Доклады Академии наук СССР
1971. Том 199, № 1

УДК 538.6:541.138

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Ю. ЗИЦЕРМАН

# МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ГЕЙЗЕНБЕРГОВСКОГО ОБМЕНА В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ

*(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 16 XII 1970)*

За последние годы появились эксперименты по обменному взаимодействию в разбавленных растворах парамагнитных частиц со спином $s > {}^1/_2$ [1], что вызвало необходимость распространения теории спинового обмена радикалов [2,3] на высокие спиновые состояния. В работах [1,4] были получены уравнения для спиновых матриц плотности парамагнитных частиц и рассчитаны ширины линий в случае, когда в растворе имеются два сорта частиц: со спином $s_1 = {}^1/_2$ произвольным спином $s_2$. В данной работе на основе уравнений для матриц плотности получены простые макроскопические уравнения для спиновых поляризаций частиц с произвольными спинами, что дает возможность расчета не только ширин линий, но и экспериментов с изменением заселенностей.

Будем считать, как и в [1,4], что в растворе присутствуют два сорта частиц со спинами $s_1$ и $s_2$ и ограничимся учетом зеемановской энергии обоих компонент и обменным взаимодействием столкнувшихся пар, которое предполагается изотропным $J\mathbf{S}\cdot\mathbf{S}$ и носит импульсный характер, т. е. обменный интеграл $J$ отличен от нуля только в течение короткого времени столкновения $\tau_{\text{ст}}$. Тогда для спиновых матриц плотности частиц можно записать уравнения, по форме напоминающие известные уравнения Каплана и Александера [5] для химического обмена

$$\partial\rho_1 / \partial t = i[\rho_1\mathscr{H}_1] + (Sp_2 U\rho_1\rho_2 U^{-1} - \rho_1) / \tau_1 \tag{1}$$

и аналогичное уравнение для $\rho_2$. Здесь $\mathscr{H}_1$ — зеемановский гамильтониан частицы первого сорта, $\tau_1$ — среднее время между столкновениями частиц 1-го сорта с частицами 2-го сорта, $U = \exp(-iJS_1\cdot S_2\tau_{\text{ст}})$ — гейзенберговский оператор эволюции, и $Sp_2$ означает шпур по спиновым состояниям второй частицы. При получении (1) предполагается, что за короткое время столкновения можно пренебречь всеми взаимодействиями, кроме обменного и, что обмен является преобладающим механизмом релаксации.

Перейдем теперь от спиновых матриц плотности к так называемым спин-тензорам $P_{Lm}$, широко применяемым в теории ядерных реакций, угловых корреляций $\gamma$-лучей и т. д [6]

$$P_{Lm}^{(1)} = \sum_{\alpha\alpha'} (-1)^{s_1-\alpha'} \sqrt{2s_1+1}\,(s_1\alpha s_1 - \alpha'/Lm)\,(\rho_1)_{\alpha\alpha'}$$

и аналогично для $P_{Lm}^{(2)}$. Тогда, исходя из (1), можно записать уравнения, связывающие спин-тензоры 1-й и 2-й частиц. Для этого необходимо заменить прямое произведение матриц плотности их суммой, воспользовавшись высокотемпературным приближением, диагонализовать операторы $\exp(\pm iJ\mathbf{S}_1\cdot\mathbf{S}_2\tau_{\text{ст}})$ переходом к представлению суммарного спина столкнувшейся пары и отсуммировать возникшие при этом коэффициенты Клебша — Гордона по прекциям. После этого получим

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} P_{Lm}^{(1)} &= -im\omega_1 P_{Lm}^{(1)} + A_L^{(11)} X_{Lm}^{(1)} + A_L^{(12)} X_{Lm}^{(2)} \\ \frac{d}{dt} P_{Lm}^{(2)} &= -im\omega_2 P_{Lm}^{(2)} + A_L^{(21)} X_{Lm}^{(1)} + A_L^{(22)} X_{Lm}^{(2)}, \end{aligned} \tag{2}$$

где $\omega_{1,2}$ — ларморовские частоты спинов во внешнем поле, $X_{Lm}$ — спин-тензора, соответствующие матрице плотности $\chi = \rho - \rho_0$ (как обычно, в релаксационных членах матрица плотности $\rho$ заменяется на $\chi$-отклонение матрицы плотности от равновесного значения) и коэффициенты $A_L$ выражаются в виде сумм, включающих коэффициенты Рака:

$$A_L^{(11)} = \sum_{ss'} \frac{(2s+1)(2s'+1)}{2s_2+1} (\Omega_{ss'} - 1) W^2 (Ls_1 s' s_2; s_1 s) \frac{1}{\tau_1}; \tag{3}$$

$$A_L^{(12)} = \sum_{ss'} (-1)^{\delta} \frac{(2s+1)(2s'+1)}{\sqrt{(2s_1+1)(2s_2+1)}} (\Omega_{ss'} - 1) W (Ls_1 s' s_2; s_1 s) \times \\ \times W (LS_2 S' S_1; S_2 S) \frac{1}{\tau_1}, \tag{4}$$

где $\delta = 2(s_1 + s_2) - s - s'$. Выражение для $A_L{}^{22}$ получается из (3) простой заменой $s_1 \leftrightarrow s_2$ и $\tau_1 \to \tau_2$. Аналогично можно получить выражение для $A_L^{(21)}$ из (4).

Фактор $\Omega_{ss'}$ в (3) и (4) описывает действие обмена в акте столкновения

$$\Omega_{ss'} = \overline{\exp(-iq_{ss'} J \tau_{\text{ст}})} = \frac{1 - iq_{ss'} J \tau_p}{1 + q_{ss'}^2 J^2 \tau_p^2}, \tag{5}$$

где $q_{ss'} = \frac{1}{2}[s(s+1) - s'(s'+1)]$. Горизонтальная черта в (5) означает усреднение по распределению времен столкновения, которое обычно задается простым экспоненциальным законом:

$$p(\tau_{\text{ст}}) = 1/\tau_p \exp(-\tau_{\text{ст}}/\tau_p),$$

где $\tau_p$ — среднее время столкновения.

Мы видим, что благодаря изотропному характеру обменного гамильтониана исходные уравнения для матриц плотности распались в отсутствие радиочастотного поля на отдельные уравнения для спин-тензоров соответствующего ранга $L$ и проекции $m$. Если учесть переменное поле, то окажутся перепутанными уравнения для спин-тензоров с проекциями $m$ и $m \pm 1$, но по-прежнему будут независимыми спин-тензоры различных рангов. В то же время оказывается, что для анализа экспериментов э.п.р. нам необходимы только спин-тензоры 1-го ранга. Одно из полезных свойств спин-тензоров состоит в том, что среднее значение любого тензорного оператора $T_{km}$, заданного в пространстве спина $i$, совпадает с точностью до множителя со спин-тензором $P_{km}{}^{+} = (-1)^m P_{k,-m}$ ([6])

$$\langle T_{km} \rangle = Sp\rho T_{km} = \frac{\langle i \| T_k \| i \rangle}{\sqrt{(2k+1)(2i+1)}} P_{km}^{+}, \tag{6}$$

где $\langle i \| T_k \| i \rangle$ — приведенный матричный элемент.

Поскольку в задачах магнитного резонанса интерес представляют только средние от операторов $S_{\pm}$ и $S_z$, то из всех уравнений (2) необходимы только уравнения для спин-тензоров 1-го ранга, чем достигается существенное сокращение описания по сравнению с методом матрицы плотности. В свою очередь, спин-тензоры 1-го ранга просто пропорциональны средним поляризациям частиц, так что мы получаем окончательно макроскопические уравнения, вполне аналогичные модифицированным уравнениям Блоха для химического обмена, предложенным Мак-Коннелом и др. ([5])

$$\frac{d}{dt}\langle \mathrm{S}_1\rangle = \gamma_1 \langle \mathrm{S}_1\rangle \times \mathrm{H} - \frac{p_1}{\tau_1}(\langle \mathrm{S}_1\rangle - \langle \mathrm{S}_1\rangle_0) + \frac{p_2}{\tau_2}(\langle \mathrm{S}_2\rangle - \langle \mathrm{S}_2\rangle_0);$$

$$\frac{d}{dt}\langle \mathrm{S}_2\rangle = \gamma_2 \langle \mathrm{S}_2\rangle \times \mathrm{H} - \frac{p_2}{\tau_2}(\langle \mathrm{S}_2\rangle - \langle \mathrm{S}_2\rangle_0) + \frac{p_1}{\tau_1}(\langle \mathrm{S}_1\rangle - \langle \mathrm{S}_1\rangle_0), \qquad (7)$$

где $\langle \mathrm{S}_{1,2}\rangle$ — суммарная поляризация первого (второго) компонентов, $\langle \mathrm{S}_{1,2}\rangle_0$ — суммарная поляризация в равновесии, $\mathrm{H}$ — вектор внешнего магнитного поля и $p_1 = -\tau_1 A_1^{(11)}$, $p_2 = -\tau_2 A_1^{(22)}$. Так же как и ранее, в (7) опущены все релаксационные члены, кроме обменных.

Физический смысл факторов $p_1/\tau_1$ и $p_2/\tau_2$ очевиден: $p_1/\tau_1$ дает вероятность перехода поляризации с первого компонента на второй в единицу времени, $p_2/\tau_2$ — вероятность перехода со второго компонента на первый. Естественно, что эти вероятности пропорциональны частотам столкновений. Учет спиновой кинематики дал возможность определить вероятности обмена в самом акте столкновения $p_1$ и $p_2$, которые существенно зависят от величин спинов $s_1$ и $s_2$, а также от эффективности обмена — фактора $J\tau_p$. Поскольку для коэффициентов Рака при $L = 1$ имеются относительно простые формулы, можно получить явные выражения для вероятностей обмена $p_{1,2}$

$$p_{1,2} = \sum_s \lambda_{1,2}^s \frac{s^2 J^2 \tau_p^2}{1 + s^2 J^2 \tau_p^2}, \qquad (8)$$

где

$$\lambda_{1,2}^s = \frac{1}{s_{1,2}(s_{1,2}+1)} \frac{[(s_1+s_2+1)^2 - s^2][s^2 - (s_1 - s_2)^2]}{2(2s_1+1)(2s_2+1)s} \qquad (9)$$

и суммирование по $s$-полному спину столкнувшейся пары распространяется на значения от $|s_1 - s_2| + 1$ до $s_1 + s_2$. Величина $Js$ соответствует обменному расщеплению термов с полным спином $s$ и $s - 1$. Энергетический уровень столкнувшейся пары расщепляется из-за обмена на $2s_2 + 1$ подуровней, если $s_2 < s_1$, и на $2s_1 + 1$ подуровней, если $s_1 < s_2$. Число интервалов тонкой структуры равно, таким образом, $\min[2s_1, 2s_2]$ и каждый из интервалов дает свой парциальный вклад в вероятности обмена.

Если один из спинов (например, $s_1$) равен $^1/_2$, то из всей суммы по $s$ в (8) остается только один член. Тогда

$$p_1 = {}^2/_3 \frac{s_2(s_2+1)}{(s_2+{}^1/_2)^2} \frac{(s_2+{}^1/_2)^2 J^2\tau_p^2}{1 + (s_2+{}^1/_2)^2 J^2\tau_p^2},$$

$$p_2 = {}^1/_2 \frac{1}{(s_2+{}^1/_2)^2} \frac{(s_2+{}^1/_2)^2 J^2\tau_p^2}{1 + (s_2+{}^1/_2)^2 J^2\tau_p^2},$$

что совпадает с результатами работы ([1]).

В общем случае для расчета ширины и формы ненасыщенной линии приходится решать систему уравнений для поперечных компонент поляризации $\langle S_{1\pm}\rangle$ и $\langle S_{2\pm}\rangle$. Однако в большинстве экспериментов по спиновому обмену ([1]) разность ларморовских частот много больше частоты обмена, так что для ширин линии мы имеем

$$\Gamma_{1,2} = p_{1,2}/\tau_{1,2}. \qquad (10)$$

Из (9) и (10) нетрудно получить отношение ширин линий 1-го и 2-го компонентов

$$\frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} = \frac{s_2(s_2+1)}{s_1(s_1+1)} \frac{c_2}{c_1}, \qquad (11)$$

где $c_{1,2}$ — концентрации 1-го, 2-го компонентов. Уравнения (7) позволяют также рассмотреть различные задачи, связанные с изменением заселенностей (эксперименты по спиновому эху, двойной резонанс и т. д.), перенеся без изменений соответствующие результаты, полученные ранее для химического обмена ([7], [8]).

В заключение автор пользуется приятной возможностью поблагодарить И. В. Александрова и Т. Н. Хазановича за внимание к работе и полезные советы, а К. И. Замараева и А. Т. Никитаева за интересные обсуждения.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
14 XII 1970

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] К. М. Салихов и др., Теоретич. и эксп. хим. (в печати). [2] I. H. Freed, J. Phys. Chem., 71, 38 (1967). [3] M. P. Eastman et al., J. Chem. Phys., 51, 2630 (1969). [4] V. Yu. Zitserman, Mol. Phys., 21, № 1 (1971). [5] O. S. Johnson, Adv. in Magnetic Resonance, 1, 1965. [6] А. М. Балдин и др., Кинематика ядерных реакций, 1968. [7] D. E. Woessner, J. Chem. Phys., 35, 41 (1961). [8] R. A. Hoffman, S. Forsen, J. Chem. Phys., 45, 2049 (1966).