

ВЛИЯНИЕ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ДИФФУЗИИ НА ФОРМУ ЛИНИИ ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Л.Н.Анциферова, А.В.Лазарев, В.Б.Стрюков

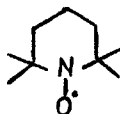
Спектр ЭПР парамагнитных частиц в разбавленном состоянии в вязких средах определяется степенью усреднения вращательными движениями частиц (время корреляции τ_c) анизотропии электронных взаимодействий – зеемановского (тензор g_{ik}) и сверхтонкого (тензор f_{ik}) [1]. Обычно анизотропию взаимодействий характеризуют параметром

$$\sigma = \max \left\{ H_0 \left| \beta \left(g_{zz} - \frac{g_{xx} + g_{yy}}{2} \right) \right|, \left| f_{zz} - \frac{f_{xx} + f_{yy}}{2} \right| \right\},$$

где β – магнетон Бора, H_0 – постоянное магнитное поле, а g_{ii} , f_{ii} – главные значения тензоров.

Несмотря на значительный интерес (например, для изучения высокомолекулярных соединений [2]) отсутствует точная теория ЭПР и крайне ограничен эксперимент вне области применимости теории возмущений $\sigma\tau_c < 1$ (быстрые вращения). При расчете формы линии в области медленных вращений $\sigma\tau_c \geq 1$ необходимо задаться конкретной моделью случайного процесса [3, 4]. Нами показано, что форма линии ЭПР в вязкой среде хорошо описывается теорией, рассматривающей вращательные движения как случайные изменения ориентации молекулы на конечный угол.

В качестве парамагнитной частицы был выбран иминоксильный радикал [5, 6]



Неспаренный электрон в таких радикалах локализован в основном на ядре азота. Для упрощения расчетов нами использовался радикал с редким изотопом N^{15} (спин ядра $I = 1/2$).

Спин-гамильтониан электронного взаимодействия в лабораторной системе координат, ось z' которой совпадает с направлением поля H_0 , может быть записан в этом случае в виде [1]

$$\mathcal{H} = \beta g_{z'k'} S_{k'} H_0 + \hbar f_{i'k'} S_{i'} I_{k'},$$

где S и I — операторы спина электрона и ядра, ($i', k' = x', y', z'$).

Вращательная диффузия частиц описывалась стационарным чисто-разрывным случайным процессом Колмогорова — Феллера [7] при дополнительном предположении о равновероятности изменения ориентации на любой угол. Для магнитного момента системы $M(r, \Omega_0)$, усредненного по случайным "траекториям" с фиксированной начальной ориентацией Ω_0 (Ω — совокупность углов Эйлера), методом, развитым в работе [8], было получено уравнение:

$$\frac{\partial M(r, \Omega_0)}{\partial r} + \frac{1}{r_0} \left[M(r, \Omega_0) - \int M(r, \Omega_0) \frac{d\Omega_0}{8\pi^2} \right] + \frac{i}{\hbar} [M(r, \Omega_0), \mathcal{H}] = 0, \quad (1)$$

где r_0 — время между скачкообразными изменениями ориентаций, $\int M(r, \Omega_0) \frac{d\Omega_0}{8\pi^2}$

— полностью усредненное по случайному процессу значение оператора магнитного момента в представлении Гайзенберга, а $[M(r, \Omega_0), \mathcal{H}]$ — коммутатор.

Функция релаксации [9] определяется выражением

$$G_{x'x'} = S \rho \int M_{x'}(r, \Omega_0) M_{x'} d\Omega_0$$

где $M_{x'} = \frac{\beta}{\hbar} S_{x'}$ — оператор магнитного момента в представлении Гейзенберга, $S_{x'}$ — оператор магнитного момента в представлении Гейзенберга, S_{ρ} — означает суммирование по спиновым переменным. Форма линии

поглощения находится как Фурье-преобразование функции релаксации.

Для конкретных расчетов использовались значения параметров $g_{xx} = 2,0080$, $g_{yy} = 2,0061$, $g_{zz} = 2,0027$, $f_{zz} = 8,0 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}$, $f_{xx} = f_{yy} = 1,4 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}$, $H_0 = 3,300 \text{ э}$, что определяет величину $\sigma = 7 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}$ и частоту наблюдения $\omega_0 = 5,8 \cdot 10^{10} \text{ сек}^{-1}$.

Точное решение уравнения (1) было найдено для $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{сех}$ ($\mathcal{H}_{сех}$ — часть гамильтониана, коммутирующая с S_z). Это приближение справедливо, когда $(\omega_0 \tau_0)^2 \gg 1$, ($\tau_0 \geq 5 \cdot 10^{-11}$ сек). Теоретические спектры ЭПР были построены во всем представляющем практический интерес интервале 10^{-10} сек $\leq \tau_0 \leq 10^{-7}$ сек, ($0,07 \leq \sigma \tau_0 \leq 70$). Примеры производных линий поглощения в области медленных вращений приведены на рис. 1.

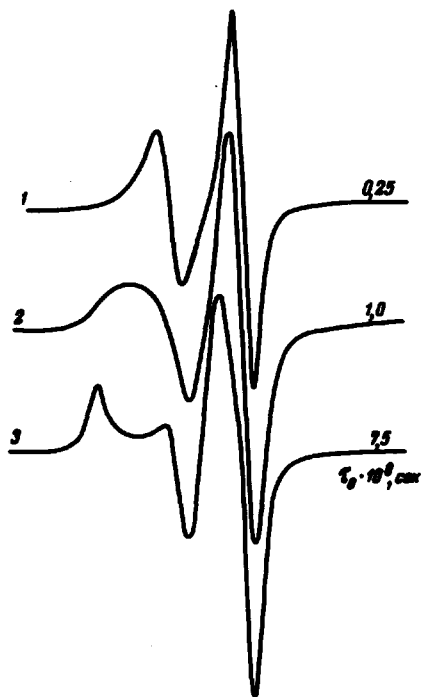


Рис. 1. Теоретические спектры ЭПР радикала при разных значениях τ_0 . Величины $\sigma \tau_0$ на графиках: 1 — 1,7; 2 — 7; 3 — 52.

Экспериментально изучались магнитно-разбавленные растворы радикала в смесях глицерина и воды, вязкость которых измерялась независимо. Примеры производной формы линии ЭПР ($\lambda = 3$ см) радикала при разных температурах показаны на рис. 2.

Для маркировки экспериментальных спектров мы применили обычно используемую в теории магнитной релаксации [10] формулу Стокса — Эйнштейна, полученную в рамках гидродинамических представлений

$$r_c = \frac{4 \pi a^3}{3kT} \eta, \quad (2)$$

где η — вязкость среды, а a — эффективный радиус радикала. В области быстрых вращений ($\tau_c < 10^{-9}$ сек) r_c — определялось независимо по ширине резонансных линий [11]. Это позволило вычислить гидродинамический радиус радикала ($a = 1,6 \pm 0,1$ А). Значения r_c , соответствующие экспериментальным спектрам в области медленных вращений (рис. 2) вычислялись с помощью формулы (2) по известному радиусу и вязкости.

Теоретические и экспериментальные спектры практически совпадают, что позволяет сделать вывод об эффективности описания вращательной диффузии сравнительно простой моделью чисто-разрывного случайного процесса. Однако совпадение временных параметров τ_0 и τ_c в пределах ошибки опыта $\sim 15\%$ для одинаковых спектров ставит вопрос о возможной эквивалентности моделей скачкообразной и непрерывной диффузии для описания явлений парамагнитного резонанса.

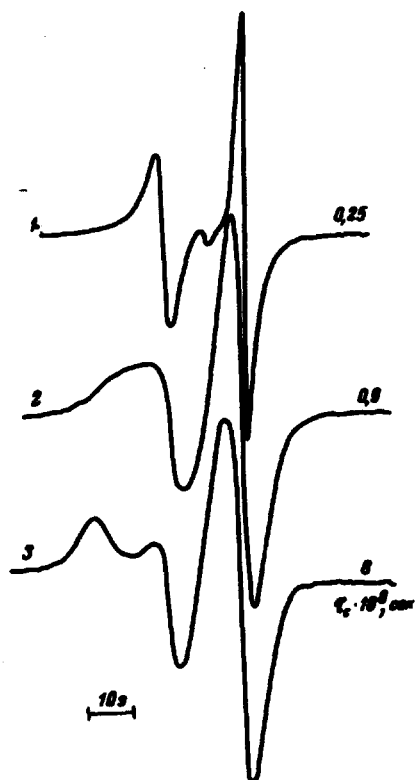


Рис. 2. Экспериментальные спектры радикала в растворе глицерина и 1,72% H_2O . На спектре 1 видна линия изотопа N^{14} (содержание в образце $\sim 10\%$). Значения температуры ($T^\circ\text{K}$) и вязкости η (в пуазлах): 1 — 291; 7; 0, 2 — 278; 23,5; 3 — 262,5; 200. Значения $\sigma\tau_c$ 1,7; 6,2 и 56 соответственно.

В заключение авторы благодарят Э.Г.Розанцева за синтез и любезное предоставление радикала с N^{15} , Н.Н.Корста и Э.И.Рашбу за полезные обсуждения и И.Ф.Иголева за внимание.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
15 июня 1970 г.

Литература

- [1] Дж. Пейк. Парамагнитный резонанс Изд. Мир, М., 1965.
- [2] В.Б.Стрюков, Э.Г.Розанцев, Высокомолекулярные соединения, 10 А, 616, 1968.
- [3] Н.Н.Корст, Т.Н.Хазанович. ЖЭТФ, 45, 1523, 1963.
- [4] N.N.Korst, A.V.Lazarev, Molecular Phys., 17, 481, 1969.
- [5] В.Б.Стрюков. ДАН СССР, 179, 641, 1968.
- [6] Ю.С.Каримов. Письма в ЖЭТФ, 8, 239, 1968.

- [7] Б.В.Гнеденко. Курс теории вероятностей. Физматгиз, М., 1961.
- [8] N.N.Korst, A.V.Lazarev. *Physica*, 42, 31, 1969.
- [9] R.Kubo, K.Tomita. *J. Phys. Soc. Japan*, 9, 888, 1954.
- [10] N.Blombergen, E.M.Purcell, R.V.Pound. *Phys. Rev.*, 73, 697, 1948.
- [11] D.Kivelson. *J.Chem. Phys.*, 33, 1094, 1960.
-