

РАСЧЕТЫ КОНСТАНТ СКОРОСТИ СПИНОВОГО ОБМЕНА В НЕВЯЗКИХ ЖИДКОСТЯХ МЕЖДУ ПАРАМАГНИТНЫМИ ЧАСТИЦАМИ С ПРОИЗВОЛЬНЫМИ СПИНАМИ ДЛЯ ДИФФУЗИОННОГО ТИПА ДВИЖЕНИЯ ЧАСТИЦ

А. Е. Мамбетов К. М. Салихов*

*Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского
Казанского научного центра Российской академии наук
420029, Казань, Россия*

Поступила в редакцию 16 июня 2005 г.

В работе рассчитана константа скорости спинового обмена между двумя парамагнитными частицами с произвольными спинами в рамках модели диффузионного прохождения области обменного взаимодействия, экспоненциально зависящего от расстояния между частицами.

PACS: 76.30.-v, 33.35.+r

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование бимолекулярного процесса изменения спинового состояния парамагнитных частиц, обусловленного обменным взаимодействием, важно с разных точек зрения. Спиновый обмен — один из модельных элементарных процессов, его изучение может оказаться полезным для анализа других бимолекулярных процессов: переноса энергии, переноса электрона, рекомбинации электрон-дырочных пар, рекомбинации радикальных пар и др. Действительно, по данным о скорости спинового обмена можно определить частоту двойных столкновений, кинематику взаимного движения сталкивающихся партнеров, степень перекрытия орбиталей неспаренных электронов при встрече двух парамагнитных частиц [1]. Однако изучение бимолекулярного спинового обмена представляет и самостоятельный интерес. Известно немало процессов, непосредственно связанных со спиновым обменом. Например, тушение атомов позитрония парамагнитными добавками. Атом позитрония может иметь суммарный спин, равный единице (орто-позитроний, долгоживущее состояние, $\tau \propto 10^{-7}$ с) или нулю (пара-позитроний, короткоживущее состояние, $\tau \propto 10^{-10}$ с) [2]. Спиновый обмен между атомом позитрония и парамагнит-

ной частицей может перевести атом позитрония из долгоживущего состояния в короткоживущее, вызывая тем самым тушение позитрония [2, 3]. Аналогичным образом спиновый обмен между радикальными парами и парамагнитными частицами может приводить к спиновому катализу (см., например, [4]). Спиновый обмен примечательным образом проявляется в форме спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), вызывая обменное уширение линий спектра и обменное сужение спектра [1]. Для повышения чувствительности метода (ЭПР) применяются различные способы создания неравновесной поляризации электронных спинов. Один из таких способов основан на том, что в электронно-возбужденных молекулах безызлучательный интеркомбинационный переход из синглетного состояния в триплетное является спин-селективным, в результате чего подуровни триплета заселяются с различной вероятностью. В дальнейшем, благодаря спиновому обмену, поляризация триплета может быть передана другим парамагнитным частицам, например, стабильным свободным радикалам (см., например, [5]).

Большое внимание в литературе было уделено расчету константы скорости спинового обмена между парамагнитными частицами со спином $1/2$, например, между свободными радикалами [1]. Рас-

*E-mail: mambetov@kfti.knc.ru

смотрены две модели столкновения. В большинстве случаев рассматривается так называемая модель внезапных столкновений. В ней принимается, что обменное взаимодействие между парамагнитными частицами со значением обменного интеграла J включается внезапно в момент контакта, при предельном сближении частиц, и так же внезапно выключается через время столкновения τ_c , когда частицы перестают быть в контакте. В отличие от этой модели альтернативная модель учитывает повторные контакты сталкивающихся частиц в конденсированных средах, спиновую динамику частиц в промежутках между повторными контактами, протяженный характер обменного взаимодействия. Взаимная диффузия партнеров по столкновению случайным образом модулирует обменное взаимодействие. Предполагая, что обменный интеграл экспоненциально убывает с ростом расстояния между частицами и что взаимная диффузия описывается моделью так называемой непрерывной диффузии, константа скорости спинового обмена была рассчитана ранее для парамагнитных частиц со спином $1/2$ [6]. Для парамагнитных частиц со спином $S > 1/2$ аналогичных расчетов константы скорости спинового обмена с учетом протяженного характера обменного интеграла и с учетом диффузионного прохождения области взаимодействия практически не проводилось. Нам известны работа [7], в которой рассчитана константа скорости спинового обмена между триплетами, и работа [8], в которой рассчитана константа скорости спинового обмена между частицами со спином $1/2$ и парамагнитными ионами с произвольным спином. При этом в работе [8] использовано так называемое приближение тонкого реакционного слоя: считается, что обменный интеграл в пределах тонкого слоя постоянен и равен J , а вне этого слоя равен нулю. Между тем имеется потребность в теоретических расчетах констант скорости спинового обмена между парамагнитными частицами с произвольными спинами. Например, спиновый обмен между электронно-возбужденными молекулами металлопорфиринов и свободными радикалами играет важную роль в перераспределении неравновесной поляризации спинов в смешанных растворах [5]. В зависимости от центрального иона спин электронно-возбужденного металлопорфирина может принимать разные значения. Поэтому возникает необходимость знать константу скорости спинового обмена между парой парамагнитных частиц с произвольным спином S (металлопорфирин) и со спином $1/2$ (свободный радикал).

Данная работа посвящена расчету констант ско-

рости спинового обмена между парамагнитными частицами с произвольными спинами при диффузионном прохождении области обменного взаимодействия в случае, когда обменный интеграл экспоненциально убывает с ростом расстояния между частицами.

2. МОДЕЛЬ И КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ

Рассмотрим раствор, содержащий два типа парамагнитных частиц — A и B . Обозначим их концентрации, спины и ларморовские частоты, соответственно через C_A и C_B , S^A и S^B , ω_A и ω_B . В этой работе мы ограничиваемся рассмотрением достаточно разбавленных растворов, для того чтобы можно было пренебречь трех- и более частичными столкновениями и рассматривать только бимолекулярные столкновения парамагнитных частиц. Обозначим через R_{eff} эффективный радиус спинового обмена между сталкивающимися частицами (этот эффективный радиус будет определен нами ниже). Условие применимости приближения парных столкновений математически выражается как

$$\frac{4\pi}{3} R_{eff}^3 (C_A + C_B) \ll 1. \quad (1)$$

Для расчета эффективности спинового обмена в паре сталкивающихся парамагнитных частиц A и B нужно выбрать спин-гамильтониан такой пары. В общем случае в него входит зеемановское взаимодействие спинов с внешним постоянным магнитным полем, энергия расщепления в нулевом магнитном поле, обменное и диполь-дипольное спин-спиновое взаимодействие между A и B . В этой работе мы пренебрегаем анизотропными составляющими спин-гамильтониана. Это существенно упрощает все расчеты, но одновременно ограничивает область применимости полученных результатов. Такое приближение оправдано применительно к спиновому обмену в невязких жидкостях, так как в этом случае вращательная диффузия парамагнитных частиц эффективно усредняет до нуля анизотропные составляющие спин-гамильтониана. Таким образом, мы выбираем спин-гамильтониан для пары в виде

$$H = \hbar\omega_0^A S_Z^A + \hbar\omega_0^B S_Z^B + \hbar J(\mathbf{r}) S^A S^B, \quad (2)$$

где $J(\mathbf{r})$ — обменный интеграл между парой взаимодействующих частиц, причем

$$J(\mathbf{r}) = J(r) = J_0 \exp\{-\kappa(r - r_0)\}. \quad (3)$$

Константа κ в (3) характеризует крутизну убывания обменного интеграла с расстоянием, r — расстояние между сталкивающимися частицами, r_0 — радиус их предельно возможного сближения. Относительное диффузионное движение партнеров в паре случайным образом модулирует взаимодействие спинов пары. В этой работе мы предполагаем, что энергия спин-спинового взаимодействия намного меньше кинетической энергии относительного движения партнеров по столкновению и поэтому пренебрегаем влиянием их спиновых состояний на кинематику столкновений. Вследствие этого в наших расчетах расстояние r между сталкивающимися частицами будем считать внешним (классическим) параметром. Относительное движение сталкивающихся частиц мы описываем моделью непрерывной диффузии.

В невязких жидкостях время столкновения τ_c порядка 0.1–1 нс, так что в не слишком сильных постоянных магнитных полях может выполняться неравенство $(\omega_A - \omega_B)\tau_c < 1$, и в этой ситуации при расчете эффективности спинового обмена разницей ларморовских частот в течение столкновения можно пренебречь и при расчете эффективности столкновений при $t \leq \tau_c$ вместо (2) применять спин-гамильтониан

$$H' = \hbar\omega_0(S_Z^A + S_Z^B) + \hbar J(r)S^A S^B. \quad (4)$$

(Время столкновения τ_c и эффективный радиус спинового обмена R_{eff} будут определены нами ниже из решения кинетического уравнения.) Выбранный нами модельный спин-гамильтониан обладает важным свойством: он сохраняет квадрат суммарного спина $(S^A + S^B)^2$ и его проекцию на направление внешнего магнитного поля. Именно это свойство спин-гамильтониана позволяет решить задачу аналитически, найти довольно компактные аналитические выражения для констант скорости спинового обмена, эффективного радиуса спинового обмена, эффективного времени столкновения или, лучше сказать, встречи двух частиц в конденсированной среде, так как пара частиц, движущихся по закону диффузии, при встрече может испытать повторные столкновения.

Эффективность спинового обмена зависит не только от спин-гамильтониана. Существенную роль играет кинематика движения сталкивающихся частиц. Поэтому для расчета эффективности спинового обмена необходимо рассмотреть кинетическое уравнение для спиновой матрицы некоторой пары частиц A и B . С этой целью ансамбль пар разбиваем на подансамбли пар с заданным расстоянием r между

партнерами пары A и B . В рамках выбранной модели кинетическое уравнение для парциальной матрицы плотности подансамбля пар с заданным расстоянием r между партнерами пары, $\rho(r, t)$, принимает вид

$$\frac{\partial \rho(r, t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [H', \rho(r, t)] + D \Delta_r \rho(r, t), \quad (5)$$

где D — коэффициент взаимной диффузии A и B . Кинетическое уравнение (5) для спиновой матрицы плотности выделенной сталкивающейся пары частиц A и B мы используем для нахождения столкновительного члена в кинетических уравнениях для одночастичных спиновых матриц плотности парамагнитных частиц.

Кинетические уравнения для одночастичных спиновых матриц плотности подансамблей частиц A и B с учетом бимолекулярных столкновений были предложены в [9, 10] и имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma^A(t)}{dt} &= -i [\omega_0^A S_Z^A, \sigma^A(t)] - \\ &\quad - C_B \text{Tr}_B [P\sigma^A(t)\sigma^B(t)], \\ \frac{d\sigma^B(t)}{dt} &= -i [\omega_0^B S_Z^B, \sigma^B(t)] - \\ &\quad - C_A \text{Tr}_A [P\sigma^A(t)\sigma^B(t)]. \end{aligned} \quad (6)$$

Столкновительный член в уравнениях (6) записан из следующих соображений. Из статистической механики хорошо известно, что изменение одночастичной спиновой матрицы плотности, например частицы A , вызванное парным взаимодействием выделенной частицы A с частицами сорта B , V_{AB} , выражается через двухчастичную матрицу плотности ρ_2 пары частиц A и B следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma^A(t)}{dt} &= -i [\omega_0^A S_Z^A, \sigma^A(t)] - \\ &\quad - \frac{i}{\hbar V} \text{Tr}_B \sum_K \int [V_{AB}(\mathbf{r}_K), \rho_2(\mathbf{r}_K, t)] d\mathbf{r}_K. \end{aligned} \quad (7)$$

Суммирование в правой части (7) ведется по всем частицам B , Tr_B означает свертку по спиновым переменным частиц B , интегрирование ведется по всему объему V . Перейдя к термодинамическому пределу V , $N_B \rightarrow \infty$ так, что $N_B/V \rightarrow C_B$, где N_B — число частиц сорта B , а C_B — их концентрация, и учитывая, что статистически все частицы сорта B дают одинаковый вклад в столкновения с частицами A , уравнение (7) можно записать в виде

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma^A(t)}{dt} &= -i [\omega_0^A S_Z^A, \sigma^A(t)] - \\ &\quad - \frac{i}{\hbar V} C_B \text{Tr}_B \int [V_{AB}(\mathbf{r}), \rho_2(\mathbf{r}, t)] d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (8)$$

Из статистической механики хорошо известно, что уравнение для парной матрицы плотности «зацепляется» за трехчастичную матрицу плотности. Но при выполнении условия (1) вероятность того, что на временах порядка времени встречи τ_c двух выделенных партнеров поблизости окажется хотя бы еще одна частица, пренебрежимо мала. Поэтому для получения из (8) кинетического уравнения для одночастичной матрицы плотности с учетом только бимолекулярных столкновений в правой части (8) в качестве двухчастичной матрицы плотности $\rho_2(\mathbf{r}, t)$ можно использовать матрицу плотности $\rho(\mathbf{r}, t)$ усредненной изолированной пары частиц, найденную из решения уравнения (5). Чтобы получить кинетическое уравнение, в уравнении (8) парную матрицу плотности надо выразить через одночастичные матрицы плотности. С этой целью решение уравнения для парной матрицы плотности (5) представляем в виде (см. [11])

$$\rho(r, t) \approx G(r, t)\sigma^A(t)\sigma^B(t). \quad (9)$$

Подставляем это выражение в уравнение (5). В нем взаимодействие выделенной пары учтено в явном виде. Поэтому, условившись пренебрегать тройными столкновениями, в выражении

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{dG}{dt}\sigma^A\sigma^B + G\frac{d\sigma^A}{dt}\sigma^B + G\sigma^A\frac{d\sigma^B}{dt}$$

в левой части (5) мы не учитываем изменения одночастичных матриц за счет столкновений (см. (6)) и используем приближение

$$\frac{d\sigma^A(t)}{dt} = -i [\omega_0^A S_Z^A, \sigma^A(t)],$$

$$\frac{d\sigma^B(t)}{dt} = -i [\omega_0^B S_Z^B, \sigma^B(t)].$$

В ходе столкновения частиц мы пренебрегаем разницей их зеемановских частот, т. е. $\omega_0^A = \omega_0^B = \omega_0$. Получаем следующее уравнение для $G(r, t)$, записанное в представлении Лиувилля [9]:

$$\frac{\partial G(r, t)}{\partial t} = iW(r)G(r, t) + i[Q_0, G(r, t)] + D\Delta_r G(r, t), \quad (10)$$

где

$$W(r)_{IK, LM} = J(r) [(S^A S^B)_{MK} \delta_{LI} - (S^A S^B)_{IL} \delta_{KM}], \quad (11)$$

$$Q_{0IK, LM} = \omega_0 [(S_Z^A + S_Z^B)_{MK} \delta_{LI} - (S_Z^A + S_Z^B)_{IL} \delta_{KM}]. \quad (12)$$

В правой части уравнения (10) слагаемое с $W(r)$ описывает изменение парной матрицы плотности за счет спин-спинового взаимодействия. Слагаемое с коммутатором с Q_0 связано с изменением состояния пары спинов, вызванным их движением под действием внешнего магнитного поля, а последнее слагаемое учитывает потоки парной матрицы плотности между подансамблями пар с различными значениями r , происходящие вследствие взаимной диффузии партнеров пар.

Как уже отмечалось, спин-гамильтониан (4) коммутирует с оператором квадрата суммарного спина пары $(S^A + S^B)^2$. Вследствие этого удобно провести расчеты в базисе собственных функций этого оператора. В нем матрицы W и Q_0 могут иметь отличные от нуля только диагональные элементы вида $W_{IK, IK}$ и $Q_{0, IK, IK}$, причем $I \neq K$. Если $I = K$, то $W_{KK, KK} = 0$, $Q_{0, KK, KK} = 0$. Поэтому в базисе собственных функций суммарного спина уравнения для диагональных элементов $G_{IK, IK}$ существенно упрощаются, так как диагональные элементы коммутатора $[Q_0, G(r, t)]_{IK, IK}$ в (10) обращаются в нуль. Уравнение (10) для элементов $G_{IK, IK}$ принимает вид

$$\frac{\partial G_{IK, IK}(r, t)}{\partial t} = iW_{IK, IK}(r)G_{IK, IK}(r, t) + D\Delta_r G_{IK, IK}(r, t). \quad (13)$$

В результате вырождения переходов между разными уровнями $[Q_0, G(r, t)]_{IK, MN}$ может обратиться в нуль и для некоторых недиагональных элементов. В этом случае и для соответствующего недиагонального элемента $G_{IK, MN}(r, t)$ также справедливо уравнение типа (13).

В стационарном режиме $G(r, t)$ на временах $t > \tau_c$ удовлетворяет уравнению

$$D\Delta_r G(r) + i[Q_0, G(r)] + iW(r)G(r) = 0. \quad (14)$$

Диагональные элементы $G(r)$ удовлетворяют уравнению

$$D\Delta_r G(r)_{IK, IK} + iW(r)_{IK, IK}G(r)_{IK, IK} = 0. \quad (15)$$

Сформулируем граничные условия для коррелятора $G(r)$. При разведении партнеров пары корреляция между их состояниями должна ослабевать [11]. Поэтому мы налагаем условие, что $G(r)$ с ростом r стремится к единичной матрице E

$$G(r) \rightarrow E \quad \text{при} \quad r \rightarrow \infty. \quad (16)$$

На радиусе предельного сближения частицы полностью отражаются, т. е. спиновые состояния партнеров пары не успевают измениться на временах пребывания партнеров на предельно близком расстоянии, отсюда имеем второе граничное условие:

$$\nabla_r G(r = r_0) = 0. \quad (17)$$

Супероператор столкновений P описывает изменение парной матрицы плотности в области взаимодействия и, согласно уравнениям (8), (9), определяется выражением [10]

$$P = -i \int W(r) G(r) d\mathbf{r}. \quad (18)$$

Для диагональных элементов супероператора столкновений выражение (18) можно представить в эквивалентной форме, учитывая, что, согласно (15),

$$-iW(r)_{IK,IK} G(r)_{IK,IK} = D \Delta_r G(r)_{IK,IK}.$$

Поэтому для диагональных элементов P (18) можно переписать как [9]

$$P_{IK,IK} = D \int \Delta G_{IK,IK}(r) dr. \quad (19)$$

Используя теорему Остроградского–Гаусса и граничное условие (17), выражение (19) можно представить как диффузионный поток градиента парной корреляции, $D \nabla_r G_{IK,IK}(r)$, через сферу с радиусом $r \rightarrow \infty$:

$$P_{IK,IK} = 4\pi D \lim_{r \rightarrow \infty} r^2 \frac{\partial G_{IK,IK}(r)}{\partial r}. \quad (20)$$

Для конкретных расчетов форма (20) является более удобной. Однако, если нужно вычислить недиагональные элементы P , то для этого следует пользоваться выражением (18).

Согласно приведенным выше соображениям, для выбранной модели (см. выражения (14), (15)) для произвольного элемента $G_{IK,MN}(r)$ в базисе собственных функций квадрата суммарного спина уравнение (14) имеет вид

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial t} \left(r^2 \frac{\partial G_{IK,MN}(r)}{\partial r} \right) + i(a_{IK,MN} e^{-\kappa r} + b_{IK,MN}) G_{IK,MN}(r) = 0, \quad (21)$$

где

$$a_{IK,MN} = \delta_{IM} \delta_{KN} \frac{J_0 e^{\kappa r_0}}{2D} (S_K(S_K + 1) - S_I(S_I + 1)),$$

$$b_{IK,MN} = \frac{\omega_0}{D} (-S_{ZI} + S_{ZK} + S_{ZM} - S_{ZN}).$$

В выражении для $a_{IK,MN}$ S_K и S_I — значения полного спина пары, характеризующего соответственно двухчастичные состояния K и I , а S_{ZI} , S_{ZK} , S_{ZM} , S_{ZN} в выражении для $b_{IK,MN}$ — значения проекции полного спина на направление внешнего магнитного поля соответственно в двухчастичных состояниях I , K , M и N .

Слагаемые с a обязаны спин-спиновому взаимодействию партнеров в паре, слагаемые с b описывают динамику спинов под действием внешнего магнитного поля. В зависимости от значений коэффициентов a и b получаем разные типы решений (21). Если $a_{IK,MN} \neq 0$, $b_{IK,MN} \neq 0$, то при граничных условиях (16), (17) уравнение (21) имеет только тривиальное, нулевое решение. Если $a_{IK,MN} = 0$, $b_{IK,MN} = 0$, то общее решение (21) имеет вид $G_{IK,MN}(r) = C_{IK,MN}/r + F_{IK,MN}$. Граничные условия приводят к результату $C_{IK,MN} = 0$, $F_{IK,MN} = \delta_{IM} \delta_{KN}$. Однако, согласно (18), эти элементы

$$G_{IK,MN}(r) = \delta_{IM} \delta_{KN}$$

не дают вклада в эффективность спинового обмена. Это довольно очевидно, так как рассматриваемая ситуация $a_{IK,MN} = 0$ означает отсутствие спин-спинового взаимодействия между партнерами сталкивающейся пары частиц. Элементы $G(r)$, для которых $b_{IK,MN} \neq 0$, но $a_{IK,MN} = 0$, также не должны и не дают вклада в эффективность спинового обмена, так как никакой спиновый обмен не может произойти в отсутствие спин-спинового взаимодействия между партнерами. Таким образом, для рассматриваемой ситуации в спиновый обмен вносят вклад только такие элементы G , для которых $a_{IK,MN} \neq 0$, $b_{IK,MN} = 0$, т. е. нетривиальные решения имеют только диагональные элементы $G_{IK,IK}(r)$ (см. уравнение (15)). Общее решение (15) выражается через функции Бесселя и Неймана нулевого порядка:

$$G(r)_{IK,IK} = \frac{C_1}{r} J_0 \left(\sqrt{\frac{4a_{IK,IK} i}{\kappa^2}} e^{-\kappa r/2} \right) + \frac{C_2}{r} N_0 \left(\sqrt{\frac{4a_{IK,IK} i}{\kappa^2}} e^{-\kappa r/2} \right). \quad (22)$$

Используя граничные условия (16), (17), имеем

$$C_{1IK,IK} = \frac{\pi}{\kappa} \frac{\kappa r_0 e^{-\kappa r_0/2} \sqrt{\frac{4a_{IK,IK}i}{\kappa^2}} N_1 \left(e^{-\kappa r_0/2} \sqrt{\frac{4a_{IK,IK}i}{\kappa^2}} \right) - 2N_0 \left(e^{-\kappa r_0/2} \sqrt{\frac{4a_{IK,IK}i}{\kappa^2}} \right)}{\kappa r_0 e^{-\kappa r_0/2} \sqrt{\frac{4a_{IK,IK}i}{\kappa^2}} J_1 \left(e^{-\kappa r_0/2} \sqrt{\frac{4a_{IK,IK}i}{\kappa^2}} \right) - 2J_0 \left(e^{-\kappa r_0/2} \sqrt{\frac{4a_{IK,IK}i}{\kappa^2}} \right)}, \quad C_2 = -\frac{\pi}{\kappa}. \quad (23)$$

Подставляя (22), (23) в (20), получаем выражение для диагональных элементов супероператора столкновений:

$$P_{IK,IK} = 4\pi D \left\{ r_0 + \frac{1}{\kappa} \left[\ln \left(\frac{|J_0(S_K(S_K+1) - S_I(S_I+1))|}{2D\kappa^2} \right) + 2C \pm i\frac{\pi}{2} \right] - C_{1IK,IK} \right\}, \quad (24)$$

где $C \approx 0.57721566\dots$ — постоянная Эйлера–Маскерони,

$$C_{1IK,IK} = \frac{\pi}{\kappa} \frac{N_1(z_0)z_0\kappa r_0 - 2N_0(z_0)}{J_1(z_0)z_0\kappa r_0 - 2J_0(z_0)},$$

$$z_0 = 2\sqrt{\frac{i|J_0(S_I(S_I+1) - S_K(S_K+1))|}{2D\kappa^2}},$$

J_k и N_k — функции Бесселя и Неймана k -го порядка, соответственно. Знак перед мнимой единицей в (24) равен знаку выражения $J_0(S_K(S_K+1) - S_I(S_I+1))/2$. Из (24) видно, что элементы супероператора столкновений зависят лишь от разницы величин квадрата полного спина двухчастичных состояний и не зависят от значений его проекции на любое выделенное направление. Более того, обменный интеграл и полный спин пары появляются только в комбинации $J_0(S_K(S_K+1) - S_I(S_I+1))/2$. Эти комбинации как раз дают разность энергий между состояниями пары частиц со значениями полного спина S_K и S_I . Недиagonальные элементы супероператора столкновений равны нулю. Диагональные элементы P , у которых индексы I и K обозначают состояния с одинаковым суммарным спином, также равны нулю. Поэтому в качестве индексов ненулевых элементов супероператора столкновений будем пользоваться значениями суммарного спина, характеризующего состояние. Подставляя полученные результаты для супероператора столкновений в уравнение (6), можно получить кинетические уравнения для одночастичных матриц плотности.

Мы предполагаем применить эти уравнения для анализа проявления спинового обмена в ЭПР-экспериментах, в спектрах ЭПР. В этом случае наблюдаемыми являются поперечные компоненты намагниченности спинов, поэтому нам необходимо знать кинетические уравнения для элементов одночастичных матриц σ_{m_A+1, m_A}^A и σ_{m_B+1, m_B}^B . Из уравнений

(6) для матричных элементов σ_{m_A+1, m_A}^A , σ_{m_B+1, m_B}^B получаем следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_{m_A+1, m_A}^A}{dt} &= i\omega_0^A \sigma_{m_A+1, m_A}^A - C_B \times \\ &\times \sum_{\substack{m_B, S, S', m'_A \\ m''_A, m'_B, m''_B}} C_{SA, m_A+1, SB, m_B}^{S, M+1} \times \\ &\times C_{SA, m_A, SB, m_B}^{S', M} \times \\ &\times C_{SA, m'_A, SB, m'_B}^{S, M+1} C_{SA, m''_A, SB, m''_B}^{S', M} \times \\ &\times P_{S, S', S, S'} \sigma_{m'_A, m''_A}^A \sigma_{m'_B, m''_B}^B, \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_{m_B+1, m_B}^B}{dt} &= i\omega_0^B \sigma_{m_B+1, m_B}^B - C_A \times \\ &\times \sum_{\substack{m_A, S, S', m'_A \\ m''_A, m'_B, m''_B}} C_{SA, m_A, SB, m_B+1}^{S, M+1} C_{SA, m_A, SB, m_B}^{S', M} \times \\ &\times C_{SA, m'_A, SB, m'_B}^{S, M+1} C_{SA, m''_A, SB, m''_B}^{S', M} \times \\ &\times P_{S, S', S, S'} \sigma_{m'_A, m''_A}^A \sigma_{m'_B, m''_B}^B, \end{aligned}$$

где $C_{SA, m_A, SB, m_B}^{S, M}$ — коэффициенты Клебша–Гордона [12].

3. КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ПОПЕРЕЧНЫХ НАМАГНИЧЕННОСТЕЙ ЧАСТИЦ А И В

В экспериментах по ЭПР-спектроскопии наблюдаемыми являются поперечные компоненты намагниченности:

$$\begin{aligned} M_-^A &= \\ &= \sum_{m_A} C_A \sqrt{(S^A - m_A)(S^A + m_A + 1)} \sigma_{m_A+1, m_A}^A, \\ M_-^B &= \\ &= \sum_{m_B} C_B \sqrt{(S^B - m_B)(S^B + m_B + 1)} \sigma_{m_B+1, m_B}^B. \end{aligned} \quad (26)$$

Предполагая, что рассматриваемые спины находятся в состоянии, близком к равновесию, и линеаризуя уравнения (25) по малым отклонениям одночастичных матриц от диагональных, получаем кинетические уравнения для поперечных компонент намагниченности подансамблей спинов (см. Приложение):

$$\begin{aligned}\frac{\partial M_-^A}{\partial t} &= i\omega_0^A M_-^A - K_1 C_B M_-^A + K_2 C_A M_-^B, \\ \frac{\partial M_-^B}{\partial t} &= i\omega_0^B M_-^B - K_2 C_A M_-^B + K_1 C_B M_-^A.\end{aligned}\quad (27)$$

Константы скорости спинового обмена равны:

$$\begin{aligned}K_1 &= 4\pi D \sum_{S=|S^A-S^B|+1}^{S^A+S^B} \frac{N(S)}{S^A(S^A+1)} l_{eff}(S), \\ K_2 &= 4\pi D \sum_{S=|S^A-S^B|+1}^{S^A+S^B} \frac{N(S)}{S^B(S^B+1)} l_{eff}(S),\end{aligned}\quad (28)$$

где

$$N(S) = \frac{(S^2 - (S^A - S^B)^2) ((S^A + S^B + 1)^2 - S^2)}{S(2S^A + 1)(2S^B + 1)},$$

$$l_{eff}(S) = \left\{ \frac{r_0}{2} + \frac{1}{2\kappa} \left[\ln \left(\frac{|J_0|S}{D\kappa^2} \right) + 2C - C'_1 \right] \right\},$$

$$C'_1(S) = \pi \operatorname{Re} \left[\frac{N_1(2x_0)x_0\kappa r_0 - N_0(2x_0)}{J_1(2x_0)x_0\kappa r_0 - J_0(2x_0)} \right],$$

$$x_0 = \sqrt{\frac{|J_0|S}{D\kappa^2}} \exp \left\{ \frac{i\pi}{4} \right\}, \quad C \approx 0.57721566 \dots$$

В выражениях для K_1 и K_2 проводится суммирование по переходам двухчастичной системы, соответствующим изменению числа S на единицу. Из-за неэквидистантности спектра каждый переход характеризуется своим параметром S . Зависимость констант скорости спинового обмена от молекулярно-кинетических параметров содержится в соответствующем наборе $l_{eff}(S)$. Набор множителей-весов $N(S)/(S^{A/B}(S^{A/B}+1))$ имеет чисто статистическую природу, так как получается вследствие сворачивания по всем индексам произведений коэффициентов Клебша–Гордана в кинетических уравнениях для поперечных намагниченностей (см. Приложение).

Из уравнений (28) мы видим, что коэффициенты K_1 и K_2 соотносятся друг с другом как величины квадратов спинов партнеров, т. е. как величины магнитных моментов партнеров по столкновению. Из этого следует, что спиновый обмен, вызванный столкновениями парамагнитных частиц A и B , уширяет линии ЭПР этих частиц в неодинаковой степени. Согласно уравнениям (28), обменное уширение

линий спектра ЭПР частиц A и B удовлетворяет соотношению

$$\frac{\Delta\omega_{1/2}(S^A)}{\Delta\omega_{1/2}(S^B)} = \frac{C_B S^B (S^B + 1)}{C_A S^A (S^A + 1)}. \quad (29)$$

Отметим, что соотношение типа (29) для обменного уширения линий спектров ЭПР было получено также ранее в модели внезапных столкновений при рассмотрении столкновения парамагнитных частиц со спином $1/2$ с частицами с произвольными спинами (см. [1]). Для случая столкновения частиц с одинаковыми значениями спинов $1/2$ или 1 выражения (28), (29) воспроизводят результаты, полученные в [6] и [7].

Приведем явные выражения для констант скорости спинового обмена в некоторых конкретных случаях. Для спинового обмена между радикалами (S_A) и триплетами (S_B) имеем

$$K_1 = \frac{128}{27} \pi D l_{eff} \left(\frac{3}{2} \right), \quad K_2 = \frac{16}{9} \pi D l_{eff} \left(\frac{3}{2} \right). \quad (30)$$

Для спинового обмена между двумя разными типами триплетов имеем

$$K_1 = K_2 = \frac{4}{9} \pi D (4l_{eff}(1) + 5l_{eff}(2)). \quad (31)$$

Для спинового обмена между частицами со спином $1/2$ и спином S^B получаем

$$\begin{aligned}K_1 &= \frac{32}{3} \pi D \frac{S^B(S^B+1)}{(S^B+1/2)(2S^B+1)} l_{eff} \left(S^B + \frac{1}{2} \right), \\ K_2 &= \frac{8\pi D}{(S^B+1/2)(2S^B+1)} l_{eff} \left(S^B + \frac{1}{2} \right).\end{aligned}\quad (32)$$

Константы скорости спинового обмена (28) можно записать в виде

$$K_1 = 4\pi D R_{eff}^A, \quad K_2 = 4\pi D R_{eff}^B, \quad (33)$$

где R_{eff} — эффективные радиусы спинового обмена. Эффективный радиус спинового обмена зависит как от параметров взаимодействия J_0 и κ , так и от коэффициента D взаимной диффузии сталкивающихся частиц и радиуса r_0 их предельно возможного сближения. В зависимости от этих параметров эффективный радиус может изменяться в широких пределах. Для сравнения отметим, что для спинового обмена между парамагнитными частицами со спином $S_A = 1/2$ и частицами с произвольным спином S_B в модели внезапных столкновений эти радиусы выражаются формулами [1]:

$$\begin{aligned}R_{eff}^A &= \frac{2}{3} \frac{r_0 S^B (S^B + 1) J_0^2 \tau_c^2}{1 + (1/2 + S^B)^2 J_0^2 \tau_c^2}, \\ R_{eff}^B &= \frac{r_0}{2} \frac{J_0^2 \tau_c^2}{1 + (1/2 + S^B)^2 J_0^2 \tau_c^2}.\end{aligned}\quad (34)$$

Очевидно, что по этим формулам эффективный радиус не превышает $r_0/2$. Этот результат связан с тем, что в модели внезапных столкновений не учитывается протяженный характер спин-спинового взаимодействия. В рассмотренной в этой работе ситуации диффузионного прохождения частицами области обменного взаимодействия из (28) получаются следующие выражения для эффективных радиусов:

$$R_{eff}^A = \sum_{S=|S^A-S^B|+1}^{S^A+S^B} \frac{N(S)}{S^A(S^A+1)} \times \left\{ \frac{r_0}{2} + \frac{1}{2\kappa} \left[\ln \left(\frac{|J_0|S}{D\kappa^2} \right) + 2C - C'_1(S) \right] \right\},$$

$$R_{eff}^B = \sum_{S=|S^A-S^B|+1}^{S^A+S^B} \frac{N(S)}{S^B(S^B+1)} \times \left\{ \frac{r_0}{2} + \frac{1}{2\kappa} \left[\ln \left(\frac{|J_0|S}{D\kappa^2} \right) + 2C - C'_1(S) \right] \right\}. \quad (35)$$

Выражения для эффективных радиусов существенно упрощаются в предельных ситуациях. При $\sqrt{|J_0|S/D\kappa^2} < 1$, получаем

$$l_{eff}(S) \approx \frac{J_0^2 S^2}{8D^2 \kappa^5} (5 + 10\kappa r_0 + 10(\kappa r_0)^2 + 4(\kappa r_0)^3), \quad (36)$$

$$R_{eff}^{A/B} \approx \frac{J_0^2 S^{B/A} (S^{B/A} + 1)}{6D^2 \kappa^5} \times (5 + 10\kappa r_0 + 10(\kappa r_0)^2 + 4(\kappa r_0)^3). \quad (37)$$

Здесь возможны две предельные ситуации в зависимости от соотношения между r_0 и $1/\kappa$. Если спад обменного интеграла с ростом расстояния между частицами происходит медленно, т. е. $r_0 < 1/\kappa$, то

$$l_{eff}(S) \approx \frac{1}{2\kappa} \frac{5J_0^2 S^2}{4D^2 \kappa^4},$$

$$R_{eff}^{A/B} \approx \frac{5J_0^2 S^{B/A} (S^{B/A} + 1)}{6D^2 \kappa^5}. \quad (38)$$

В этом случае, как и можно было ожидать, эффективный радиус спинового обмена практически не зависит от расстояния наименьшего сближения частиц при столкновении r_0 , а характерное время встречи

$$\tau_c \approx \frac{1}{D\kappa^2}, \quad (39)$$

т. е. это время диффузионного прохождения области шириной $1/\kappa$.

Если убывание обменного интеграла происходит быстро, т. е. $r_0 > 1/\kappa$, то

$$l_{eff}(S) \approx \frac{J_0^2 S^2 r_0^3}{2D^2 \kappa^2},$$

$$R_{eff}^{A/B} \approx \frac{2J_0^2 r_0^3 S^{B/A} (S^{B/A} + 1)}{3D^2 \kappa^2}. \quad (40)$$

В этом случае спиновый обмен происходит в достаточно тонком слое толщиной $1/\kappa$, характерное время встречи

$$\tau_c \approx \frac{r_0}{D\kappa}, \quad (41)$$

т. е. это время диффузионного прохождения тонкого слоя, который заключен между сферами с радиусами r_0 и $r_0 + 1/\kappa$. Как и следовало ожидать, при малых $\sqrt{|J_0|S/D\kappa^2}$ константы скорости обмена пропорциональны $(J_0)^2$, а компоненты $l_{eff}(S)$ пропорциональны $(J_0 S)^2$.

При $\sqrt{|J_0|S/D\kappa^2} \gg 1$ величина $C'_1(S) \rightarrow 0$ и эффективный радиус спинового обмена зависит от обменного интеграла логарифмически:

$$l_{eff}(S) \approx \left\{ \frac{r_0}{2} + \frac{1}{2\kappa} \left[\ln \left(\frac{|J_0|S}{D\kappa^2} \right) + 2C \right] \right\},$$

$$R_{eff}^{A/B} \approx \frac{1}{S^{A/B} (S^{A/B} + 1)} \times \left\{ \left(\frac{r_0}{2} + \frac{1}{2\kappa} \left[\ln \left(\frac{|J_0|}{D\kappa^2} \right) + 2C \right] \right) \times L_1(S^A, S^B) + L_2(S^A, S^B) \right\}, \quad (42)$$

$$L_1(S^A, S^B) = \sum_{S=|S^A-S^B|+1}^{S^A+S^B} N(S),$$

$$L_2(S^A, S^B) = \sum_{S=|S^A-S^B|+1}^{S^A+S^B} \frac{N(S) \ln S}{2\kappa}.$$

Характерное время встречи в этом случае определяется временем диффузионного прохождения области с радиусом $1/\kappa$ (см. (39)). Поскольку в нашей модели обменный интеграл убывает экспоненциально, при больших значениях J_0 и достаточно малой крутизне его убывания с расстоянием следует ожидать логарифмическую зависимость эффективного радиуса спинового обмена от интенсивности взаимодействия и коэффициента диффузии.

Для иллюстрации полученных результатов на рис. 1 и 2 приведены некоторые примеры зависимости эффективного радиуса от молекулярно-кинетических и магнитно-резонансных параметров. Пара-

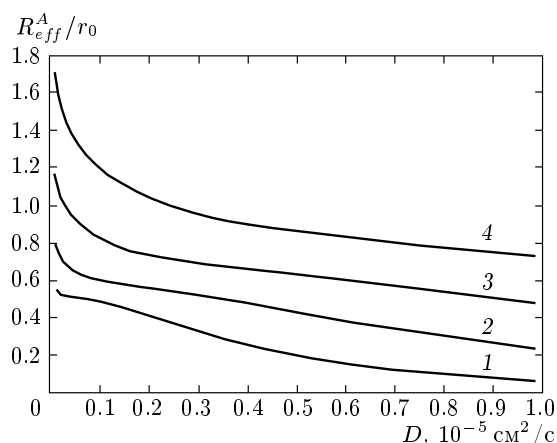


Рис. 1. Зависимость R_{eff}^A/r_0 (см. уравнения (35)) от коэффициента взаимной диффузии D . Разные кривые относятся к разным значениям крутизны κ убывания обменного интеграла: $\kappa = 2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$ (кривая 1), $1 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$ (2), $0.6 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$ (3), $0.4 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$ (4). Расчеты проведены для случая $S^A = 1/2$, $S^B = 1$, $r_0 = 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, D изменяется в интервале $(10^{-7}, 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с})$, $J_0 = 10^{10} \text{ рад/с}$

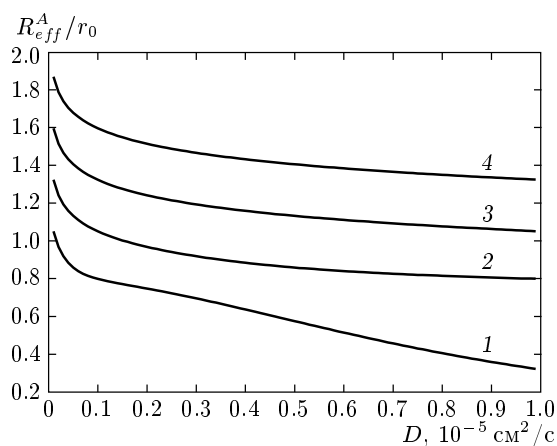


Рис. 2. Зависимость R_{eff}^A/r_0 (см. уравнения (35)) от коэффициента взаимной диффузии D . Разные кривые относятся к разным значениям обменного интеграла J_0 : $J_0 = 10^{10} \text{ рад/с}$ (кривая 1), 10^{11} рад/с (2), 10^{12} рад/с (3), 10^{13} рад/с (4). Расчеты проведены для случая $S^A = 1/2$, $S^B = 1$, $r_0 = 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, D изменяется в интервале $(10^{-7}, 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с})$, $\kappa = 10^8 \text{ см}^{-1}$

метры для этих расчетов были выбраны из следующих соображений. В воде при комнатных температурах коэффициент диффузии молекул порядка $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, внутри мицелл вязкость на два порядка больше вязкости воды, поэтому в мицеллах ко-

эффициент диффузии парамагнитных частиц должен быть порядка $10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$. При взаимодействии между атомами спад обменного интеграла в e раз происходит на расстоянии около $0.3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, что соответствует параметру крутизны $\kappa = 3.3 \cdot 10^8 \text{ 1/см}$. В молекулах неспаренные электроны делокализованы, на обменное взаимодействие могут влиять лиганды, цепочки химических связей, поэтому крутизна спада обменного интеграла может быть меньше, чем приведенная величина для взаимодействия атомов. Для атомов обменный интеграл на расстоянии их ван-дер-ваальсовых радиусов имеет величину порядка 10^{12} рад/с [1].

При рассмотрении рис. 1, 2 можно сделать несколько замечаний. Эффективный радиус спинового обмена уменьшается при увеличении крутизны убывания обменного интеграла с ростом расстояния между сталкивающимися частицами. От крутизны уменьшения обменного интеграла зависит объем области, внутри которой осуществляется эффективное спин-спиновое взаимодействие. Чем резче убывает обменный интеграл, тем меньше этот объем и тем меньше время взаимодействуют сталкивающиеся частицы. В результате, чем быстрее уменьшается обменный интеграл, тем меньше должен быть эффективный радиус спинового обмена. Именно такое поведение и демонстрирует рис. 1.

Эффективный радиус спинового обмена может существенно превышать расстояние r_0 наибольшего сближения частиц при столкновении. Это объясняется тем, что спин-спиновое взаимодействие изменяет состояния спинов и на расстояниях больших, чем r_0 . Эффективный радиус обмена уменьшается с ростом коэффициента диффузии. Этого следовало ожидать, так как с ростом подвижности частиц уменьшается время, в течение которого партнеры пары находятся в области взаимодействия. Эффективный радиус обмена увеличивается с ростом обменного интеграла J_0 (см. рис. 2).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Скорости спинового обмена K_1 и K_2 можно определить с помощью методов ЭПР-спектроскопии. Например, их можно определить по уширению линий спектра ЭПР или по обменному сужению спектра ЭПР [1]. Для интерпретации экспериментальных данных необходимы теоретические расчеты эффективных радиусов спинового обмена. В этой работе применительно к невязким жидкостям мы рассчитали эффективные радиусы бимолекулярного спи-

нового обмена для частиц с произвольными спинами. Расчеты проведены с учетом протяженного характера обменного взаимодействия и предположения о диффузионном движении частиц. Алгоритм расчета, использованный в этой работе, можно применить и к вязким жидкостям. Однако в этом случае в спин-гамильтониане системы нужно учитывать и анизотропные члены; в результате получают-ся зацепляющиеся параболические уравнения для элементов оператора $G_{IK,MN}(r)$, которые можно решить только численно.

Таким образом, скорости спинового обмена имеют вид

$$K = 4\pi D R_{eff}(S_A, S_B, J_0, \kappa, D) C. \quad (43)$$

Эти скорости можно определить из ЭПР-экспериментов. Из сравнения экспериментальных данных с результатами теоретических расчетов можно определить, по крайней мере, один из неизвестных параметров. Например, если из независимых источников известны магнитно-резонансные параметры, спины сталкивающихся частиц, обменный интеграл на радиусе столкновения и крутизна уменьшения обменного интеграла, радиус столкновения частиц и коэффициент взаимной диффузии, то из сравнения данных эксперимента и теории можно определить концентрации парамагнитных частиц. Это может быть очень важно, когда речь идет об изучении столкновений молекул в сложных системах, например, в биологических объектах (см., например, [1]). Весьма полезным может быть исследование зависимости скоростей спинового обмена от коэффициента диффузии (см. рис. 1, 2). Коэффициент диффузии можно варьировать, изменяя температуру или меняя растворитель. Из сравнения приведенных теоретических результатов с экспериментальными данными по спиновому обмену можно определить величину обменного интеграла при наибольшем сближении сталкивающихся частиц и крутизну убывания обменного интеграла.

Авторы благодарны В. Н. Лисину за обсуждение работы и критические замечания.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 03-03-32602), АН РТ (грант № 06-6.3.1/2004) (ФП), CRDF (грант № BRNE REC-007), НИОКР РТ (грант № 06-6.3-349) и в рамках программы «Ведущая научная школа» (НШ-1905.2003.2).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Вывод кинетических уравнений для намагниченностей подансамблей спинов A и B из уравнений для одночастичных матриц плотности

Уравнения (6), записанные для матричных элементов одночастичных матриц плотности, входящих в намагниченность, имеют вид (25). Мы рассматриваем системы, близкие к равновесию при высокой температуре, так что квадратичные члены в уравнениях (25) можно линеаризовать следующим образом. Диагональные элементы одночастичных матриц будем считать равными $1/(2S^A + 1)$ плюс величины первого порядка малости в матрице σ^A и $1/(2S^B + 1)$ плюс величины первого порядка малости в матрице σ^B . Недиагональные элементы будем считать величинами первого порядка малости. Если оставить в (25) лишь члены до первого порядка малости включительно, то для первого уравнения в (25) им будут соответствовать слагаемые первого порядка малости вида

$$C_{S^A, m_A+1; S^B, m_B}^{S, M+1} C_{S^A, m_A; S^B, m_B}^{S', M} C_{S^A, m'_A+1; S^B, m'_B}^{S, M+1} \times \\ \times C_{S^A, m'_A; S^B, m'_B}^{S', M} P_{S, S'; S, S'} \frac{\sigma_{m'_A+1, m'_A}^A}{2S^B + 1},$$

$$C_{S^A, m_A+1; S^B, m_B}^{S, M+1} C_{S^A, m_A; S^B, m_B}^{S', M} C_{S^A, m'_A; S^B, m'_B+1}^{S, M+1} \times \\ \times C_{S^A, m'_A; S^B, m'_B}^{S', M} P_{S, S'; S, S'} \frac{\sigma_{m'_B+1, m'_B}^B}{2S^A + 1},$$

а для второго уравнения в (25) члены первого порядка малости будут иметь вид

$$C_{S^A, m_A+1; S^B, m_B+1}^{S, M+1} C_{S^A, m_A; S^B, m_B}^{S', M} C_{S^A, m'_A+1; S^B, m'_B}^{S, M+1} \times \\ \times C_{S^A, m'_A; S^B, m'_B}^{S', M} P_{S, S'; S, S'} \frac{\sigma_{m'_A+1, m'_A}^A}{2S^B + 1},$$

$$C_{S^A, m_A; S^B, m_B+1}^{S, M+1} C_{S^A, m_A; S^B, m_B}^{S', M} C_{S^A, m'_A; S^B, m'_B+1}^{S, M+1} \times \\ \times C_{S^A, m'_A; S^B, m'_B}^{S', M} P_{S, S'; S, S'} \frac{\sigma_{m'_B+1, m'_B}^B}{2S^A + 1}.$$

В выражениях для слагаемых нулевого порядка получаются произведения коэффициентов Клебша–Гордана, у которых одинаковые суммы проекций спинов A и B , но отличающиеся на единицу проекции суммарного спина, а значит, эти слагаемые тождественно равны нулю по определению коэффициентов Клебша–Гордана. Таким образом, линеаризованные уравнения образуют замкнутую

систему для матричных элементов, входящих в поперечные намагниченности подансамблей A и B .

Запишем кинетические уравнения для попереч-

ных намагниченностей подансамблей A и B (в правых частях этих уравнений подразумевается свертка по всем индексам):

$$\begin{aligned} \frac{\partial M_-^A}{\partial t} = & C_A \sqrt{(S^A - m_A)(S^A + m_A + 1)} \frac{d\sigma_{m_A+1, m_A}^A}{dt} = i\omega_0^A M_-^A - C_A C_B \sqrt{(S^A - m_A)(S^A + m_A + 1)} \times \dots \\ & \dots \times \left(C_{S^A, m_A+1; S^B, m_B}^{S, M+1} C_{S^A, m_A; S^B, m_B}^{S', M} C_{S^A, m'_A+1; S^B, m'_B}^{S, M+1} C_{S^A, m'_A; S^B, m'_B}^{S', M} P_{S, S'; S, S'} \frac{\sigma_{m'_A+1, m'_A}^A}{2S^B + 1} + \dots \right. \\ & \left. \dots + C_{S^A, m_A+1; S^B, m_B}^{S, M+1} C_{S^A, m_A; S^B, m_B}^{S', M} C_{S^A, m'_A+1; S^B, m'_B+1}^{S, M+1} C_{S^A, m'_A; S^B, m'_B}^{S', M} P_{S, S'; S, S'} \frac{\sigma_{m'_B+1, m'_B}^B}{2S^A + 1} \right), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial M_-^B}{\partial t} = & C_B \sqrt{(S^B - m_B)(S^B + m_B + 1)} \frac{d\sigma_{m_B+1, m_B}^B}{dt} = i\omega_0^B M_-^B - C_A C_B \sqrt{(S^B - m_B)(S^B + m_B + 1)} \times \dots \\ & \dots \times \left(C_{S^A, m_A; S^B, m_B+1}^{S, M+1} C_{S^A, m_A; S^B, m_B}^{S', M} C_{S^A, m'_A+1; S^B, m'_B+1}^{S, M+1} C_{S^A, m'_A; S^B, m'_B}^{S', M} P_{S, S'; S, S'} \frac{\sigma_{m'_B+1, m'_B}^B}{2S^A + 1} + \dots \right. \\ & \left. \dots + C_{S^A, m_A; S^B, m_B+1}^{S, M+1} C_{S^A, m_A; S^B, m_B}^{S', M} C_{S^A, m'_A+1; S^B, m'_B}^{S, M+1} C_{S^A, m'_A; S^B, m'_B}^{S', M} P_{S, S'; S, S'} \frac{\sigma_{m'_A+1, m'_A}^A}{2S^B + 1} \right). \end{aligned}$$

Из-за известных свойств коэффициентов Клебша–Гордана [12] оказывается, что после сворачивания по m_A и m_B в полученных уравнениях останутся слагаемые с индексами S и S' , различающиеся не более чем на единицу. При этом слагаемые, у которых S и S' равны, не дадут никакого вклада, так как соответствующие им множители $P_{S, S; S, S}$ равны нулю. Отметим, что для сворачивания по указанным проекциям еще нет необходимости в линеаризации парной матрицы плотности, она возникает при сворачивании по остальным индексам. Таким образом, получается, что вклад в константы скорости переноса поперечной намагниченности дадут лишь такие диагональные элементы $P_{S_1, S_2; S_1, S_2}$, у которых S_1 и S_2 отличаются друг от друга на единицу вне зави-

симости от того, проводилась линеаризация парной матрицы плотности или нет. Это обстоятельство связано с тем, что поперечные намагниченности есть неприводимые тензорные операторы первого порядка, и в базисе полного спина двухспиновой системы они имеют ненулевые матричные элементы между состояниями, различающимися значениями полного спина не более чем на единицу (правило треугольника).

С учетом этого обстоятельства и с помощью известных соотношений для коэффициентов векторного сложения [12] сворачиваем правые части этих уравнений по всем проекциям угловых моментов подсистем. В результате имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial M_-^A}{\partial t} = & i\omega_0^A M_-^A - \left[\frac{C_B M_-^A}{S^A(S^A + 1)} - \frac{C_A M_-^B}{S^B(S^B + 1)} \right] \sum_{S=|S^A - S^B|+1}^{S^A + S^B} \frac{(S^2 - (S^A - S^B)^2) ((S^A + S^B + 1)^2 - S^2)}{4(2S^A + 1)(2S^B + 1)S} \times \\ & \times (P_{S, S-1; S, S-1} + P_{S-1, S; S-1, S}), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial M_-^B}{\partial t} = & i\omega_0^B M_-^B - \left[\frac{C_A M_-^B}{S^B(S^B + 1)} - \frac{C_B M_-^A}{S^A(S^A + 1)} \right] \sum_{S=|S^A - S^B|+1}^{S^A + S^B} \frac{(S^2 - (S^A - S^B)^2) ((S^A + S^B + 1)^2 - S^2)}{4(2S^A + 1)(2S^B + 1)S} \times \\ & \times (P_{S, S-1; S, S-1} + P_{S-1, S; S-1, S}). \end{aligned}$$

Введя обозначения $l_{eff}(S) = (P_{S,S-1;S,S-1} + P_{S-1,S;S-1,S})/4$ и

$$N(S) = \frac{(S^2 - (S^A - S^B)^2) ((S^A + S^B + 1)^2 - S^2)}{S(2S^A + 1)(2S^B + 1)},$$

получаем выражения (27), (28).

ЛИТЕРАТУРА

1. К. И. Замараев, Ю. Н. Молин, К. М. Салихов, *Спиновый обмен*, Наука, Новосибирск (1977), с. 320.
2. В. И. Гольданский, *Физическая химия позитрона и позитрония*, Наука, Москва (1968), с. 175.
3. А. Б. Докторов, К. М. Салихов, Ю. Н. Молин, ДАН СССР **205**, 1385 (1972).
4. А. Л. Бучаченко, *Успехи химии* **62**, 1139 (1993).
5. О. I. Gnezdilov, A. E. Mambetov, A. A. Obynochny et al., *Appl. Magn. Reson.* **25**, 157 (2003).
6. К. М. Салихов, *Теорет. и эксперим. химия* **10**, 310 (1974).
7. Р. М. Баязитов, *Спиновый обмен между частицами со спином единица в приближении диффузионного прохождения области взаимодействия*, Дипломная работа (1993), Казанский госуниверситет.
8. А. Б. Докторов, Н. Н. Лукзен, *Химич. физика*, 764 (1983).
9. К. М. Салихов, *Кинетика процессов, обусловленных спин-спиновыми взаимодействиями частиц в магнитно-разбавленных системах*, Дисс. на соискание ученой степени докт. физ.-матем. наук, Казань (1974).
10. А. В. Doktorov, *Physica* **90A**, 109 (1978).
11. Н. Н. Боголюбов, *Избранные труды по статистической физике*, МГУ, Москва (1979), с. 343.
12. Д. А. Варшалович, А. Н. Москалев, В. К. Херсонский, *Квантовая теория углового момента*, Наука, Москва (1975), с. 439.