

ПРОЯВЛЕНИЕ НЕОДНОРОДНОГО УШИРЕНИЯ В СПИНОВОЙ ДИНАМИКЕ СПИН-КОРРЕЛИРОВАННЫХ РАДИКАЛЬНЫХ ПАР

© 2005 г. В. А. Багрянский

Представлено академиком Ю.Н. Молиным 12.01.2005 г.

Поступило 26.01.2005 г.

Метод время разрешенного магнитного эффекта (ВМЭ) в рекомбинационной флуоресценции является одним из эффективных инструментов детектирования короткоживущих ион-радикалов в жидких растворах [1–3]. В таких экспериментах короткий импульс ионизирующего излучения рождает в облучаемом растворе синглетно-коррелированные ион-радикальные пары, которые переходят в триплетное состояние под влиянием внешнего магнитного поля, сверхтонких взаимодействий (СТВ) и парамагнитной релаксации. При этом изменение заселенности синглетного состояния пары легко отслеживается по интенсивности флуоресценции возбужденных молекул, образующихся при рекомбинации синглетных пар.

В ряде работ показано (см. обзоры [2, 3]), что метод ВМЭ дает информацию о значениях констант СТВ ион-радикалов, их g -факторов, времен парамагнитной релаксации и в некоторых случаях позволяет измерять кинетику их химических превращений. Важно отметить, что для изучения этим методом доступны ион-радикалы со временами жизни вплоть до единиц наносекунд, т.е. недоступные в силу короткого времени жизни для метода ЭПР и даже оптически детектируемого ЭПР.

В эксперименте информацию о спиновой динамике получают анализом кривых ВМЭ, представляющих собой отношение интенсивностей рекомбинационной флуоресценции в магнитном поле $\frac{I_H(t)}{I_0(t)}$ [4–6] и при его отсутствии. Это делается для того, чтобы исключить резко спадающий со временем и известный с недостаточной точностью множитель в зависимости $I(t)$, равный скорости рекомбинации радикальных пар. С учетом того, что в треках не все рекомбинирующие пары

образуются в коррелированном спиновом состоянии, это отношение равно

$$\frac{I_B(t)}{I_0(t)} = \frac{\theta \rho_{SS}^B(t) + \frac{1}{4}(1 - \theta)}{\theta \rho_{SS}^0(t) + \frac{1}{4}(1 - \theta)}, \quad (1)$$

где θ – доля спин-коррелированных пар, $\rho_{SS}^0(t)$ и $\rho_{SS}^B(t)$ – вероятности обнаружения пары в синглетном состоянии при условии, что в начальный момент она синглетна, рассчитанные для нулевого и отличного от нуля магнитного поля соответственно. При этом извлечение спектральных параметров ион-радикалов в методе ВМЭ производится путем симулирования экспериментальной кривой соотношением (1), в котором синглетные заселенности получают из решения задачи об эволюции спинового состояния ион-радикальной пары в постоянном внешнем магнитном поле и при его отсутствии.

Для ион-радикалов в растворах существенно только изотропное СТВ и, как полагают, взаимодействием между спинами электронов ион-радикалов можно пренебречь. Точное аналитическое решение этой задачи в магнитном поле произвольной напряженности известно лишь для СТВ в каждом радикале только с группой эквивалентных ядер [7–9]. Это сильно ограничивает применение метода ВМЭ и вынуждает искать приближенные подходы. Так, для поля, напряженность которого много больше СТВ, существует решение в сильнополюсном приближении для произвольного вида СТВ [7,8]. Что касается спиновой эволюции в нулевом поле, то для нее существует точное решение для случая не более двух групп эквивалентных ядер в каждом из радикалов [10] и решение в квазиклассическом приближении [11] для неразрешенного спектра ЭПР, т.е. в пределе большого числа ядер с малыми константами СТВ.

В настоящей работе решена задача о спиновой эволюции синглетно-коррелированной пары не-

взаимодействующих радикалов в нулевом магнитном поле при наличии изотропного СТВ следующего типа: одно ядро, или группа эквивалентных ядер имеет большую константу СТВ, а множество остальных ядер – относительно малые константы СТВ. Заметим, что ядра с малыми константами СТВ не магнитно эквивалентны. В ЭПР-спектрокопии рассматриваемый случай называют неоднородным уширением линий.

Учтем это неоднородное уширение в рамках квазиклассического приближения [11] как слабое магнитное поле, создаваемое ядрами на электро-не с нормальным изотропным распределением значений его проекций. Если спины \mathbf{a} и \mathbf{b} радикалов пары не взаимодействуют, то вероятность обнаружения пары в синглетном состоянии при условии, что в начальный момент она синглетна, выражается через произведение спиновых корреляционных тензоров ${}_a\mathbf{T}$ и ${}_b\mathbf{T}$ [11]:

$$\rho_{SS}(t) = \frac{1}{4} + {}_a\mathbf{T} : {}_b\mathbf{T} = \frac{1}{4} + \sum_{m,n=x,y,z} ({}_aT_{mn})({}_bT_{mn}). \quad (2)$$

Компоненты тензора связаны с операторами проекции спинов в представлении Шредингера a_i , b_i и представлении Гайзенберга $a_i(t)$, $b_i(t)$ ($i = x, y, z$) уравнением

$${}_aT_{mn} = Sp \langle a_m a_m(t) \rangle, \quad (3)$$

где Sp означает след по переменным электронного спина, а угловые скобки – усреднение по проекциям магнитных ядер.

Пусть в радикале \mathbf{a} есть магнитное ядро со спином I с большой константой СТВ и множество других ядер, малое СТВ с которыми можно учесть как поле. Это означает, что в уравнении (3) усреднение по проекциям ядер можно выполнить так: известное решение для компонент корреляционного тензора в магнитном поле ω и СТВ с одним ядром усреднить по направлению и величине этого внутреннего поля. Расчет упрощается тем, что в нулевом внешнем поле корреляционные тензоры диагональны и их главные значения равны ${}_a, {}_b T_{xx} = {}_a, {}_b T_{yy} = {}_a, {}_b T_{zz}$ [11]. Тогда из (2) следует, что

$$\rho_{SS}(t) = \frac{1}{4} + 3({}_aT_{zz})({}_bT_{zz}). \quad (4)$$

Искомую величину ${}_aT_{zz}$ представим как

$${}_aT_{zz} = \frac{1}{3}({}_aT_{xx} + {}_aT_{yy} + {}_aT_{zz}) = \frac{1}{3\sigma^3} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \times \int_0^{\infty} [{}_aT_{xx}(\omega) + {}_aT_{yy}(\omega) + {}_aT_{zz}(\omega)] e^{-\frac{\omega^2}{2\sigma^2}} \omega^2 d\omega, \quad (5)$$

где величины ${}_aT_{ii}(\omega)$ представляют собой компоненты корреляционного тензора, рассчитанные во внутреннем поле ω . След этого тензора не зависит от направления этого поля, поэтому задача ограничивается лишь усреднением (5) по распределению величин поля ω . В этом распределении

$$\sigma^2 = \frac{1}{3} \sum_k \alpha_k^2 I_k(I_k + 1) \quad (6)$$

есть второй момент неоднородно уширенной линии, где α_k – константа СТВ с одним из ядерных спинов I_k , ответственных за это уширение.

Нужное выражение для следа корреляционного тензора можно найти в работе [9]:

$${}_aT_{xx}(\omega) + {}_aT_{yy}(\omega) + {}_aT_{zz}(\omega) = \frac{1}{2}g(t) + \text{Re}h(t), \quad (7)$$

где

$$g(t) = 1 - \frac{\alpha^2}{2I+1} \times \sum_{m=-I}^I \frac{I(I+1) - m(m+1)}{(2R_m)^2} [1 - \cos(2R_m t)],$$

$$h(t) = \frac{1}{4(2I+1)} \times \sum_{m=-I}^I [(1+D_m)e^{iR_m t} + (1-D_m)e^{-iR_m t}] \times [(1+D_{m-1})e^{iR_{m-1} t} + (1-D_{m-1})e^{-iR_{m-1} t}],$$

$$2R_m = \sqrt{\omega^2 + \alpha\omega(2m+1) + \alpha^2 \left(I + \frac{1}{2}\right)^2},$$

$$D_m = \frac{\omega + \alpha \left(m + \frac{1}{2}\right)}{2R_m}, \quad \alpha - \text{константа СТВ с ядром } I.$$

Оставляя в разложении входящих в уравнение (7) функций $g(t)$ и $h(t)$ члены первого порядка малости по $\frac{\omega}{\alpha}$, что подразумевает $\sigma \ll \alpha$, и выполняя усреднение (5), получаем результат для ${}_aT_{zz}$, который для практического использования удобно представить отдельно для целого и полуцелого значений ядерного спина I .

Для $I = 0, 1, 2, \dots$

$${}_aT_{zz} = \frac{(2I+1)^2 + 2}{18(2I+1)^2} \left(1 + 2C\left(\frac{\sigma t}{2I+1}\right)\right) +$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{4 \cos\left(\left(I + \frac{1}{2}\right)\alpha t\right)}{3(2I + 1)^2} \left\{ -\frac{I(I + 1)}{2} + \right. \\
 & + \sum_{m=0}^I \left[(I(I + 1) + m^2) C\left(\frac{2m\sigma t}{2I + 1}\right) + \right. \\
 & \left. \left. + (I(I + 1) - m(m + 1)) C\left(\frac{(2m + 1)\sigma t}{2I + 1}\right) \right] \right\}.
 \end{aligned} \tag{8}$$

Для $I = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$

$$\begin{aligned}
 {}_a T_{zz} & = \frac{(2I + 1)^2 + 2}{18(2I + 1)^2} \left(1 + 2C\left(\frac{\sigma t}{2I + 1}\right) \right) + \\
 & + \frac{4 \cos\left(\left(I + \frac{1}{2}\right)\alpha t\right)}{3(2I + 1)^3} \left\{ \left(I + \frac{1}{2}\right)^2 + \right. \\
 & + \sum_{m=1}^{I + \frac{1}{2}} \left[\left[\left(I + \frac{1}{2}\right)^2 + m(m - 1) \right] C\left(\frac{(2m - 1)\sigma t}{2I + 1}\right) + \right. \\
 & \left. \left. + \left[\left(I + \frac{1}{2}\right)^2 - m^2 \right] C\left(\frac{2m\sigma t}{2I + 1}\right) \right] \right\},
 \end{aligned} \tag{9}$$

где $C(x) = (1 - x^2)e^{-\frac{x^2}{2}}$.

Результат (8), (9) можно обобщить и на случай группы магнитно-эквивалентных ядер, изотропное взаимодействие с которыми описывается единственной константой СТВ, равной α . При этом суммарный ядерный спин сохраняется, что позволяет трактовать уравнения (8), (9) как результат, полученный для подансамбля со значением суммарного ядерного спина I . Окончательный результат при этом можно получить, усреднив эти выражения по распределению значений суммарного спина I . Например, для n эквивалентных протонов это распределение имеет вид [6]

$$P_1 = \frac{(2I + 1)^2 n!}{2^n \left(\frac{n}{2} - I\right)! \left(\frac{n}{2} + I + 1\right)!} \tag{10}$$

На рис. 1 представлены кривые ВМЭ для случая $n = 6$ эквивалентных протонов с разным соотношением параметра неоднородного уширения σ и константы СТВ α . В расчет заложили отсутст-

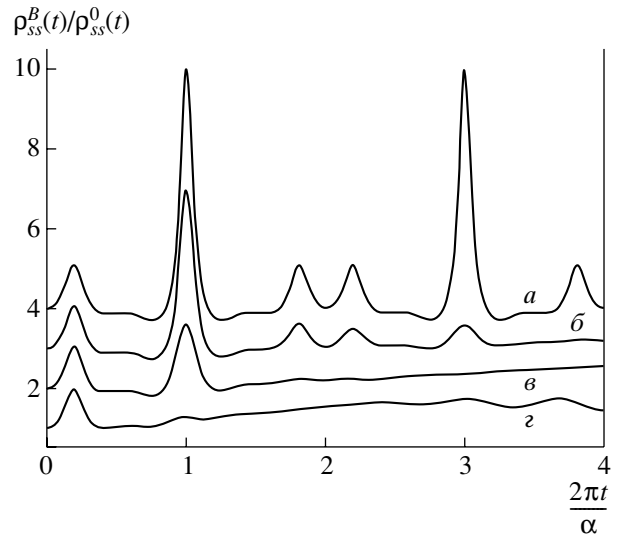


Рис. 1. ВМЭ, рассчитанный для $n = 6$ эквивалентных протонов с константой СТВ α и неоднородным уширением σ в одном из радикалов пары. Здесь и на рис. 2 СТВ в другом радикале и парамагнитная релаксация отсутствуют, доля спин-коррелированных пар $\theta = 1$. Для кривой a $\sigma = 0$, для b $-\sigma = 0.1\alpha$, v $-\alpha = 0.2\alpha$, z $-\sigma = 0.4\alpha$.

вие СТВ во втором радикале (${}_b T_{zz} = \frac{1}{2}$), а синглетную заселенность в сильном магнитном поле рассчитали по формуле [8, 11]

$$\rho_{ss}^B(t) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} e^{-\frac{\sigma^2 t^2}{2}} \left(\cos \frac{\alpha t}{2} \right)^2. \tag{11}$$

Кривая a на рис. 1, соответствующая нулевой неоднородной ширине, представляет собой периодическую последовательность пиков, положение первого из которых определяется вторым моментом спектра ЭПР радикала, а второго – константой СТВ эквивалентных ядер [6]. Кривые b , v и z рассчитаны для значений параметра $\sigma = 0.1\alpha$, 0.2α и 0.4α соответственно. Видно, что наличие неоднородного уширения приводит к затуханию пиков, тем более быстрому, чем выше значение σ . Как и в импульсном ЭПР, это затухание, очевидно, связано с расфазировкой движения волнового пакета за счет дисперсии значений магнитного поля, создаваемого СТВ. К подобному же затуханию приводит и фазовая релаксация [2–3]. Как показал анализ, кривые ВМЭ при наличии неоднородного уширения несколько отличаются по форме от таковых в присутствии фазовой релаксации. Однако с учетом экспериментальной ошибки эти две причины затухания пиков не всегда можно различить. Поэтому игнорирование неоднородной ширины при моделировании экспе-

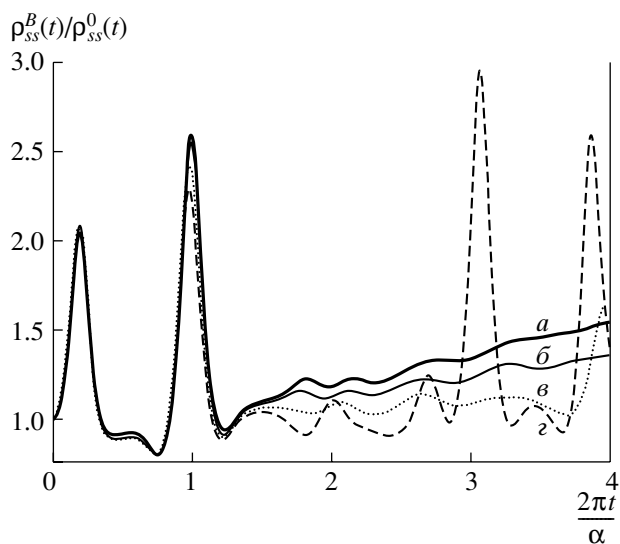


Рис. 2. ВМЭ, рассчитанный для СТВ в одном из радикалов пары. Во всех случаях присутствуют $n = 6$ эквивалентных протонов с константой α . Кривая *a* рассчитана с учетом неоднородного уширения $\sigma = 0.2\alpha$, остальные – с учетом еще одной группы из n_2 эквивалентных протонов с константой α_2 : для *б* – $n_2 = 16$, $\alpha_2 = 0.1\alpha$; для *в* – $n_2 = 4$, $\alpha_2 = 0.2\alpha$; *г* – $n_2 = 2$, $\alpha_2 = 0.283\alpha$

римента может приводить к завышенным значениям скорости фазовой релаксации.

Напомним, что в расчет спиновой динамики заложено ограничение $\frac{\sigma}{\alpha} \ll 1$, что означает увеличение неточности представленного расчета при приближении этого отношения к единице. Для оценки границ применимости квазиклассического подхода при учете неоднородного уширения приведем сравнение результатов этого расчета и точного расчета в модели двух групп эквивалентных ядер [10]. На рис. 2 кривая *a* изображает ВМЭ для $n = 6$ эквивалентных протонов с константой СТВ, равной α , и параметром неоднородного уширения $\sigma = 0.2\alpha$, (то же, что и кривая *в* на рис. 1). Для сравнения приведен расчет с двумя группами эквивалентных протонов. В первой группе число протонов $n_1 = n = 6$ и константа СТВ $\alpha_1 = \alpha$ те же, что и в предыдущем расчете, а число протонов второй группы n_2 для кривых *б*, *в* и *г* положили равными 16, 4 и 2 соответственно. При этом константу СТВ с этими протонами вычисляли по формуле $\alpha_2 = \frac{2\sigma}{\sqrt{n_2}} = \frac{0.4\alpha}{\sqrt{n_2}}$, обеспечивающей одно и то же значение второго момента неоднородного уширения для каждой из кривых рис. 2. При сравнении кривой *a* с остальными видно, что во всех случаях отклонение приближенного расчета от точного нарастает со временем. Причем эти отклонения тем быстрее достигают больших значений, чем мень-

ше число ядер во второй группе. Это связано с заложенным в приближенный расчет допущением неизменности проекций этих ядер. В действительности же спиновое состояние ядер второй группы изменяется со временем, что и приводит к постепенному расхождению кривых. Частота переверотов этих ядер определяется константой СТВ α_2 , которая в нашем расчете увеличивается с уменьшением числа протонов n_2 . Именно поэтому для малых значений n_2 точный расчет быстрее отклоняется от квазиклассического. Тем не менее, из рис. 2 видно, что при $\sigma = 0.2\alpha$ участок кривой, захватывающий первые два пика, с точностью около 10% воспроизводится квазиклассическим расчетом даже для двух протонов в “группе уширения”. Это утверждение уже несправедливо при значении параметра σ порядка 0.4α , что мы проверили нами отдельным расчетом.

Таким образом, полученные в настоящей работе формулы позволят извлекать информацию о спектрах ЭПР ион-радикалов из кривых ВМЭ при изотропном СТВ в этих радикалах следующего типа: относительно большая константа СТВ с группой магнитно-эквивалентных ядер и малое СТВ с остальными, не обязательно эквивалентными, ядрами. Этот случай соответствует неоднородноуширенным линиям спектра ЭПР радикалов и часто встречается на практике. Поэтому полученное решение существенно расширяет класс ион-радикалов, доступных для изучения методом ВМЭ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 04–03–32161) и программы “Ведущие научные школы” (грант № НШ–84.2003.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brocklehurst B. // Radiat. Phys. Chem. 1997. V. 50. P. 213–225.
2. Molin Yu.N. // Bull. Korean Chem. Soc. 1999. V. 20. P. 7–15.
3. Molin Yu.N. // Mendeleev Commun. 2004. P. 85–88.
4. Bagryansky V.A., Borovkov V.I., Molin Yu.N. et al. // Mendeleev Commun. 1997. V. 4. P. 132–133.
5. Bagryansky V.A., Borovkov V.I., Molin Yu.N. et al. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 295. P. 230–236.
6. Bagryansky V.A., Usov O.M., Borovkov V.I. et al. // Chem. Phys. 2000. V. 255. P. 237–245.
7. Salikhov K.M., Molin Yu.N., Sagdeev R.Z., Buchachenko A.L. // Spin Polarization and Magnetic Effects in Chemical Reactions. Amsterdam: Elsevier, 1984. 419 p.
8. Brocklehurst B. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. V. 93. P. 1079–1087.
9. Stass D.V., Lukzen N.N., Tadjikov B.M. // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 243. P. 533–539.
10. Bagryansky V.A., Ivanov K.L., Lukzen N.N. et al. // J. Chem. Phys. 2004. In press.
11. Schulten K., Wolynes P.G. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 3292–3297.