесс, описанный в конце предыдущего раздела, включает в себя, как частный случай, и непрерывную вращательную диффузию. В этом случае $f(\Omega' \Omega)$ близка к δ -функции, с центром вблизи Ω , и уравнение (3.19) сводится к дифференциальному уравнению типа Фоккера — Планка (см., например, ⁴⁷).

Сделаем некоторые упрощающие предположения. Во-первых, будем считать, что $\tau(\Omega)$ не зависит от Ω , $\tau(\Omega) = \tau$. Во-вторых, примем, что плотность вероятности перехода $f(\Omega' \Omega)$ зависит только от угла поворота ϵ , переводящего ориентацию Ω' в Ω (и не зависит от Ω' и Ω), $f(\Omega' \Omega) = f(\epsilon)$. По определению, модуль $|\epsilon|$ равен углу поворота, а направление ϵ совпадает с направлением оси поворота. Теперь интегральный член в уравнении (3.19) можно представить в виде

$$\frac{1}{\tau} \int f(\epsilon) \bar{S}_+(\Omega', t) d^3\epsilon. \quad (3.22)$$

При этом под Ω' следует понимать только те ориентации, которые после поворота ϵ дают ориентацию Ω . Случайный процесс становится диффузионным при двух предположениях относительно $f(\epsilon)$ ^{48, 49}: 1) $f(\epsilon) = f(-\epsilon)$ и 2) всеми моментами $f(\epsilon)$ выше второго можно пренебречь.

Допустим, что $\bar{S}_+(\Omega, t)$ как функцию от Ω можно разложить в ряд Тейлора; тогда при переходе от Ω' к Ω она преобразуется согласно формуле⁵⁰

$$\bar{S}_+(\Omega', t) = \exp(i\epsilon \vec{J}) \bar{S}_+(\Omega, t), \quad (3.23)$$

где J_α ($\alpha = x, y, z$) — операторы бесконечно малых поворотов, совпадающие с операторами момента импульса ($\hbar = 1$). Подставляя (3.23) в уравнение (3.19), измененное в соответствии с (3.22), находим

$$\frac{d\bar{S}_+(\Omega, t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}(\Omega), \bar{S}_+(\Omega, t)] - \frac{\bar{S}_+(\Omega, t)}{\tau} + \frac{1}{\tau} \int f(\epsilon) \exp(i\epsilon \vec{J}) \bar{S}_+(\Omega, t) d^3\epsilon. \quad (3.24)$$

Разлагая $\exp(i\epsilon \vec{J})$ по степеням ϵ_α и оставляя члены ряда до вторых степеней включительно, получим

$$\frac{\partial \bar{S}_+(\Omega, t)}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}(\Omega), \bar{S}_+(\Omega, t)] - J_\alpha D_{\alpha\beta} J_\beta \bar{S}_+(\Omega, t), \quad (3.25)$$

где

$$D_{\alpha\beta} = \frac{1}{2\tau} \int d^3\epsilon \epsilon_\alpha \epsilon_\beta f(\epsilon). \quad (3.26)$$

Совокупность величин $D_{\alpha\beta}$ представляет собой тензор вращательной диффузии радикала, а последний член в уравнении (3.25) учитывает влияние вращательной диффузии на поведение спиновой системы. Величина $\bar{S}_+(\Omega, t)$ имеет смысл спинового оператора, усредненного по процессу вращательной диффузии. Однако это не полное усреднение, поскольку эта величина сохраняет зависимость от значений Ω ориентации спина в момент t . Полностью усредненное значение оператора спина $\langle S_+(t) \rangle$ согласно (3.21) мы получим, интегрируя $\bar{S}_+(\Omega, t)$ по всем ориентациям Ω .

В часто реализуемом случае тензор вращательной диффузии сферически-симметричен, $D_{\alpha\beta} = D\delta_{\alpha\beta}$, и уравнение (3.25) принимает вид

$$\frac{\partial \bar{S}_+(\Omega, t)}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}(\Omega), \bar{S}_+(\Omega, t)] + D\nabla_\Omega^2 \bar{S}_+(\Omega, t), \quad (3.27)$$

где ∇_Ω^2 — оператор Лапласа. Уравнение (3.25) в общем виде описывает релаксацию спина радикала, совершающего анизотропное вращение. Анизотропия вращения возникает вследствие несферичности молекулы^{51, 52} либо обусловлена анизотропией среды⁵³. В наиболее общем случае анизотропная диффузия описывает вращение несферической молекулы в анизотропной среде.

в) Формулировка общего метода построения релаксационных уравнений

Полученные релаксационные уравнения (3.14), (3.19) и (3.25) удобно представить в общем виде:

$$\frac{d\bar{S}_+(\Omega, t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}(\Omega), \bar{S}_+(\Omega, t)] - L_\Omega \bar{S}_+(\Omega, t). \quad (3.28)$$

Последний член уравнения, содержащий оператор L_Ω , учитывает влияние движения решеточных координат на спиновую систему. Конкретный вид этого оператора определяется типом случайного процесса, который

моделирует решеточное движение. А именно,

$$L_{\Omega} = \left\{ \frac{1}{\tau(\Omega)} - \int \frac{f(\Omega'\Omega)}{\tau(\Omega')} \dots d\Omega' \right\}, \quad (3.29a)$$

если радикал может принимать любые значения ориентаций из непрерывного набора и за бесконечно малое время изменять свою ориентацию на произвольный угол;

$$L_{\Omega} = \mathcal{J}_{\alpha} D_{\alpha\beta} \mathcal{J}_{\beta} \quad (3.29b)$$

в случае вращательной диффузии; и, наконец,

$$L_{\Omega} = \{L_{jk}\}, \quad L_{jk} = \begin{cases} -P(\Omega_j\Omega_k)/\tau(\Omega_j) & \text{при } j \neq k, \\ 1/\tau(\Omega_k) & \text{при } j = k, \end{cases} \quad (3.29b)$$

если ориентации, которые может принимать радикал, составляют набор дискретных значений.

Заметим, что уравнение (3.28) отличается от исходного (3.6) тем, что гамильтониан в нем не зависит от времени. Нетрудно показать, что оператор L_{Ω} определяет изменение во времени плотности вероятности $\mathcal{P}(\Omega, t)$ иметь радикалу в момент времени t ориентацию Ω .

$$\frac{d\mathcal{P}(\Omega, t)}{dt} = -L_{\Omega}\mathcal{P}(\Omega, t). \quad (3.30)$$

Можно обобщить приведенное здесь соответствие между уравнением (3.30) для плотности вероятности и уравнением (3.28) на случай произвольного марковского процесса⁴³ и сформулировать метод построения релаксационных уравнений следующим образом.

Если функция распределения случайного марковского процесса, описывающего молекулярное движение, подчиняется уравнению, которое можно записать в форме (3.30), то релаксационное уравнение для полностью усредненного спинового оператора $\bar{S}_{+}(\Omega, t)$ имеет вид (3.28), или, аналогично, уравнение для парциальной матрицы плотности $\rho(\Omega, t)$ *^{*} спиновой системы может быть записано в виде

$$\frac{\partial \rho(\Omega, t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}(\Omega), \rho(\Omega, t)] - L_{\Omega}\rho(\Omega, t). \quad (3.31)$$

В основе развитого метода лежат два предположения. Первое, наиболее существенное, состоит в том, что мы игнорируем воздействие спиновой системы на динамику решетки. Во-вторых, при изучении влияния решетки на спиновую систему мы допускаем описание ее динамики с помощью классической механики, поскольку описание движения ее координат ведется с помощью представления о случайных траекториях.

Из первого предположения следует, что передаваемый от спиновой системы в решетку квант энергии $\hbar\omega$ должен быть достаточно мал, $\hbar\omega \ll \ll kT$ **). Действительно, так как мы рассматриваем ситуацию, когда характерные времена релаксации спиновых и решеточных координат сравнимы между собой, трудно себе представить, что достаточно большой квант $\hbar\omega \gtrsim kT$ не нарушит (хотя бы локально) состояния решетки и это в свою очередь не скажется на спиновой системе. Однако окончательное

* Полностью усредненное по молекулярному движению значение $\langle \rho(t) \rangle$ связано с $\rho(\Omega, t)$ соотношением $\langle \rho(t) \rangle = \int \rho(\Omega, t) d\Omega$.

** Это неравенство выполняется практически всегда в условиях ЯМР и ЭПР. Так, например, в обычных экспериментальных условиях ЭПР ($H \sim 10^3$ эс) энергия кванта не превышает 1°К.

решение вопроса о том, насколько необходимым является условие $\hbar\omega \ll kT$ для пренебрежения влиянием спиновой системы на решетку, может быть получено, по-видимому, только при микроскопическом рассмотрении этой задачи. С этой точки зрения представляет интерес работа Бухбиндера, Кесселя и Хазановича⁵⁴, в которой на основе микроскопического рассмотрения решеточных степеней свободы выведено уравнение, аналогичное (3.31). Уравнение было получено в предположении, что условие $\hbar\omega \ll kT$ выполняется, допустимо квазиклассическое описание «медленных» решеточных координат и времена корреляции скоростей медленных движений достаточно малы для того, чтобы можно было перейти только к координатному описанию движения решетки. Тем самым показана достаточность условия $\hbar\omega \ll kT$ для получения уравнения (3.31), однако вопрос о необходимости этого условия не решен.

Обсуждаемый метод описания релаксационных процессов в спиновых системах, связанных с решеткой, основан на понятии интегрирования по траекториям (интеграл Винера⁵⁵). Действительно, парамагнитная частица (радикал, ион, молекула с магнитными ядрами), помимо воздействия внешнего поля, испытывает действие внутренних магнитных полей, создаваемых молекулярным окружением и внутримолекулярным взаимодействием. Магнитное взаимодействие зависит как от ориентации рассматриваемого носителя магнитного момента во внешнем магнитном поле, так и от его положения по отношению к окружающим молекулам. Следовательно, внутренние поля зависят от конфигурационных координат парамагнитной частицы, и вследствие ее движения магнитный момент частицы представляет собой функционал от ее траектории. А поскольку в эксперименте мы наблюдаем суммарный магнитный момент всех молекул, то его эволюция определяется всем набором молекулярных траекторий. Предполагая стохастический характер движения частицы в жидкости, мы выбираем в качестве модели ее движения подходящий случайный процесс. Усреднение по реализациям случайного процесса эквивалентно интегрированию по случайным траекториям.

В связи со сказанным, способ описания спиновой релаксации, основанный на применении уравнений (3.31), может быть назван методом случайных траекторий. Иногда в литературе этот метод называется методом стохастического уравнения Лиувилля. Такое название связано с тем, что в уравнении (3.31) для спиновой матрицы плотности вместо обычного оператора Лиувилля, который полностью описывает временное изменение всех координат и импульсов решетки, стоит оператор, описывающий стохастический характер движения магнитной молекулы. Следовательно, в данном методе использовано приближенное описание молекулярного движения, однако при этом точно учитывается его влияние на спиновые переменные частицы.

4. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СЛУЧАЙНЫХ ТРАЕКТОРИЙ ПРИ РАСЧЕТЕ СПЕКТРОВ ЭПР СТАБИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Наиболее эффективно использование основного уравнения (3.31) для анализа спектров ЭПР в области медленных молекулярных движений ($\sigma \gg 1$), недоступной теоретическому анализу на основе уравнений Блоха — Редфильда.

Именно в этой области форма спектров ЭПР наиболее «чувствительна» к изменению параметра τ , характеризующего интенсивность молекулярного движения. Это было подтверждено первыми же расчетами спектров, осуществленными методом случайных траекторий рядом авторов^{16-18, 33, 56, 57}. Полученные теоретические спектры стабильных радикалов^{33, 56-59}

и триплетных молекул (ионов)¹⁸ повторяют основные особенности экспериментально наблюдаемых линий и при варьировании параметра τ правильно отражают изменение экспериментальных спектров с температурой (см., например, рис. 2). Сопоставление рассчитанных и экспериментальных спектров позволяет оценить подвижность радикалов в области температур, где τ меняется в интервале 10^{-9} — 10^{-7} сек.

Вид и методы решения релаксационных уравнений (3.29), (3.31) определяются видом оператора L_{Ω} , описывающего изменение координат, ответственных за релаксацию. Однако в области быстрых вращений, как следует из уравнений Блоха — Редфильда, релаксационные ширины лоренцовых компонент спектра зависят только от параметра модели, характеризующего интенсивность вращений и не зависят от специфики процесса переориентаций. В работах^{20-22, 24, 25} показано, что заметная зависимость формы рассчитанных линий ЭПР от модели движения радикала проявляется в области $\sigma\tau \sim 1$. Следовательно, детальное сравнение рассчитанных спектров с экспериментальными и анализ результатов сравнения во всей области изменений наблюдаемых линий с температурой, позволяет в принципе получить ответ на вопрос, какая модель движения радикала в большей степени применима к той или иной среде. Решению такой задачи посвящены работы^{26, 58, 59}.

Прежде чем перейти к изложению основного содержания этих работ и развитых методов решения релаксационных уравнений, рассмотрим некоторые модели хаотических вращений радикалов, которые при сравнении с экспериментальными данными обсуждались в цитированной выше литературе как конкурирующие.

а) Некоторые модели переориентации радикала

Три модели, являющиеся предметом обсуждения этого раздела, описывают случайные вращения сферически-симметричной молекулы в изотропной среде.

Модель дебаевской вращательной диффузии (А) предполагает непрерывное изменение переменных Ω . Ей соответствует релаксационное уравнение (3.27), содержащее оператор $D\nabla_{\Omega}^2$.

Наиболее простой вариант модели скачкообразных изменений ориентации предложен автором работы²². Это модель некоррелированных скачков (Б), которая предполагает, что молекула имеет какую-либо фиксированную ориентацию Ω' в течение среднего времени τ_c ; а затем мгновенно (скачком) меняет ее на новую Ω , причем скачки на разные углы равновероятны, т. е. не существует корреляции между двумя последовательными значениями ориентаций Ω' и Ω . Релаксационное уравнение, отвечающее этой модели, получаем из общего вида (3.19), положив $\tau(\Omega) = \tau_c$ (в любой ориентации молекула живет в среднем одно и то же время) и $f(\Omega'\Omega) = 1/8\pi^2$ (молекула с равной вероятностью принимает любую ориентацию независимо от предыдущей):

$$\frac{d\bar{S}_+(\Omega, t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}(\Omega), \bar{S}_+(\Omega, t)] - \frac{S_+(\Omega, t)}{\tau_c} + \frac{1}{8\pi^2} \langle S_+(t) \rangle. \quad (4.1)$$

Модель, получившая название свободной диффузии (В)²⁶, допускает, что между двумя последовательными скачкообразными изменениями ориентаций молекула в течение среднего времени свободно вращается (совершает инерциальное движение). Математическое описание этой модели будет обсуждено несколько позднее.

Ниже нами будет изложен общий подход к решению релаксационных уравнений. Он основан на разложении решения по собственным функциям оператора L_{Ω} .

Собственными функциями оператора случайных вращений (см., например, (3.29а) при $\tau(\Omega) = \tau$) являются обобщенные сферические функции $D_{m,n}^{(l)}(\Omega)$ ^{49,60}. Это означает, что

$$L_{\Omega} D_{m,n}^{(l)}(\Omega) = E_{l,m,n} D_{m,n}^{(l)}(\Omega), \quad (4.2)$$

где $E_{l,m,n}$ — собственные значения оператора L_{Ω} . Если вращение изотропно, то величины $E_{l,m,n}$ зависят только от индекса l , $E_{l,m,n} = E_l$.

Собственные значения оператора $D\nabla_{\Omega}^2$ (модель (А)) определяются формулой

$$E_l^{\text{A}} = l(l+1)D. \quad (4.2a)$$

Легко проверить, что оператор $L_{\Omega}^{\text{СК}}$ модели некоррелированных скачков (см. (4.1))

$$L_{\Omega}^{\text{СК}} = \frac{1}{\tau_c} \left(1 - \frac{1}{8\pi^2} \int \dots d\Omega \right) \quad (4.3)$$

имеет собственные значения вида

$$E_l^{\text{СК}} = \tau_c^{-1} (1 - \delta_{l0}). \quad (4.2b)$$

Рассмотренные модели молекулярных переориентаций (А и В) представляют собой процессы марковского типа. Если изменение положения частицы в явлениях диффузии или броуновского движения мы рассматриваем как марковский процесс, это означает, что при этом мы не принимаем в расчет инерцию частицы и для описания ее хаотических поворотов достаточно ввести только угловые координаты. Модель В включает в рассмотрение инерционное движение частицы между двумя последовательными соударениями с молекулами окружения. Описание такой модели с помощью марковского процесса в координатном пространстве невозможно. Положение может быть исправлено переходом к марковским процессам в фазовом пространстве частицы. Примером такого подхода к описанию вращательной диффузии в задачах ЭПР является использование уравнения Фоккера — Планка в пространстве угловых скоростей и ориентационных координат⁶¹.

Авторы⁵⁸, использовавшие при расчете спектров ЭПР модель свободной диффузии (В), формально задают эту модель рядом собственных значений:

$$E_l^{\text{с.д}} = \frac{l(l+1)D}{\sqrt{1+l(l+1)D\tau_c}}. \quad (4.2в)$$

Такая математическая формулировка модели основана на грубой оценке ширины линии $\Delta\omega_l \approx E_l$ ⁶², определяемой как фурье-образ функции корреляции полиномов Лежандра $P_l(\cos\theta(t))$. При вычислении $\Delta\omega_l$ авторы⁵⁸ исходили из обсуждаемой в работе Зака⁶³ модели, которая в грубом приближении учитывает инерцию частицы. Позднее Бруно и Фрид⁶⁴ провели анализ этих приближений и на простом примере спектра без сверхтонкой структуры, вычисленного в приближении модели (4.2в), показали, что такое приближение счастливым образом приводит к незначительному отклонению от спектров, индуцированных моделью⁶¹, которая правильно учитывает инерционные эффекты.

б) Методы решения релаксационных уравнений

1) Адиабатическое приближение. При решении релаксационных уравнений рядом авторов¹⁶⁻¹⁸ использовано адиабатическое приближение. Кратко изложим этот метод решения применительно к ситуации, описываемой гамильтонианом (2.5).

Представим гамильтониан (2.5) в виде

$$\mathcal{H}(\Omega) = S_z \mathcal{H}_I(\Omega), \quad (4.4)$$

где

$$\mathcal{H}_I(\Omega) = \hbar [a(\Omega) + a_0(\Omega) I_z - a_{-1}(\Omega) I_1^+ - a_{+1}(\Omega) I_1^-]. \quad (4.5)$$

Пусть $\varepsilon_j(\Omega)$ — собственные значения гамильтониана $\mathcal{H}_I(\Omega)$ (j — принимает $2I+1$ значений). Вместо гамильтониана (4.4) будем подставлять в уравнение (3.29) гамильтонианы вида

$$\mathcal{H}_j(\Omega) = \hbar S^z \omega_j(\Omega),$$

где $\omega_j(\Omega) = \varepsilon_j(\Omega)/\hbar$. Получим уравнения

$$\frac{d\bar{S}_+^{(j)}(\Omega, t)}{dt} = [i\omega_j(\Omega) - L_\Omega] \bar{S}_+^{(j)}(\Omega, t), \quad j = 1, 2, \dots, (2I+1). \quad (4.6)$$

Теперь вместо системы связанных уравнений, которая возникает из (3.28) при использовании гамильтониана (4.4), будем решать систему $2I+1$ независимых уравнений (4.6). Искомую величину $\bar{S}_+(\Omega, t)$ найдем затем как сумму парциальных величин $\bar{S}_+^{(j)}(\Omega, t)$,

$$\bar{S}_+(\Omega, t) = \sum_j \bar{S}_+^{(j)}(\Omega, t). \quad (4.7)$$

Правомерность такой замены ограничена областью достаточно медленных молекулярных движений $\sigma t \gg 1$, когда характерные частоты изменения $\omega_j(\Omega)$ при изменении Ω много меньше разности $\omega_j - \omega_k$. Следовательно, ошибка, вносимая адиабатическим приближением, тем меньше, чем медленнее движение молекул. В предельном случае полностью «замороженных» движений решение (4.7) системы (4.6) переходит в точное. Физическое содержание адиабатического приближения заключается в том, что можно пренебречь индуцированными молекулярным движением переходами между подуровнями сверхтонкого взаимодействия.

2) Общий метод решения релаксационных уравнений. В выражение для формы линии (3.5) входят операторы S_+ и S_- . Единственный отличный от нуля матричный элемент $(+ | S_+ | -)$ оператора S_+ соответствует переходу спина электрона $-1/2 \rightarrow 1/2$. Аналогично элемент $(- | S_- | +)$ отвечает переходу электронного спина из состояния $1/2$ в состояние $-1/2$.

Поскольку в спин-гамильтоне (2.5) оставлены только секулярные по S_z члены, релаксационные уравнения для операторных функций $\bar{S}_+(\Omega, t)$ и $\bar{S}_-(\Omega, t)$ независимы. Однако матричные элементы $\bar{S}_+(\Omega, t)$ (аналогично и для $\bar{S}_-(\Omega, t)$), отвечающие различным начальному и конечному состояниям ядерного спина, связаны между собой, так как гамильтониан (2.5) содержит члены с операторами $I_1^{\pm 1}$. Число спиновых состояний с фиксированной проекцией электронного спина и различными проекциями ядерного спина равно $2I+1$. Таким образом, число матричных элементов $(m_I' + | \bar{S}_+(\Omega, t) | m_I -)$ оператора $\bar{S}_+(\Omega, t)$, соответствующих переходу электронного спина $-1/2 \rightarrow 1/2$ и различающихся по начальному m_I и конечному m_I' спиновым состояниям ядра, равно $(2I+1)^2$.

Это число определяет размерность системы связанных уравнений для матричных элементов $\bar{S}_+(\Omega, t)$, получаемой из операторного уравнения (3.28). В наиболее простой ситуации, когда спин ядра равен $1/2$ (нитроксильный радикал с редким изотопом N^{15} 59), уравнение (3.28) переходит в систему четырех уравнений. Изложим метод решения релаксационных уравнений на примере такого радикала.

Введем следующие обозначения для матричных элементов перехода спина электрона $| - \rangle \rightarrow (+ |$, отличающихся ядерными спиновыми индексами ($m_I = \pm 1/2$):

$$\left. \begin{aligned} u_+ &= \left(\frac{1}{2}, + | \bar{S}_+(\Omega, t) | \frac{1}{2}, - \right), \\ u_- &= \left(-\frac{1}{2}, + | \bar{S}_+(\Omega, t) | -\frac{1}{2}, - \right), \\ v^{(1)} &= \frac{1}{2} (u_+ + u_-), & v^{(2)} &= \frac{1}{2} (u_+ - u_-), \\ v^{(3)} &= \left(-\frac{1}{2}, + | \bar{S}_+(\Omega, t) | \frac{1}{2}, - \right), \\ v^{(4)} &= \left(\frac{1}{2}, + | \bar{S}_+(\Omega, t) | -\frac{1}{2}, - \right). \end{aligned} \right\} \quad (4.8)$$

Систему уравнений для $v^{(i)}$ ($i = 1, 2, 3, 4$), получающуюся из операторного уравнения (3.28), запишем в матричном виде

$$\frac{dv(\Omega, t)}{dt} = [i\hat{\mathcal{L}}(\Omega) - L_\Omega] v(\Omega, t); \quad (4.9)$$

здесь матрица $\hat{\mathcal{L}}(\Omega)$ имеет вид

$$\hat{\mathcal{L}}(\Omega) = \begin{pmatrix} a & a_0/2 & -a_{-1/2} & -a_{+1/2} \\ a_0/2 & a & 0 & 0 \\ a_{+1/2} & 0 & a & 0 \\ a_{-1/2} & 0 & 0 & a \end{pmatrix}, \quad (4.10)$$

а компоненты вектора $v(\Omega, t)$ составлены из матричных элементов $v^{(1)}$, $v^{(2)}$, $v^{(3)}$, $v^{(4)}$:

$$v(\Omega, t) = \begin{pmatrix} v^{(1)}(\Omega, t) \\ v^{(2)}(\Omega, t) \\ v^{(3)}(\Omega, t) \\ v^{(4)}(\Omega, t) \end{pmatrix}, \quad v(\Omega, 0) = \frac{1}{8\pi^2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (4.11)$$

Начальные условия для $v(\Omega, t)$ следуют из определения (4.8) и формулы (3.20).

Применяя к уравнению (4.9) преобразование Лапласа

$$q(\Omega, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty v(\Omega, t) e^{-i\omega t} dt, \quad (4.12)$$

находим

$$i\omega q(\Omega, \omega) = [i\hat{\mathcal{L}}(\Omega) + L_\Omega] q(\Omega, \omega) + \frac{1}{2\pi} v(\Omega, 0). \quad (4.13)$$

Заметим, что $\text{Sp} \{S_- \langle S_+(t) \rangle\}$ в формуле (3.5) можно выразить через матричные элементы (4.8) следующим образом:

$$\text{Sp} \{S_- \langle S_+(t) \rangle\} = \int (- | S_- | +) v^{(1)}(\Omega, t) d\Omega = \int v^{(1)}(\Omega, t) d\Omega.$$

Следовательно, форма резонансной линии $\mathcal{J}(\omega)$ (3.5) выражается через компоненту $q^{(1)}(\Omega, \omega)$ вектора $\mathbf{q}(\Omega, \omega)$:

$$\mathcal{J}(\omega) = \operatorname{Re} \int [q^{(1)}(\Omega, \omega) + q^{(1)}(\Omega, -\omega)] d\Omega. \quad (4.14)$$

Элементы матрицы $\mathcal{L}(\Omega)$ (см. (4.10), (2.6)) выражены через обобщенные сферические функции $D_{m,n}^{(2)}(\Omega)$. Поэтому естественно искать решение уравнения (4.13) в виде разложения по полному набору ортогональных функций $D_{m,n}^{(l)}(\Omega)$, являющихся собственными функциями оператора L_{Ω} :

$$\mathbf{q}(\Omega, \omega) = \sum_{l, m, n} C_{l, m, n}(\omega) D_{m, n}^{(l)}(\Omega). \quad (4.15)$$

Подставляя (4.15) в уравнение (4.13) и воспользовавшись соотношением (4.3), а также свойством ортогональности

$$\int D_{m, n}^{(l)*}(\Omega) D_{m', n'}^{(l')}(\Omega) d\Omega = \frac{8\pi^2}{2l+1} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{nn'}, \quad (4.16)$$

можно получить

$$\frac{i}{2l+1} (\omega - iE_l) C_{l, m, n} - \sum_{l_1, m_1, n_1} \int D_{m, n}^{(l)*}(\Omega) D_{m_1, n_1}^{(l_1)}(\Omega) \hat{\mathcal{L}}(\Omega) C_{l_1, m_1, n_1} = -\frac{i}{16\pi^3} \delta_{l, 0}. \quad (4.17)$$

Вычисляя интегралы с помощью соотношения

$$\int D_{m_1, n_1}^{(l_1)}(\Omega) D_{m_2, n_2}^{(l_2)}(\Omega) D_{m_3, n_3}^{(l_3)}(\Omega) d\Omega = 8\pi^2 \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ n_1 & n_2 & n_3 \end{pmatrix} \quad (4.18)$$

(выражения в скобках представляют собой $3j$ -символы⁶⁵), получаем бесконечную цепочку алгебраических уравнений для коэффициентов $C_{l, m, n}^{(i)}$ разложения (4.15), где i нумерует компоненты вектора $C_{l, m, n}$.

В выражении для формы линии $\mathcal{J}(\omega)$ (4.14) войдет только коэффициент $C_{0, 0, 0}^{(1)}$, в чем легко убедиться, проинтегрировав по углам ряд (4.15). Так как элементы матрицы $\hat{\mathcal{L}}(\Omega)$ (см. (2.6)) в приближении осевой симметрии тензора СТВ содержат только функции $D_{m, n}^{(2)}(\Omega)$ с $m = 0, \pm 1$, связанными с $C_{0, 0, 0}^{(1)}$ алгебраической системой (4.17) оказываются только коэффициенты $C_{l, m, n}^{(i)}$ с $m = 0, \pm 1$. Поэтому коэффициенты ряда (4.15) имеют такую структуру:

$$C_{l, m, n}(\omega) = \begin{pmatrix} C_{l, n}^{(1)}(\omega) \delta_{m, 0} \\ C_{l, n}^{(2)}(\omega) \delta_{m, 0} \\ C_{l, n}^{(3)}(\omega) \delta_{m, 1} \\ C_{l, n}^{(4)}(\omega) \delta_{m, -1} \end{pmatrix}. \quad (4.19)$$

Решение бесконечной цепочки алгебраических уравнений (4.17) для коэффициентов (4.19) проводят обычно численными методами с помощью ЭВМ*). Скорость сходимости ряда (4.15), и, следовательно, размерность конечной системы уравнений, аппроксимирующей бесконечную, зависит от величины E_l . Следует заметить, что при заданной интенсивности быстрее

*) Для модели некоррелированных скачков нет необходимости искать решение уравнения (4.13) в виде разложения (4.15). Много проще найти решение интегрального уравнения, получаемого из (4.13) с $L_{\Omega}^{\text{СК}}$ в виде (4.3). Вследствие простого вида интегрального оператора (4.3) уравнение сводится к системе четырех алгебраических уравнений относительно $q^{(i)}(\omega)$ ($i = 1, 2, 3, 4$)^{22, 59}.

сходится ряд для дебаевской модели (4.2а) и независимо от модели сходимость ухудшается с уменьшением параметров $1/\tau_{ср}$, D .

Изложенный выше (единый для разных моделей) метод решения релаксационных уравнений в принципе применим к спиновой системе любого числа состояний. Для радикала, у которого спин ядра, взаимодействующего с электроном, равен 1, система алгебраических уравнений для коэффициентов разложения (4.15) подробно выписана в работе ⁵⁸. На рис. 2 приведены экспериментальные и теоретические спектры такого радикала, полученные для модели некоррелированных скачков авторами ³⁵. Примеры спектров, рассчитанных для других моделей вращения, приведены в следующих разделах.

в) З а в и с и м о с т и х а р а к т е р н ы х п а р а м е т р о в с п е к т р о в о т в р е м е н и к о р р е л я ц и и в р а щ е н и й

Для сравнения экспериментальных и расчетных спектров ЭПР целесообразно найти теоретическую зависимость каких-либо параметров спектра от параметра модели, характеризующего интенсивность вращения (градуировочные кривые).

Как уже упоминалось выше, интенсивность переориентаций частицы принято характеризовать временем корреляции вращений τ (см., например, ⁴⁹). Среднее время пребывания радикала в состоянии с фиксированной ориентацией τ_c в модели скачков совпадает, по определению, с временем корреляции τ , фигурирующем в теории Редфильда ⁴. В модели непрерывной диффузии нет такого прямого соответствия между параметром модели и временем корреляции τ . В пределе очень быстрых вращений, когда основной вклад в ширину лоренцовых линий дает собственное значение E_l^D при $l = 2$, величина $\tau_D = 1/6D$ входит в выражение для формы линии таким же образом, как τ . По этой причине она может быть выбрана как параметр, характеризующий интенсивность вращений в модели непрерывной диффузии, и в формулировке безотносительной к модели также принято определять время корреляции вращения формулой

$$\tau = E_2^{-1}. \quad (4.20)$$

Используемые в разных работах параметры спектра, чувствительные к изменению τ , так или иначе связаны со сдвигом внешних экстремумов производной линии поглощения $d\mathcal{J}(\omega)/d\omega$ (см. рис. 2). Так, в работе ⁶⁶ введен параметр

$$K = \frac{H_{+1}(\tau) - H_{+1}(\tau \rightarrow 0)}{H_{+1}(\tau \rightarrow \infty) - H_{+1}(\tau \rightarrow 0)} \cdot 100. \quad (4.21)$$

Величина H_{+1} (H_{-1}) определяет положение (в гауссах) крайнего экстремума, соответствующего $m_l = 1$ ($m_l = -1$). В эксперименте при фиксированной частоте переменного поля меняют напряженность постоянного магнитного поля H . Поэтому экстремум с $m_l = 1$ лежит в более низких полях ($H_{+1} < H_{-1}$). В области значений $3 \cdot 10^{-9} \leq \tau \leq 10^{-8}$ сек высокопольный экстремум ($m = -1$) спектров ЭПР слабо выражен (см. рис. 2), что снижает точность измерения сдвига этого экстремума в эксперименте. Низкопольный ($m_l = 1$) экстремум проявляется более четко во всей области изменения τ . Нормированный сдвиг этого экстремума относительно его положения в пределе очень быстрых вращений ($\tau \rightarrow 0$) (4.21) использован авторами ⁶⁶ в качестве удобного для измерений параметра спектра. На рис. 3 помещена зависимость $K(\tau)$, вычисленная авторами этой работы для модели некоррелированных скачков (4.3).

Расстояние $2A'_{zz}$ между крайними экстремумами производной линии поглощения $d\mathcal{Y}(\omega)/d\omega$ нитроксильных радикалов (с N^{14}) меняется от величины $2A$ для очень быстрых вращений до $2A'_{zz}$ при полностью «замороженных» вращениях. Поэтому величину $2A'_{zz}$, равную «размаху» спектра и монотонно меняющуюся с τ , также можно выбрать в качестве характерного параметра спектра для построения градуировочной кривой. Так, Фрид и др.⁶⁷ ввели безразмерную величину

$$S = \frac{A'_{zz}}{A_{zz}} = \frac{H_{-1}(\tau) - H_{+1}(\tau)}{H_{-1}(\tau \rightarrow \infty) - H_{+1}(\tau \rightarrow \infty)} \quad (4.22)$$

и предложили использовать теоретическую зависимость $S(\tau)$ для маркировки экспериментальных спектров параметром τ . Расчет зависимости $S(\tau)$ проведен в приближении аксиальной симметрии тензоров СТВ и зеемановского взаимодействия. Возможность использования такого приближения при расчете градуировочной кривой $S(\tau)$ авторы этой работы обосновывают тем, что анизотропная часть магнитных взаимодействий сказывается в основном на форме центральной компоненты ($m = 0$) и слабо влияет на крайние экстремумы производной линии поглощения.

Мак-Келли, Шимшик и Мак-Коннел⁶⁸ использовали в качестве градуировочных параметров величины $\Delta H_{\pm 1}(\tau)$ — сдвиги крайних экстремумов относительно их положения при полностью «замороженных» вращениях

$$\Delta H_{\pm 1}(\tau) = H_{\pm 1}(\tau \rightarrow \infty) - H_{\pm 1}(\tau) \quad (4.23)$$

На рис. 4 (сплошные линии) приведены зависимости этих параметров от τ , полученные для модели броуновской вращательной диффузии. При решении релаксационных уравнений авторами⁶⁸ использовано адиабатическое приближение.

На этом же рисунке (штриховые линии) приведены зависимости $\Delta H_{\pm 1}(\tau)$, найденные Кузнецовым и др.⁶⁶ для модели некоррелированных скачков ориентации.

Рис. 4. Зависимость сдвигов крайних экстремумов спектра нитроксильных радикалов $\Delta H_{\pm 1}$ от времени корреляции τ в области медленных изотропных вращений.

Штриховые кривые — скачкообразное (броуновское) вращение⁶⁶, сплошные — диффузионное вращение⁶⁸

$\geq 10^{-7}$ сек практически не меняются с изменением τ . Аналогичный характер имеет и зависимость $S(\tau)$. Это обстоятельство затрудняет оценку интенсивности вращений радикала по наблюдаемым спектрам в указанной области. В связи с этим Мезон и Фрид⁶⁹ предложили использовать параметры W_i ($i = \pm 1$), равные отношениям ширины (на полувысоте)

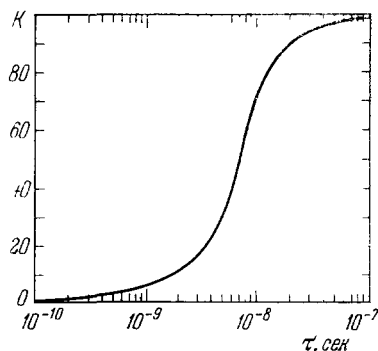
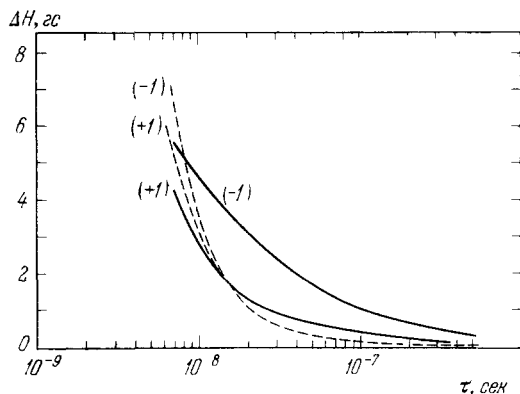


Рис. 3. Зависимость параметра K спектра от времени корреляции вращений⁶⁶.



внешних экстремумов к их значениям при $\tau \rightarrow \infty$. Однако эти параметры сильно зависят от величины неразрешенной СТС. Авторы предполагают, что использование серии вычисленных в статье зависимостей $W_i - 1$ от τ для разных значений δ расширит область измерения τ до $5 \cdot 10^{-6}$ сек.

Оригинальный способ выбора градуировочных параметров предложен Хуангом и Кивелсоном⁷⁰. Он основан на формализме решения основного релаксационного уравнения, развитом в работе¹³, откуда следует, что функцию $\mathcal{J}(\omega)$ можно представить в виде

$$\mathcal{J}(\omega) = \sum_j \frac{A_j T_j}{1 + (\omega - \omega_j - \sigma_j)^2 T_j} + \frac{B_j T_j^2 (\omega - \omega_j - \sigma_j)}{1 + (\omega - \omega_j - \sigma_j)^2 T_j}; \quad (4.24)$$

здесь $i(\omega - \omega_j - \sigma_j) + (1/T_j)$ — собственные значения оператора, определяемого правой частью уравнения (3.27), а амплитуды A_j и B_j выражаются через собственные функции того же оператора. Теоретическое исследование проведено для случая, когда сверхтонкое взаимодействие отсутствует, и форма линии обусловлена анизотропией аксиально-симметричного g -фактора. Оказалось, что форма линии наибольшей по интенсивности компоненты спектра хорошо описывается первым членом суммы (4.24). Таким образом, форму «главной» линии (по крайней мере ее экстремальную часть, исключая крылья) можно описать формулой

$$\mathcal{J}_0(\omega) = \frac{\mathcal{A}_0 T_0}{1 + (\omega - \omega_0 - \sigma_0)^2 T_0} + \frac{B_0 T_0^2 (\omega - \omega_0 - \sigma_0)}{1 + (\omega - \omega_0 - \sigma_0)^2 T_0}. \quad (4.25)$$

Следовательно, «главная» линия спектра описывается лоренцовой линией (первое слагаемое) с добавлением слагаемого дисперсионного типа (такую комбинацию авторы называют обобщенной лоренцовой линией). В качестве градуировочных параметров удобно выбрать полуширину T_0^{-1} и сдвиг σ_0 «главной» линии, а также параметр ее асимметрии B_0/\mathcal{A}_0 . Эти параметры заметно изменяются с изменением $\tau_D = 1/6D$ вплоть до $\tau_D \sim 10^{-7}$ сек. Достоинство такого выбора заключается в наглядном физическом толковании параметров, естественным образом связанных со структурой решения. Однако проверку предложенного метода в эксперименте можно признать только качественной, поскольку выбранный авторами этой работы радикал по своим параметрам не отвечал в достаточной степени теоретической модели.

г) Влияние характера процесса переориентаций радикала на форму спектров ЭПР

1) Модели изотропных вращений. Сравнение с экспериментом. Голдман, Бруно, Полначек и Фрид⁵⁸ исследовали характер движения радикала PADS* в различных средах (водно-глицериновая смесь, лед и дейтерированный лед). Так как с повышением температуры форма наблюдаемых линий радикала во льду меняется от характерной для «замороженных» вращений до соответствующей предельно быстрым вращениям, авторы⁵⁸ делают вывод, что PADS довольно интенсивно вращается, находясь в полостях, образующихся во льду.

Сверхтонкое расщепление спектра неорганического радикала PADS, так же как нитроксильных радикалов, обусловлено взаимодействием спина неспаренного электрона со спином ядра азота. Однако PADS не содержит атомов водорода, поэтому величина неразрешенной СТС у этого

*) PADS — нитроксилдисульфонат калия, нитроксильный радикал неорганической природы, часто называемый солью Фреми.

радикала значительно меньше, чем у большинства нитроксильных. По этой же причине она меньше в дейтерированном льду (D_2O), чем во льду обычно, и меняется от 0,2 гс в области быстрых вращений до 1,1—1,5 гс в отсутствие вращений. Уменьшение вклада остаточной ширины δ в релаксационную ширину линий позволяет с большей точностью определить

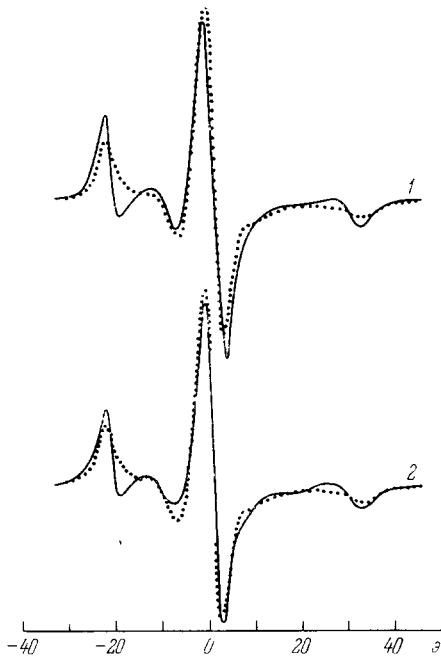


Рис. 5. Сравнение экспериментального спектра с теоретическими⁵⁸.

Пунктирные кривые — экспериментальный спектр радикала PADS в дейтерированном льду при $T = -60^\circ C$, сплошные — теоретические спектры моделей: диффузионного изотропного вращения (1) ($\bar{\tau} = 6 \sqrt{2/3} (\beta g H / \hbar) (E_2^D)^{-1} = 15$) и диффузионного вращения аксиальной симметрии с фактором анизотропии $N=3$ (2) ($\bar{\tau}_D = 6 \sqrt{2/3} \times (\beta g H / \hbar) \tau_D = 15$).

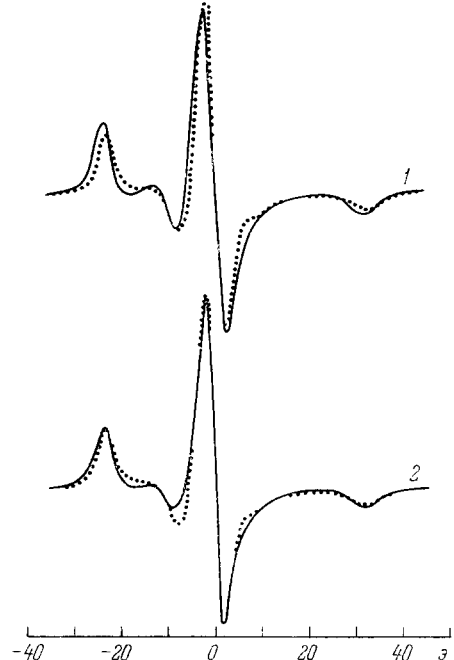


Рис. 6. Сравнение экспериментального спектра с теоретическими⁵⁸.

Пунктирные кривые — то же, что на рис. 5, сплошные — теоретические спектры моделей: изотропной свободной диффузии (1) ($\bar{\tau} = 6 \sqrt{2/3} \times (\beta g H / \hbar) (E_2^C)^{-1} = 10$) и анизотропной свободной диффузии с фактором анизотропии $N=3$ (2) ($\bar{\tau}_D = 6 \sqrt{2/3} (\beta g H / \hbar) \tau_D = 10$).

как значения компонент g - и A -тензоров, так и характер вращения радикала. Действительно, возрастание величины неразрешенной СТС приводит к сглаживанию тонких особенностей спектра и тем самым понижает «чувствительность» спектра к характеру этого вращения.

Спектры радикала PADS рассчитаны для двух моделей хаотических вращений — непрерывной (А) и свободной (В) диффузии. Сравнение найденных изложенным выше методом кривых с экспериментальными спектрами*), наблюдаемыми при разных температурах изучаемых сред, позволило авторам этих исследований отдать предпочтение модели свободной диффузии. Рис. 5, 1 и рис. 6, 1 демонстрируют результаты наложения спектра, наблюдаемого при $T = -60^\circ C$ в дейтерированном льду с теоретическими спектрами моделей А (рис. 5, 1) и В (рис. 6, 1). Можно заме-

*) Мы не излагаем методов и критериев отбора теоретического спектра, наиболее подходящего к экспериментальному, отсылая читателей к оригиналам здесь и далее цитируемых статей^{58,59}.

туть, что отклонение теоретического спектра от наблюдаемого в областях от -20 до -10 $гс$ и от 15 до 25 $гс$ существенно меньше в случае модели В в сравнении с моделью А.

Объектом экспериментального и теоретического исследований влияния модели на форму спектров авторы работы⁵⁹ выбрали нитроксильные радикалы с редким изотопом N^{15} в водно-глицериновой смеси. В области быстрых вращений такая система впервые была изучена Стрюковым и Розанцевым⁷¹. Ими показано, что для этих радикалов в водно-глицериновой смеси выполняются условия изотропности вращения. Авторами⁵⁹ было

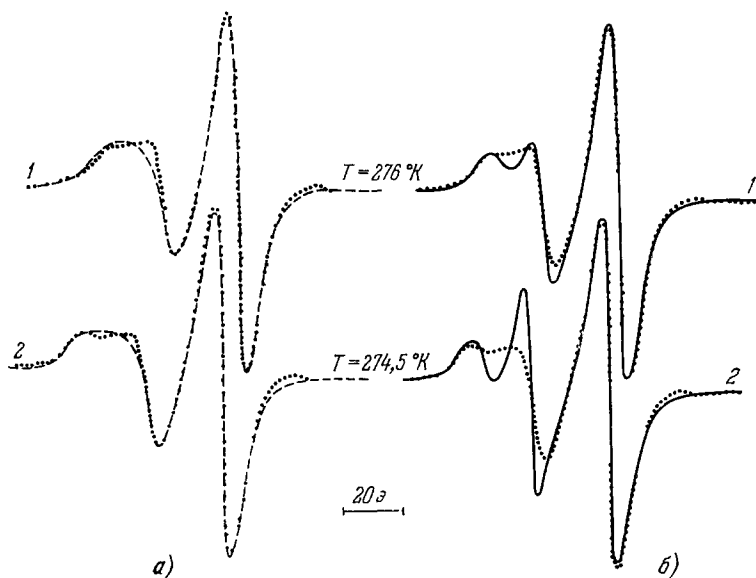


Рис. 7. Сравнение экспериментальных спектров с теоретическими⁵⁹.

Пунктирные кривые — спектры нитроксильного радикала с изотопом N^{15} в глицерине, штриховые кривые рис. а) — теоретические спектры модели некоррелированных скачков при $\tau_c = 7 \cdot 10^{-9}$ сек (1) и $\tau_c = 8 \cdot 10^{-9}$ сек (2), сплошные рис. б) — теоретические спектры диффузионного вращения при $\tau_D = 6 \cdot 10^{-9}$ сек (1) и $\tau_D = 7,5 \cdot 10^{-9}$ сек (2).

предположено, что и в области медленных вращений можно использовать модель сферического радикала, вращающегося в изотропной среде. В этих предположениях исследовано различие теоретических спектров двух моделей — непрерывной диффузии (А) и модели некоррелированных скачков (Б) в зависимости от величины параметров тензора сверхтонкого взаимодействия. Главные значения g -тензора двух структурно идентичных радикалов с N^{14} и N^{15} совпадают, поскольку они определяются спин-орбитальным взаимодействием неспаренного электрона, а значения компонент A -тензора не совпадают вследствие существенного различия гиромангнитных отношений ядер N^{14} и N^{15} ⁷². Рассчитаны спектры моделей (А) и (Б) для двух наборов констант магнитных взаимодействий, соответствующих радикалам с N^{14} и с N^{15} . Обнаружено, что формы линий двух названных моделей различаются сильнее в случае радикала с N^{15} . Это связано с тем, что значения компонент тензора сверхтонкого взаимодействия радикала с N^{15} примерно в 1,5 раза⁷¹ больше одноименных компонент A -тензора структурно-идентичного радикала с N^{14} . Эти обстоятельства сыграли определяющую роль при выборе авторами⁵⁹ радикала с N^{15} для исследования влияния характера его вращений на форму спектра.

В работе ⁵⁹ приведен целый ряд теоретических спектров моделей А и Б, рассчитанных для различных значений параметров $\tau_{ср}$ и τ_D . В расчетах варьировались также величина неразрешенной сверхтонкой структуры δ . Предполагалось, что δ монотонно меняется с $\tau_{ср}$ (τ_D) от 1,5 до 4 *гс*. Оценка предельных значений этой величины основана на анализе экспериментальных спектров для очень быстрых и полностью «замороженных» вращений. Рассчитанные спектры сравнивались с экспериментальными во всем диапазоне температурного изменения наблюдаемых линий. В области значений $\tau_{ср} = \tau_D \leq 3 \cdot 10^{-9}$ сек спектры двух рассматриваемых моделей совпадают и хорошо описывают эксперимент. Заметные различия в форме линий моделей А и Б проявляются при значениях $\tau_c = \tau_D \geq 5 \cdot 10^{-9}$ сек. Эти различия увеличиваются с уменьшением подвижности радикала. Модель некоррелированных скачков довольно хорошо описывает эксперимент во всей области изменения подвижности радикала с температурой. В качестве примера на рис. 7, а приведены экспериментальные спектры в сравнении с теоретическими спектрами модели Б. Имеющиеся различия в некоторых деталях спектров можно объяснить неточностью выбора параметров радикала и допущениями, лежащими в основе принятой модели (равновероятность скачка на любой угол, изотропность δ). В то же время наблюдаемое отличие спектров модели А от экспериментальных (рис. 7, б) носит более существенный характер и не может быть объяснено аналогичными причинами. В связи с этим авторы ⁵⁹ считают возможным сделать вывод, что модель некоррелированных скачков более адекватно описывает движение данного радикала в изучаемой вязкой среде. Во всяком случае, можно с уверенностью сказать, что близкая к реальности модель должна содержать скачки на конечный угол.

2) Модели анизотропных вращений. Сравнение с экспериментом. Не вполне удовлетворительное согласие теоретических и экспериментальных данных (например, несовпадение амплитуд экстремумов) авторы статьи ⁵⁸ отнесли за счет возможного влияния несферичности радикала на характер его вращений и, следовательно, несовершенства рассмотренных моделей изотропного вращения А и В.

Анизотропная диффузия описывается оператором (3.29б) с тензором диффузии $D_{\alpha\beta}$, главные значения которого, в общем случае, отличны друг от друга. Пусть $x'y'z'$ — связанная с радикалом система осей тензора диффузии и D_1, D_2, D_3 соответствующие этим осям его главные значения. Эта система, вообще говоря, не совпадает с системой главных осей $\xi\eta\zeta$ тензоров магнитных взаимодействий радикала. В модели аксиально-симметричной диффузии $D_1 = D_2 \neq D_3$. Такую модель Фрид и др. ⁵⁸ выбрали в качестве вероятной модели вращения PADS. Особенности пространственной симметрии этого радикала позволили им предположить, что оси системы координат $x'y'z'$ совпадают с осями $\xi\eta\zeta$, но оставили произвольным выбор эквивалентности выделенной оси вращения z' одной из осей ξ, η, ζ . Были проанализированы экспериментальные спектры быстро вращающегося радикала PADS во льду и водно-глицериновой смеси. На основе теории Редфильда ⁴ и работ Фрида и Френкеля ^{6, 8} показано, что наилучшее совпадение экспериментальных данных с теоретическими наблюдается, если предположить, что ось z' совпадает с осью η . Найдена величина параметра анизотропии вращений $N = D_3/D_1$, оказавшаяся равной $2,9 \pm 1$ по данным для PADS во льду и $4,7 \pm 1$ для PADS в смеси глицерина и воды.

Влияние фактора анизотропии вращений на форму теоретических спектров в области медленных движений исследовано на примере двух моделей — аксиально-симметричной броуновской диффузии (Γ) и ани-

зотропной свободной диффузии (Д). Оператор диффузии модели Г с точностью до множителя совпадает с оператором гамильтониана симметричного волчка (см., например, ⁶⁵) и имеет вид

$$L_{\Omega} = -D_1 \nabla_{\Omega}^2 - (D_3 - D_1) \frac{\partial^2}{\partial \psi^2}. \quad (4.26)$$

Собственные значения такого оператора равны

$$E_{l, n}^{a, \text{Д}} = D_1 l(l+1) + (D_3 - D_1) n^2. \quad (4.27)$$

Поскольку изотропная модель свободной диффузии формально задана авторами ⁵⁸ рядом собственных значений $E_{l, n}^{c, \text{Д}}$ (4.2в), анизотропию вращений в этой модели они вводят простым обобщением формулы (4.2в), а именно:

$$E_{l, n}^{a, c, \text{Д}} = \frac{D_1 l(l+1) + (D_3 - D_1) n^2}{\sqrt{1 + \bar{D} \tau_c l(l+1)}}; \quad (4.28)$$

здесь $\bar{D} = \sqrt{D_1 D_3}$. (В расчетах $\bar{D} \tau_c$ полагалось равным 1.)

В качестве параметра, имеющего смысл времени корреляции анизотропных вращений, использовалась величина $\tau_{\bar{D}} = (6B_2 \bar{D})^{-1}$. При этом B_l — параметр модели — равен 1 для броуновской диффузии и $B_l = [1 + l(l+1)]^{-1/2}$ для свободной диффузии.

Результаты сравнения пары теоретических спектров моделей Г и Д с экспериментальным спектром PADS в дейтерированном льду ($T = -60^\circ \text{C}$) представлены на рис. 5, 2 и рис. 6, 2 соответственно. Так же как в изотропном случае ($N = 1$; рис. 5, 1 и 6, 1) спектр модели свободной диффузии (см. рис. 6, 2) значительно лучше аппроксимирует экспериментальный спектр, чем спектры, соответствующие броуновской диффузии. Можно отметить также некоторые улучшения соответствия, рассчитанного при $N = 3$ спектра экспериментальному (см. рис. 6, 2) по сравнению с изотропным случаем (см. рис. 6, 1). Сказанное относится к области спектров от -10 до -20 $\mu\text{с}$, а также к уменьшению амплитуд внешних экстремумов сверхтонкого расщепления и ширины центральной компоненты. В статье приведены также спектры, рассчитанные при $N = 6$. Несмотря на то, что в некоторых деталях эти спектры дают улучшение по сравнению с $N = 3$, в целом совпадение с экспериментальным спектром нельзя считать удовлетворительным. Исходя из этого, авторы ⁵⁸ делают вывод, что наибольшее соответствие между теоретическим и экспериментальным спектрами достигается при параметре анизотропии $N = 3$ в модели свободной диффузии.

В работе Кузнецова и Радцига ⁷³ изучены температурные изменения формы спектров ЭПР перекисных радикалов (ROO^\bullet), получаемых при облучении полимеров в присутствии кислорода. Это радикалы без сверхтонкого взаимодействия с g -тензором, который можно приближенно считать аксиально-симметричным с осью симметрии, направленной вдоль оси $O - O^\bullet$. Исследовались спектры ЭПР радикалов «концевого» и «серединого» типа в политетрафторэтилене (ПТФЭК и ПТФЭС). Ранее было установлено ⁷⁴, что в области быстрых вращений форма линий ЭПР радикала ПТФЭС обусловлена вращением полимерной цепи вокруг ее длинной оси, а угол между осью вращения и осью симметрии g -тензора близок к $\pi/2$. Сравнение с теоретическими спектрами медленных вращений (в анизотропной модели некоррелированных скачков) показало, что характер движения этого радикала не изменяется с понижением температуры. При сравнении теории с наблюдаемыми линиями ЭПР радикала ПТФЭК

было установлено, что этот радикал также вращается вокруг одной оси, составляющей с осью симметрии g -тензора угол $\pi/4$.

Мезон, Полначек и Фрид⁷⁵ интерпретировали спектры ЭПР спин-меченого полибензилглутамата в растворе диметилформамида. Экспериментальные данные по электронному резонансу в этой системе опубликованы Уи и Миллером⁷⁶ (в качестве метки использован нитроксильный радикал). Анализ данных показал, что радикал-метка быстро вращается вокруг линии химической связи, в то время как сама макромолекула, с которой он связан, медленно переориентируется в изотропной жидкости. Авторы⁷⁵ предложили упрощенную модель этого движения, используя аксиально-симметричный тензор диффузии, такой, что D_{\parallel} (D_3) относится к движению вокруг линии связи, а D_{\perp} (D_1) учитывает влияние всех остальных вращений. Тем самым задача вычисления спектров формально эквивалентна задаче, решаемой в⁵⁸. Для описания вращения вокруг этих осей использована модель непрерывной диффузии. Конкретные вычисления проведены при фиксированном значении $\tau_{D_{\perp}} = (6D_{\perp})^{-1} = 5 \cdot 10^{-8}$ сек и различных значениях $\tau_{D_{\parallel}} = (6D_{\parallel})^{-1}$ от $6 \cdot 10^{-11}$ сек до $5 \cdot 10^{-8}$ сек. При этом параметр анизотропии N (в терминологии статьи⁵⁸) менялся от 1 до $8,66 \cdot 10^2$. Оказалось, что расчет спектров, базирующийся на такой значительно упрощенной интерпретации сложного движения радикала-метки, приводит к хорошему согласию с экспериментом.

Общая теория релаксации в случае, когда решетка имеет «быстрые» и «медленные» параметры, развита в работе⁵⁴. На основе этой теории рассчитаны спектры анизотропно вращающегося радикала в той же модели, которая предложена в⁷⁵. Параметр анизотропии варьировался в пределах от 1 до 100.

Примером анизотропных вращений, обусловленных анизотропией среды, служат движения радикала в жидком кристалле. Расчет спектров ЭПР в области медленных вращений радикала в таких средах выполнен Бруно, Полначеком и Фридом⁷⁷.

3) Зависимость характера вращений радикала от его относительных размеров. Из соображений, высказанных Френкелем⁷⁸, следует, что характер вращения частицы в жидкости зависит от ее относительных размеров. Если размер изучаемой молекулы достаточно велик по сравнению с размерами молекул растворителя, применима модель непрерывной вращательной диффузии. С уменьшением размеров изучаемой молекулы возрастает вероятность переориентации скачком на большой угол. Поэтому для частиц в окружении сравнимых с нею или больших по размерам молекул скорее всего реализуется модель скачкообразных изменений ориентации. Результаты исследований, изложенные в разделе г) этой главы, не противоречат этим соображениям. Для спин-меченого оксигемоглобина в водных растворах, относительные размеры которого велики, получено хорошее совпадение экспериментальных спектров с теоретическими, рассчитанными с использованием модели дебаевской вращательной диффузии⁶⁸.

Экспериментальное исследование характера процесса переориентаций в зависимости от размера радикала предприняли авторы работы⁷⁹.

Как видно из рис. 4, величина ΔH_{+1} слабо зависит от модели вращения, а зависимости ΔH_{-1} от τ для модели скачков и диффузионной модели заметно различаются. Поэтому полезной при интерпретации экспериментальных данных характеристической модели может служить величина $R = \Delta H_{-1}/\Delta H_{+1}$ в зависимости от ΔH_{+1} . На рис. 8 заштрихована область изменения теоретической зависимости R (ΔH_{+1}) от верхней границы, представляющей вид этой функции для диффузионной модели, до нижней

кривой, соответствующей модели некоррелированных скачков. Для шести различающихся по размеру и молекулярному весу радикалов в *n*-бутаноле

Радикал	<i>M</i>	<i>V</i> ₀	<i>d</i>	Радикал	<i>M</i>	<i>V</i> ₀	<i>d</i>
1	376	7	3	4	267	4	2,2
2	303	6,5	1,8	5	182	2,5	1,2
3	289	6	2	6	166	2	1,3

M — молекулярный вес, *V*₀ — отношение молекулярных объемов радикала и *n*-бутанола, $d = 2l_1 / (l_2 + l_3)$, где *l*₁ — линейный размер радикала по оси его наибольшей протяженности, *l*₂ и *l*₃ — линейные размеры радикала по двум другим осям.

(их характеристики приведены в таблице) были построены ⁷⁹ экспериментальные зависимости *R* (ΔH_{+1}). Эти кривые попадают в заштрихованную

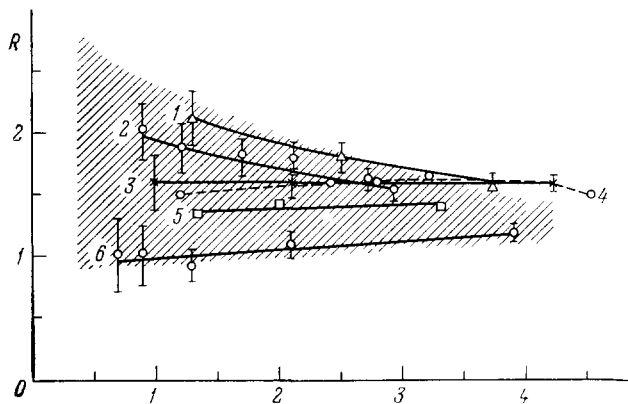


Рис. 8. Зависимость параметра *R* от ΔH_{+1} для ряда нитроксильных радикалов в *n*-бутаноле ⁷⁹.

область и расположены тем ближе к нижней границе, чем больше относительные размеры радикала. Эти результаты можно рассматривать как подтверждение представлений Френкеля.

д) Температурная зависимость времени корреляции вращений

Сравнивая экспериментальные спектры радикала в среде разных температур с теоретическими спектрами, получают зависимость τ от температуры. Эту зависимость в области быстрых вращений находят, измеряя ширины и амплитуды отдельных сверхтонких компонент наблюдаемых линий и вычисляя τ по аналитическим формулам, полученным на основе теории Редфильда (см., например, ⁶⁶). Для построения такой зависимости в области медленных вращений используют градуировочные кривые. Соответствие между каким-либо значением τ и температурой устанавливают по совпадению величин градуировочного параметра, измеренного у наблюдаемого и теоретического спектров ⁶⁶. Полученные таким образом

в работах ⁵⁸, ⁵⁹ зависимости τ от обратной температуры по данным в водно-глицериновой смеси приведены на рис. 9. Для всей области изученных температур выполняется линейная зависимость между $\lg \tau$ и $1/T$. Это означает, что функция $\tau(T)$ может быть описана формулой аррениусовского типа $\tau(T) = \tau_0 \exp(E_a/kT)$, где E_a — энергия активации процесса переориентаций. Значение этой величины по данным работы ⁶⁶ равно $12 \pm 0,5$ ккал/моль. Близкие к этому значения энергии активации $E_a = 13 \pm 0,2$ ккал/моль и $E_a \approx 11$ ккал/моль получены для этой же среды (водно-глицериновая смесь) авторами статей ^{58,59}. Некоторые различия в значениях E_a связаны с тем, что высота активационного барьера зависит от вязкости среды, а процентный состав смеси глицерина и воды не был одинаков в различных экспериментах.

5. МЕТОДЫ НЕЛИНЕЙНОГО ОТКЛИКА

Рассмотренные в предыдущих разделах спектры ЭПР регистрируются при применении слабого радиочастотного поля, не нарушающего равновесного распределения в спиновой системе. Это позволяет строить теорию релаксации спиновой системы в линейном по радиочастотному полю приближении, что и приводит в конечном счете к выражению (3.1) для формы

линии ЭПР. Развитые методы расчета спектров не содержат ограничений на величину параметра подвижности носителя спина τ . Однако исследование молекулярной подвижности методом ЭПР в условиях, далеких от насыщения, ограничено областью температур, соответствующих $\tau \lesssim 10^{-7}$ сек, так как при временах корреляции вращений $\tau \gtrsim 10^{-7}$ сек форма линии с увеличением τ практически не меняется.

В работах Хайда, Дальтона ⁸⁰ и Голдмана, Бруно, Фрида ⁸¹ показано, что в области очень медленных молекулярных движений ($\tau \gtrsim 10^{-7}$ сек) «чувствительными» к изменениям температуры оказываются спектры ЭПР, полученные в режиме насыщения, т. е. при наложении сравнительно мощного радиочастотного поля. Приближение линейного отклика в этом случае непригодно. Поэтому описание спиновой системы должно проводиться с точным учетом зависимости приложенного поля от времени и в уравнение для матрицы плотности (3.31) вместо гамильтониана $\mathcal{H}(\Omega)$ (2.5) нужно подставить гамильтониан вида

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(\Omega) + \hbar \varepsilon(t); \quad (5.1)$$

здесь $\varepsilon(t)$ учитывает взаимодействие спиновой системы с внешними

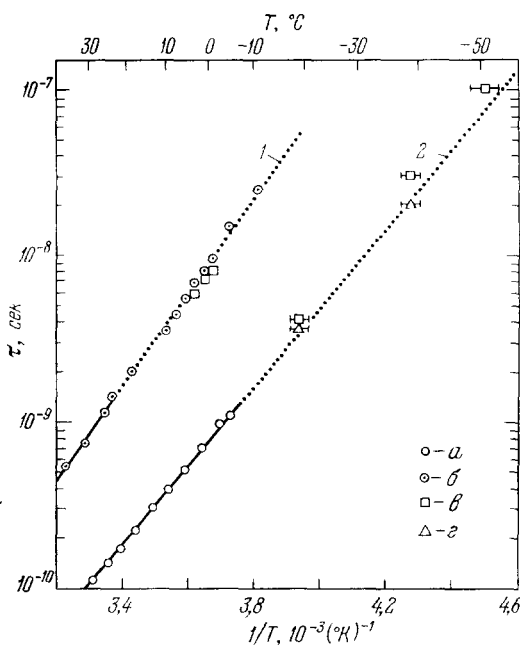


Рис. 9. Зависимости времени корреляции вращений (логарифмическая шкала) от $1/T$.

1 — для нитроксильного радикала с изотопом ^{15}N в глицерине ⁶⁹, 2 — для радикала PADS в той же среде ⁵⁸; a — теория Редфильда ⁴, б — модель некоррелированных скачков, в — непрерывное диффузионное вращение, z — свободная диффузия.

переменными полями и может быть записано в виде

$$\varepsilon(t) = d_1(S_+e^{-i\omega t} + S_-e^{i\omega t}) + (d_s S_z + d'_z I_z)(e^{i\omega_s t} + e^{-i\omega_s t}), \quad (5.2)$$

где

$$d_1 = \frac{g\beta}{2\hbar} H_1, \quad d_s = \frac{g\beta}{2\hbar} H_s, \quad d'_z = -\frac{\gamma_n}{2} H_s,$$

H_1 — амплитуда приложенного радиочастотного поля частоты ω , а H_s — амплитуда модуляции постоянного поля H с частотой ω_s . При насыщении состояние спиновой системы становится существенно неравновесным. В связи с этим особенно важно принять во внимание процесс перехода энергии спиновой системы в решетку. Для учета этого перехода в уравнения для диагональных элементов спиновой матрицы плотности вводится член, определяющий релаксацию этих элементов со скоростью T_{1e}^{-1} (T_{1e} — время спин-решеточной релаксации электронного спина, величину которого обычно оценивают с помощью независимых экспериментов).

Решение уравнения для спиновой матрицы плотности в этом случае можно искать в виде ряда

$$\rho = \rho_0 + \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l, m, n} C_{m, n}^{(l)}(k) D_{m, n}^{(l)}(\Omega) \exp[i(\omega + k\omega_s)t], \quad (5.3)$$

где ρ_0 — равновесная спиновая матрица плотности, а коэффициенты разложения $C_{m, n}^{(l)}(k)$ представляют собой матрицы в пространстве спиновых переменных, компоненты которых оказываются связанными бесконечной цепочкой уравнений, аналогичной (4.17).

В литературе⁸⁰⁻⁸⁷ в качестве методов исследования молекулярного движения с временами корреляции, превышающими 10^{-7} сек, обсуждались три типа экспериментов, связанных с эффектами насыщения. Наиболее простым из них является метод стационарного насыщения, использующий умеренно насыщающее поле (такое, что сигнал имеет достаточную для наблюдения амплитуду). В работе⁸¹ были исследованы спектры ЭПР, наблюдаемые в режиме стационарного насыщения, в сравнении с теоретическими. Было замечено, что форма спектров заметно меняется с изменением мощности радиочастотного поля. В связи с этим было предложено сравнивать спектры по параметрам $H_{\max}(+1)/H_{\max}(0)$ и $H_{\max}(+1)/H_{\max}(-1)$, где $H_{\max}(m_I)$ — значение напряженности радиочастотного поля, при котором компонента m_I ($m_I = 0, \pm 1$) сверхтонкой структуры спектра имеет максимальное значение. Сравнение теоретических и экспериментальных значений этих отношений позволяет построить зависимость τ от температуры в области больших времен корреляции от 10^{-7} сек до 10^{-4} сек. Как показали расчеты, выполненные для моделей дебаевской и свободной вращательной диффузии, спектры ЭПР в режиме насыщения «нечувствительны» к характеру молекулярного движения.

Другим экспериментальным подходом к проблеме исследования очень медленных движений является метод стационарного электрон-электронного двойного резонанса ЭДР⁸²⁻⁸⁴.

При ЭДРе на образец действуют два резонансных радиочастотных поля. Одно из них — насыщающее с частотой ω_p , другое — более слабое «следающее» поле частоты ω . Регистрируют относительное уменьшение сигнала ЭПР в зависимости от разности частот $(\omega_p - \omega)/2\pi = \Delta\nu$. Что касается расчетов этого эффекта, в выражение (5.2) для $\varepsilon(t)$ следует добавить член $d_p(S_+e^{-i\omega_p t} + S_-e^{i\omega_p t})$, описывающий взаимодействие электронного спина с насыщающим микроволновым полем, а под выражением $d_1(S_+e^{-i\omega t} + S_-e^{i\omega t})$ понимать его взаимодействие со слабым «следающим» полем. Теоретические зависимости сигнала ЭДР от разности частот $\Delta\nu$

получены в работе ⁸⁴ для значений τ_c , равных $3 \cdot 10^{-6}$ сек, 10^{-6} сек, $1,2 \cdot 10^{-5}$ сек и $3 \cdot 10^{-5}$ сек. В качестве модели переориентации радикала была выбрана модель скачка с фиксированным угловым шагом. Результаты расчетов, проведенных для двух величин элементарных скачков ориентации (0,05 и 0,15 радиан), заметно различны. Это дает надежду на возможность подбора модели, позволяющей наилучшим образом имитировать наблюдаемые спектры ЭДР и оценивать времена корреляции вращения вплоть до $\tau = 10^{-5}$ сек.

Изучение еще более медленных движений с временами корреляции до 10^{-3} сек оказалось возможным при использовании эффектов быстрого прохождения через резонанс в условиях насыщения ^{80, 85-88}. Спектры в условиях быстрого прохождения ЭПР впервые наблюдал Портис ⁸⁸. Форма и интенсивность сигнала ЭПР существенно зависят от степени адиабатичности *) прохождения, равно как и от соотношения между временем прохождения через резонанс и временами продольной T_1 и поперечной релаксации T_2 ⁴¹. Условиями адиабатически-быстрого прохождения резонанса служат неравенства ⁹

$$\frac{1}{T_1}, \frac{1}{T_2} \ll \frac{1}{H_1} \left| \frac{dH}{dt} \right| \ll |\gamma H_1|.$$

Применение методики быстрого прохождения для исследования медленных молекулярных движений имеет следующее физическое обоснование. Вследствие анизотропии магнитных взаимодействий радикала прохождение через резонансные условия осуществляется не только за счет изменения внешнего поля, но и благодаря вращательным движениям самих радикалов. Следовательно, от скорости вращения зависит характер прохождения через резонанс, что существенно влияет на наблюдаемый сигнал быстрого прохождения.

Хайд и Дальтон ⁸⁰ наблюдали спектры танола во втор-бутилбензоле при различных температурах. Соответствующее этим температурам время корреляции вращений, оцененное по формуле Дебая — Стокса ⁸⁹, изменялось в интервале от 10^{-7} до 10^{-4} сек. Условия наблюдения сигнала в эксперименте определены неравенствами

$$\frac{H_1}{H_s} < \omega_s T_{1e} < 1, \quad \Delta H > H_s,$$

где ΔH — полная ширина резонансной линии. Регистрация спектра осуществлялась путем фазового детектирования на частоте модуляции. Было показано, что наиболее «чувствительной» к изменению τ в области медленных вращений является первая гармоника сигнала дисперсии, сдвинутая по фазе на 90° относительно модулирующего поля.

Зависимость наблюдаемого сигнала дисперсии от интенсивности вращений радикала была подтверждена теоретическими расчетами Томаса и Мак-Коннелла ⁸⁵, смоделировавшими экспериментальные условия работы ⁸⁰. При решении исходных уравнений авторы ⁸⁵ пользовались адиабатическим приближением, а в качестве модели молекулярных вращений они выбрали дебаевскую диффузию.

Было показано, что форма линии первой гармоники сигнала дисперсии со сдвигом по фазе на 90° относительно поля модуляции и второй гармоники сигнала поглощения с таким же сдвигом заметно меняются при изменении τ в интервале от 10^{-7} сек до 10^{-3} сек. Амплитуда этих сигналов

*) При адиабатическом прохождении проекция вектора намагниченности на направление эффективного поля во вращающейся с частотой ω системе координат остается постоянной.

достаточно велика и составляет 50% для аномальной дисперсии и 25% для аномального поглощения от амплитуды сигнала обычного поглощения.

Дальтон и др.⁸⁶ наблюдали спектры нитроксильного радикала танона с изотопом N^{15} во втор-бутилбензоле в условиях адиабатически быстрого прохождения резонанса. Полученным спектрам были сопоставлены теоретические, рассчитанные с помощью уравнения для матрицы плотности (3.31) при использовании модели дебаевской диффузии, гамильтониана (5.2) и разложения (5.3). На рис. 10 и 11 представлены приведенные в работе⁸⁶ экспериментальные и теоретические спектры аномальной дисперсии. Последние заметным образом меняют форму с изменением

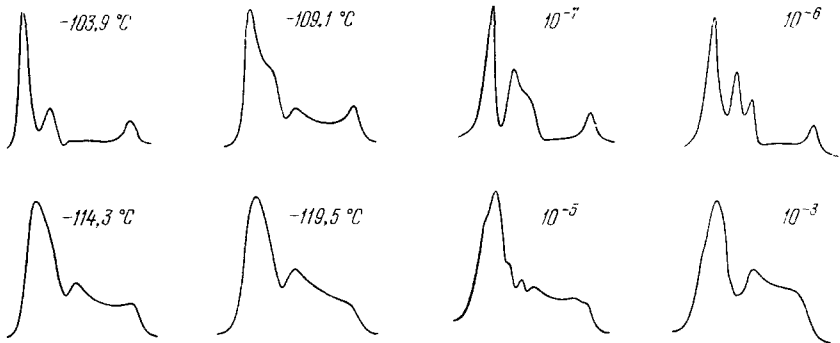


Рис. 10. Наблюдаемые⁸⁶ спектры аномальной дисперсии нитроксильного радикала танона с изотопом N^{15} во втор-бутилбензоле при различных температурах.

Рис. 11. Теоретические спектры аномальной дисперсии при различных значениях времени корреляции τ , сек⁸⁶.

параметра τ вплоть до значений $\tau = 10^{-3}$ сек. Совпадение рассчитанных и экспериментальных кривых можно считать вполне удовлетворительным. Некоторые расхождения в центральной части спектров авторы этой статьи относят за счет использованного для упрощения расчетов приближения аксиальной симметрии g -тензора. В цитируемой статье приведены также спектры быстрого прохождения, демонстрирующие явную зависимость их формы от мощности радиочастотного поля.

Следует отметить, что достоверность количественных характеристик молекулярного движения, получаемых методами ЭПР, связанными с эффектами насыщения, существенным образом зависит от точности измерения времени спин-решеточной релаксации T_{1e} . Действительно, полученная спиновой системой энергия радиочастотного поля передается в решетку со скоростью T_{1e}^{-1} . Вращение радикала выводит спиновую систему из режима насыщения со средней скоростью τ^{-1} . Поэтому критической по скорости вращения молекул областью изменения спектров насыщения является область τ , сравнимых по величине с T_{1e} .

Дальнейшие успехи в исследовании медленных вращений с помощью техники ЭПР в принципе зависят от усовершенствования экспериментальных методик, поскольку методы теоретического расчета спектров, основанные на использовании релаксационных уравнений типа (3.31), пригодны при сколь угодно медленных молекулярных движениях. Более того, некоторые теоретические исследования опережают эксперимент. Так, например, в работах Фрида⁹⁰ и Смигла, Дальтона⁹¹ рассмотрены возможности нестационарных методов ЭПР в исследовании медленных молекулярных вращений. В этих работах теоретически исследован харак-

тер «восстановления» со временем спектра, возникающего при импульсном насыщении образца, до обычного спектра, без насыщения в зависимости от соотношения между временами вращательной корреляции τ , спинрешеточной релаксации T_{1e} и насыщающего импульса T_p . Смигл и Дальтон⁹¹ исследовали также влияние модели молекулярных переориентаций на детали «восстановления» формы линий.

В заключение следует отметить, что в последнее время в качестве модели молекулярных вращений были рассмотрены случайные процессы немарковского типа. Авторы работы⁹² исследовали спектры дейтерированного нитроксильного радикала в различных дейтерированных растворителях в широком интервале температур. На основе очень тонкого анализа, аналогичного проведенному в работах^{58,67}, они пришли к выводу о целесообразности учета флуктуирующих моментов сил, действующих на радикал со стороны окружения. Если принять, что время корреляции этих флуктуаций отлично от нуля, то диффузионное уравнение типа Фоккера — Планка, описывающее вращение радикала, содержит интегральный оператор, учитывающий последствие. Вывод уравнения для матрицы плотности спиновой системы, подобного (3.31), в этом случае составляет особую задачу.

Авторы выражают признательность Т. Н. Хазановичу, взявшему на себя труд прочесть рукопись и сделать ряд полезных замечаний.

Дополнение при корректуре. Целесообразно упомянуть недавно вышедшую монографию⁹³, которая содержит большой набор теоретических спектров ЭПР, соответствующих часто встречающимся в экспериментальной практике ситуациям.

Институт химической физики АН СССР,
Черноголовка (Московская обл.)

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Wangsness R., Bloch F.—Phys. Rev., 1953, v. 89, p. 728.
2. Bloch F.—Ibid., 1956, v. 102, p. 104.
3. Bloch F.—Ibid., 1957, v. 105, p. 1206.
4. Redfield A.—IBM J. Res. and Develop., 1957, v. 1, p. 19.
5. Hubbard P.—Rev. Mod. Phys., 1961, v. 33, p. 249.
6. Freed J., Fraenkel J.—J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 326; 1964, v. 40, p. 1845; v. 41, p. 699, 2623.
7. Корст Н. Н.—ЖЭТФ, т. 40, с. 249.
8. Freed J.—J. Chem. Phys., 1964, v. 41, p. 2077.
9. Abragam A. The Principles of Nuclear Magnetism.—Oxford: Clarendon Press, 1961.—Имеется перевод: Абрагам А. Ядерный магнетизм.—М., ИЛ: 1963.
10. Александров И. В., Теория ядерного магнитного резонанса.—М.: Наука, 1964; Теория магнитной релаксации.—М.: Наука, 1975.
11. Сликтер Ч. П. Основы теории магнитного резонанса с примерами из физики твердого тела.—М.: Мир, 1967.
12. Корст Н. Н., Хазанович Т. Н.—ЖЭТФ, т. 45, с. 1523.
13. Sillescu H., Kivelson D.—J. Chem. Phys., 1968, p. 48, p. 3493.
14. Korst N., Lazarev A.—Physica, 1969, v. 42, p. 31.
15. Itzkowitz M.—J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 3048.
16. Korst N., Lazarev A.—Mol. Phys., 1967, v. 46, p. 3048.
17. Alexandrov I., Ivanova A., Korst N., Lazarev A., Prikhazhenko A., Struykov V.—Ibid., 1970, v. 48, p. 681.
18. Norris I., Weissman S.—J. Phys. Chem., 1969, v. 73, v. 3119.
19. Kubo R.—J. Phys. Soc. Japan, 1969, v. 26, Suppl. 1.
20. Корст Н. Н., — В кн. Тезисы докладов на Всесоюзной юбилейной конференции по парамагнитному резонансу.—Казань: 1969.
21. Корст Н. Н.— В кн. Парамагнитный резонанс. 1944—1969 гг., М.: Наука, 1971.
22. Корст Н. Н.—ТМФ, т. 4, с. 265.
23. Lynden-Bell R.—Mol. Phys., 1971, v. 22, p. 837.
24. Sillescu H.—J. Chem. phys., 1971, v. 54, p. 2110.
25. Sillescu H.—Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1971, Bd. 75, S. 283.

26. Freed J., Bruno G., Polnaszek C.—*J. Phys. Chem.*, 1971, v. 75, p. 3385, 5270.
27. Стрюков В. Б.—*ДАН СССР*, т. 179, с. 641.
28. Стрюков В. Б., Розанцев Э. Г.—*Высокомолекул. соед. Сер. А*, 1968, т. 10, с. 616.
29. McConnell H., Nordio P., Buckman T., Stone T.—*Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, 1965, v. 54, p. 100.
30. Hamilton C., McConnell H.—*In: Structural Chemistry and Molecular Biology/Ed. A. Rich, N. Davidson.—San Francisco: H. Freeman, 1968.*
31. Лихтенштейн Г. И. *Метод спиновых меток в молекулярной биологии.—М.: Наука, 1974.*
32. Кузнецов А. Н. *Метод спинового зонда.—М.: Наука, 1976.*
33. Розанцев Э. Г., *Свободные аминокислотные радикалы.—М.: Химия, 1970.*
34. Альшутлер С. А., Козырев Б. М. *Электронный парамагнитный резонанс.—М.: Наука, 1972.*
35. Корст Н. Н., Кузнецов А. Н., Лазарев А. В., Гордеев Е. П.—*Теор. и эксп. хим.*, 1972, т. 8, с. 63.
36. Griffith O., Cornell P., McConnell H.—*J. Chem. Phys.*, 1965, v. 43, p. 2909.
37. Kubo R., Tomita K.—*J. Phys. Soc. Japan*, 1954, v. 9, p. 888.
38. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М., *Стабильные радикалы.—М.: Химия, 1973.*
39. Libertini L., Griffith O.—*J. Chem. Phys.*, 1970, v. 53, p. 1359.
40. Kivelson D.—*Ibid.*, 1960, v. 33, p. 1094.
41. Bloch F.—*Phys. Rev.*, 1946, v. 70, p. 460.
42. *Electron Spin Relaxation in Liquids/Ed. L. T. Muus, P. W. Atkins.—N. Y.: Plenum Publ., 1972.—Ch. 13.*
43. Гнеденко Б. В. *Курс теории вероятностей.—М.: Физматгиз, 1961.*
44. Kubo R.—*J. Phys. Soc. Japan*, 1954, v. 9, p. 935.
45. Johnson C.—*J. Chem. Phys.*, 1964, v. 41, p. 3277.
46. Johnson C.—*J. Magn. Res.*, 1969, v. 1, p. 98.
47. Бурштейн А. И. *Лекции по курсу «Квантовая кинетика».—Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т, 1968.—4.1.*
48. Favro L.—*Phys. Rev.*, 1960, v. 119, p. 53.
49. Валиев К. А., Иванов Е. Н.—*УФН*, т. 109, с. 31.
50. Гельфанд И. М., Минлос Р. А., Шапиро З. Я. *Представление группы вращений и группы Лоренца.—М.: Физматгиз, 1958.*
51. Валиев К. А., Зарицов М. Л.—*ЖЭТФ*, 1962, т. 42, p. 503.
52. Freed J.—*J. Chem. Phys.*, 1964, v. 41, p. 2077.
53. Кузнецов А. Н.—*Ж. структ. хим.*, 1970, т. 11, с. 535.
54. Бухбиндер И. Л., Кессель А. Р., Хазанович Т. Н.—*ТМФ*, 1975, т. 23, с. 123.
55. Кац М. *Вероятности и смежные вопросы в физике.—М.: Мир, 1965.*
56. Анциферова Л. И., Лазарев А. В., Стрюков В. Б.—*Письма ЖЭТФ*, 1970, т. 12, с. 108.
57. Лазарев А. В., Стрюков В. Б.—*ДАН СССР*, 1971, т. 197, с. 627.
58. Goldman S., Bruno G., Polnaszek C., Freed J.—*J. Chem. Phys.*, 1972, v. 56, p. 718.
59. Antsiferova L., Korst L.—*Chem. Phys. Lett.*, 1972, v. 15, p. 439.
60. Antsiferova L., Korst N., Struykov V., Ivanova A., Nazemets N., Rabin'kina N.—*Mol. Phys.*, 1973, v. 25, p. 909.
61. Иванов Е. Н.—*ЖЭТФ*, 1963, т. 45, p. 1509.
62. Fixman M., Rider K.—*J. Chem. Phys.*, 1969, v. 51, p. 2425.
63. Egelstaff P.—*Ibid.*, 1970, v. 53, p. 2596.
64. Sack R.—*Proc. Phys. Soc.*, 1957, v. 70, p. 402.
65. Bruno G., Freed J.—*J. Phys. Chem.*, 1974, v. 78, p. 935.
66. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Квантовая механика.—М.: Физматгиз, 1963.*
67. Kuznetsov A., Vasserman A., Volkov A., Korst N.—*Chem. Phys. Lett.* 1971, v. 12, p. 103.
68. Goldman S., Bruno G., Freed J.—*J. Phys. Chem.*, 1972, v. 76, p. 1858.
69. McCalley R., Shimshick E., McConnell R.—*Chem. Phys. Lett.*, 1972, v. 13, p. 115.
70. Mason R., Freed J.—*J. Phys. Chem.*, 1974, v. 78, p. 1321.
71. Huang A. Roso-Hsing-hwa, Kivelson D.—*J. Magn. Res.*, 1974, v. 14, p. 202.
72. Стрюков В. Б., Розанцев Э. Г.—*Теор. и эксп. хим.*, 1971, т. 7, с. 249.
73. Попл Д., Шнейдер В., Берстейн Г. *Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения.—М.: ИЛ, 1962.*

73. Kuznetsov A., Radsig V.— Chem. Phys. Lett., 1972, v. 17, p. 377.
74. Лебедев Я. С., Цветков Ю. Д., Жидомиров Г. М. — Ж. структур. хим., 1962, т. 3, с. 21.
75. Mason R., Polnaszek C., Freed J.— J. Phys. Chem., 1974, v. 78, p. 1324.
76. Wee E., Miller W.— Ibid., 1973, v. 77, p. 182.
77. Polnaszek C., Bruno G., Freed J.— J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 3185.
78. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей.—М.: Изд-во АН СССР, 1952.—То же: Собрание научных трудов.—М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959.— Т. III.
79. Kuznetsov A., Ebert B., Lassman G.— Studia biophysica, 1973, v. 40, p. 173.
Kuznetsov A., Ebert B., Lassman G., Suskina W.— Ibid., v. 41, p. 59.
80. Hyde J., Dalton L.— Chem. Phys. Lett., 1972, v. 16, p. 568.
81. Goldman S., Bruno G., Freed J.— J. Chem. Phys. 1972, v. 59, p. 3071.
82. Bruno G., Freed J.— Chem. Phys. Lett., 1974, v. 25, p. 328.
83. Robinson B., Monge J., Dalton L. A., Dalton L. R.— Ibid., v. 28, p. 169.
84. Smigel M., Dalton L. R., Hyde J., Dalton L. A.— Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., 1974, v. 71, p. 1925.
85. Thomas D., McConnell H.— Chem. Phys. Lett., 1974, v. 25, p. 470.
86. Dalton L. R., Coffey D., Dalton L. A., Robinson B., Reith A.— Phys. Rev. Ser. A, 1975, v. 11, p. 488.
87. Hyde J., Thomas D.— Ann. N. Y. Acad. Sci., 1974, v. 222, p. 680.
88. Portis A.— Phys. Rev., 1955, v. 100, p. 1219.
89. Bloembergen N., Purcell E., Pound R.— Ibid., 1948, v. 73, p. 679.
90. Freed J., — J. Phys. Chem., 1974, v. 78, p. 1156.
91. Smigel M., Dalton L. A., Dalton L. R., Kwirum A.— Chem. Phys., 1974, v. 6, p. 183.
92. Hwang J., Mason R., Lion-Pin Hwang, Freed J.— J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 489.
93. Атлас спектров электронного парамагнитного резонанса спиновых меток цвондов/Анциферова Л. И., Вассерман А. М. и др. —М.: Наука, 1977.