

# НОВЫЙ ВЗГЛЯД НА «НУТАЦИЮ» СПИНОВ

*К. М. Салихов\**

*Казанский физико-технический институт,  
Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской Академии наук»  
420029, Казань, Россия*

Поступила в редакцию 25 мая 2022 г.,  
после переработки 24 июня 2022 г.  
Принята к публикации 28 июня 2022 г.

Показано, что теория нутации Торри на основе уравнений Блоха для вектора намагниченности не может быть использована для описания «нутации» взаимодействующих спинов (включая расщепление спиновых уровней энергии в нулевом магнитном поле). Уравнения Блоха предполагают, что вектор магнитного момента спинов полностью задает состояние спинов. Но это верно только для невзаимодействующих частиц со спином  $S = 1/2$ . На примере простейшей системы со спином  $S = 1$  проведено систематическое рассмотрение отклика («нутации») спинов на внезапное включение переменного магнитного поля. Проведен детальный анализ зависимости «нутации» от спин-спинового взаимодействия и характера возбуждения спинов переменным полем. В условиях, когда спин-спиновые взаимодействия сопоставимы с энергией взаимодействия спинов с переменным полем, движение намагниченности спинов описывается как сумма вкладов, осциллирующих с разными частотами, которые равны частотам переходов между собственными состояниями спин-гамильтониана во вращающейся системе координат. Впервые для описания «нутации» спинов использован математический аппарат Гейзенберга. В этом подходе уравнения движения записываются непосредственно для измеряемых в опыте величин. Для спинов полный ортогональный набор величин составляют дипольный момент и мультипольные поляризации. Для демонстрации потенциала этого описания «нутации» рассмотрен конкретный случай парамагнитных частиц со спином  $S = 1$ . С учетом энергии расщепления в нулевом магнитном поле получены связанные уравнения движения для дипольного и квадрупольного моментов. Их можно назвать обобщенными уравнениями магнитной поляризации спинов. Эти уравнения показывают, что при наличии спин-спиновых взаимодействий происходит обратимое взаимное превращение дипольного и квадрупольного моментов. Это приводит к осцилляциям длины вектора намагниченности спинов, проекции которого наблюдаются обычно в эксперименте. Поэтому наблюдаемые в эксперименте осцилляции проекций намагниченности отражают как нутацию вектора намагниченности, так и модуляцию длины этого вектора за счет взаимопревращения дипольной и квадрупольной поляризации.

DOI: 10.31857/S0044451022110037  
EDN: KYDZAF

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Уже на ранних стадиях развития спектроскопии магнитного резонанса были предложены методы изучения намагниченности спинов в переходном режиме при внезапном включении или выключении внешнего переменного магнитного поля [1].

После внезапного выключения импульса переменного магнитного поля наблюдается сигнал свободной индукции. Этот метод особенно широко при-

меняется в спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [2]. Эволюция сигнала свободной индукции происходит под действием гамильтониана свободной системы при выключенном внешнем переменном магнитном поле. Когда начальное состояние системы является равновесным и переменное поле достаточно сильное, чтобы реализовалось неселективное возбуждение спинов, фурье-преобразование сигнала свободной индукции совпадает с формой стационарного спектра, регистрируемого в условиях линейного отклика [3].

Немалый интерес представляет регистрация намагниченности и в другом переходном режиме: при внезапном включении переменного магнитного поля  $\mathbf{B}_1(t)$  [1, 4–6]. В этом подходе детектируется

\* E-mail: kevsalikhov@mail.ru

движение спинов в постоянном магнитном поле  $\mathbf{B}_0$  (ось  $z$ ) и в перпендикулярном поле  $\mathbf{B}_1(t)$ . Этот подход привлекает внимание по нескольким соображениям [4–6].

- В переходной области амплитуда наблюдаемой намагниченности может существенно превышать намагниченность в условиях стационарного ЭПР-спектрометра. Поэтому измерение намагниченности в переходном интервале времени повышает чувствительность эксперимента.

- Временная зависимость намагниченности в переходном интервале времени дает, в принципе, возможность определить все параметры спин-гамильтониана, в том числе и времена релаксации продольной и поперечной компонент намагниченности. Конечно, для измерения времен релаксации в настоящее время развиты импульсные методы магнитного резонанса. Но далеко не каждая лаборатория имеет, например, установку импульсного электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). В то же время распространенные спектрометры ЭПР, которые предназначены для регистрации спектров в стационарных условиях, могут быть сравнительно легко модифицированы для регистрации намагниченности при внезапном включении переменного поля  $\mathbf{B}_1(t)$  [6–8].

- Особый интерес представляет то, что регистрация временной зависимости намагниченности спинов при внезапном включении переменного поля  $\mathbf{B}_1(t)$ , в принципе, дает возможность определять величину мультиплетности электронных спинов изолированных парамагнитных частиц или спиновых кластеров [4–6].

Предложение использовать метод нутации для определения спиновой мультиплетности спиновых кластеров вызывает большой интерес [4, 5, 8]. К числу таких систем можно отнести, например, молекулы фуллерена с присоединенным свободным радикалом. При поглощении кванта света молекула фуллерена возбуждается в синглетное электронное состояние фуллерена со спином нуль. Благодаря спин-орбитальному взаимодействию, возбужденные молекулы фуллерена могут перейти в триплетное состояние со спином единица. Триплетная молекула фуллерена и присоединенный радикал со спином  $1/2$  могут быть в состоянии с суммарным спином  $1/2$  и  $3/2$ . В рассматриваемом случае суммарный спин  $1/2$  может дать и фуллерен в синглетном возбужденном состоянии с присоединенным свободным радикалом. Прямое свидетельство образования состояния с суммарным спином электронов равным  $3/2$  в этой системе представляет интерес. Другим при-

мером могут служить спин-коррелированные пары ион-радикалов, которые образуются в первичной стадии разделения зарядов в реакционном центре фотосинтетических систем.

В простейшем случае движение вектора намагниченности в постоянном магнитном поле  $\mathbf{B}_0$  (ось  $z$ ) и циркулярно поляризованном перпендикулярном поле  $\mathbf{B}_1(t)$  представляет собой нутацию [3]. Используя уравнения Блоха для вектора намагниченности, Торри [1] показал, например, что при совпадении несущей частоты переменного поля с частотой прецессии магнитного момента в постоянном магнитном поле наблюдаемый во вращающейся системе координат вектор намагниченности имеет компоненты

$$\begin{aligned} M_y &= \langle S_y \rangle = -\sin(\omega_1 t), \\ M_z &= \langle S_z \rangle = \cos(\omega_1 t), \\ M_x &= \langle S_x \rangle = 0, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\omega_1 = (g\beta/\hbar)B_1$  — частота Раби переменного поля,  $g$  — фактор спектроскопического расщепления,  $\beta$  — магнетон Бора. Согласно соотношениям (1), конец вектора намагниченности описывает окружность в плоскости  $yz$ . В теории Торри частота нутации спинов равна частоте Раби и не зависит от величины спина. Таким образом, теория нутации Торри не предсказывает возможности определять спиновую мультиплетность из данных по «нутации» спинов.

Отметим, что уравнения (1) не учитывают необратимой фазовой релаксации, которая в уравнениях Блоха задается временем релаксации  $T_2$ . Для того чтобы детектировать нутацию (1) в эксперименте, должно выполняться условие  $\omega_1 T_2 \gg 1$ , т. е. частота Раби должна быть достаточно большой по сравнению со скоростью релаксации.

Уравнения Блоха для вектора намагниченности правильно описывают движение спинов в магнитных полях только для системы невзаимодействующих парамагнитных частиц со спином  $S = 1/2$ . В общем случае движение вектора намагниченности при внезапном включении переменного поля надо рассматривать в рамках последовательной квантовой теории. И тогда оказывается [4, 5], что при внезапном включении поля в переходной области, до момента достижения стационарного состояния, наблюдаемая намагниченность демонстрирует осцилляцию, причем в общем случае проявляется не одна частота осцилляции, как в нутации (1). Это означает, что в общем случае движение намагниченности спинов не является нутацией, описанной Торри [3]. Несмотря на это, движение спинов после внезапного

включения переменного поля будем для краткости называть «нутацией».

В настоящее время квантовая теория динамики спинов в эксперименте по «нутации» строится следующим образом.

Предположим, что в отсутствие поля  $\mathbf{B}_1(t)$  система спинов описывается спин-гамильтонианом  $H_0$ . Для частиц со спином  $S > 1/2$  спин-гамильтониан сожержит зеемановское взаимодействие с постоянным полем  $B_0$  и энергию расщепления в нулевом поле. При включении переменного поля спин-гамильтониан принимает вид (спин-гамильтониан записан в системе единиц, в которой  $\hbar = 1$ )

$$H = H_0 + 2\omega_1 S_x \cos(\omega t), \quad (2)$$

где  $\omega_1$  — частота Раби,  $\omega$  — несущая частота линейно поляризованного поля. Дальнейшее рассмотрение существенно упрощается, если собственные состояния  $H_0$  в хорошем приближении являются и собственными состояниями оператора  $S_z$  проекции спина на ось квантования  $z$ , параллельную  $\mathbf{B}_0$ . Есть много ситуаций, в которых такое секулярное приближение для спин-гамильтониана оправдано. В этой ситуации, учитывая только одну циркулярно поляризованную компоненту поля и переходя во вращающуюся систему координат, получаем спин-гамильтониан

$$H_r = H_0 - \omega S_z + \omega_1 S_x. \quad (3)$$

Отметим, что в базисе собственных функций  $|m\rangle$  оператора  $S_z$  ненулевые матричные элементы оператора  $x$ -проекции спина равны [9]

$$(S_x)_{m,m-1} = (S_x)_{m-1,m} = \frac{1}{2} \sqrt{(S+m)(S-m+1)}. \quad (4)$$

Отсюда видно, что матричный элемент перехода с уровня  $m$  на уровень  $m-1$  зависит от спина частицы,  $S$ . Это свойство взаимодействия спина с переменным полем,  $\omega_1 S_x$  (см. (3), (4)), в конечном итоге дает возможность определить величину спина по «нутации».

Без учета парамагнитной релаксации спинов намагниченность спинов после внезапного включения поля  $B_1$  задается величиной [9]

$$M_u = \text{Tr}\{S_u \rho(t)\} \equiv \text{Tr}\{S_u \exp(-iH_r t) \rho(0) \exp(iH_r t)\}, \quad (5)$$

$$u = x, y, z.$$

Здесь  $\rho(0)$  — начальная матрица плотности спинов в момент внезапного включения поля  $B_1$ . Если спины

находились в термодинамическом равновесии, то в высокотемпературном приближении можно в выражении (5) положить  $\rho(0) = H_0$  [1, 5]. Например, в случае сильных полей  $B_0$ , когда зеемановская энергия больше энергии расщепления в нулевом поле, имеем

$$\rho(0) = S_z. \quad (6)$$

Тогда уравнение (5) сводится к виду

$$M_u = \text{Tr}\{S_u \exp(-iH_r t) S_z \exp(iH_r t)\}, \quad (7)$$

$$u = x, y, z.$$

С помощью выражения (7) «нутация» спинов была рассчитана в ряде работ [4–8, 10]. Эти расчеты показали, что при внезапном включении поля  $B_1$  проявляются осцилляции наблюдаемой намагниченности (7) с частотами, которые зависят от мощности переменного поля. Более того, при выполнении условия селективного возбуждения резонансного перехода наблюдается осцилляция с одной частотой, которая равна удвоенному матричному элементу перехода для оператора взаимодействия спина с полем  $B_1$ ,  $\mathbf{V} = \omega_1 \mathbf{S}_x$ , причем матричный элемент резонансного перехода рассчитывается в базисе собственных функций оператора  $S_z$  (см. (4)). На основании этого наблюдения появилось утверждение, что частота нутации для спинов произвольной величины определяется матричным элементом перехода для оператора  $\mathbf{V} = \omega_1 \mathbf{S}_x$  [4, 5]. Поскольку эти матричные элементы перехода зависят от величины спина (см. (4)), измерение частоты нутации может быть использовано для определения спина частиц.

Расчеты «нутации» с конкретными магнитно-резонансными параметрами спинов показали, что в «нутации» могут проявиться одновременно несколько осциллирующих со временем вкладов в сигнал, наблюдаемый в эксперименте [4–6, 8, 10]. В такой ситуации возникает вопрос, какую из этих частот считать «частотой нутации».

В этой работе предлагается последовательный анализ проблемы. Анализ проведен для систем, в которых спин-гамильтониан  $H_0$  (см. (2), (3)) свободного движения сохраняет  $z$ -проекцию спина, т. е. выполняется условие  $[H_0, S_z] = 0$ . Это позволяет систематизировать описание «нутации» спинов.

Статья построена следующим образом.

В разд. 2 кратко суммированы основные результаты теоретических расчетов динамики «нутации» с помощью уравнений (5), (7).

Показано, что при внезапном включении переменного поля движение вектора намагниченности представляет собой нутацию Торри только при

выполнении определенных соотношений между энергией спин-зависимых взаимодействий свободной спиновой системы и энергией взаимодействия спинов с переменным полем.

В общем случае движение намагниченности не сводится к нутации Торри. В наблюдаемый сигнал вносят вклад осцилляции с частотами ЭПР-переходов во вращающейся системе координат. Сумма этих вкладов приводит к биениям сигнала «нутації».

Таким образом, квантовая теория с использованием уравнений (5), (7) предсказывает проявление нескольких частот осцилляций сигнала «нутації». Это согласуется и с экспериментальными данными. Казалось бы, все замечательно. В ходе вычислений возникло новое наблюдение. Анализ «нутації» модельных систем спинов, проведенный в этой работе, показал, что в ходе «нутації» изменяется довольно сложным образом не только направление вектора магнитного дипольного момента спинов (вектора намагниченности спинов), но и модуль (длина) этого вектора.

Наглядному объяснению этого наблюдения посвящен разд. 3 этой статьи. Для этого потребовалось уравнения Блоха для вектора намагниченности заменить более общими уравнениями, включив в явной форме наряду с дипольной поляризацией также и соответствующие мультипольные спиновые поляризации.

## 2. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ДИНАМИКИ СПИНОВ В УСЛОВИЯХ «НУТАЦИИ» ДЛЯ МОДЕЛЬНЫХ СИТУАЦИЙ

В общем виде описание нутації спинов представляет весьма сложную задачу. Здесь я привожу результаты для нескольких простых ситуаций, которые позволяют выявить общие свойства «нутації» взаимодействующих спинов.

### 2.1. Про обычно применяемый формализм расчета динамики спинов при «нутації» (уравнение (5))

Согласно уравнению (5), динамика спинов после внезапного включения переменного магнитного поля определяется собственными значениями и собственными векторами спин-гамильтониана  $H_r$  (3) во вращающейся системе координат. В базисе собственных функций  $H_r$  (3) диагональные элементы матрицы плотности (населенности собственных состояний спин-гамильтониана) не изменяются со вре-

менем без учета парамагнитной релаксации. Недиagonalные матричные элементы матрицы плотности спинов, т. е. когерентность спинов, в базисе собственных состояний спинов во вращающейся системе координат изменяются со временем известным образом [9]:

$$\rho_{k,n}(t) = (\rho_0)_{k,n} \exp(-i(E_n - E_k)t). \quad (8)$$

Здесь  $E_n, E_k$  — уровни энергии спин-гамильтониана во вращающейся системе координат (3).

Согласно выражениям (5), (7), (8), наблюдаемый в опыте дипольный момент (намагниченность) спинов есть сумма вкладов, которые осциллируют с частотами, равными разности энергии пар уровней,  $E_n - E_k$ , собственных состояний спин-гамильтониана во вращающейся системе координат (3).

После внезапного включения поля  $\mathbf{B}_1$  осцилляции наблюдаемого сигнала с разными частотами будут иметь разную амплитуду, причем некоторые частоты (связанные с определенными квантовыми когерентностями) могут и не проявляться. Это зависит от двух факторов.

Во-первых, это зависит от начальных значений когерентностей спинов  $(\rho_0)_{k,n}$  (5), (8) в базисе собственных состояний гамильтониана  $H_r$  во вращающейся системе координат. Если в момент внезапного включения микроволнового поля спины находились в термодинамическом равновесии (см. (5)), то речь идет о недиагональных элементах оператора  $S_z$  в представлении собственных функций спин-гамильтониана  $H_r$  (3).

Возможны и другие начальные состояния спинов. При импульсном фотовозбуждении молекул за счет спин-селективных безызлучательных синглет-триплетных переходов появляются триплетные возбужденные молекулы с неравновесной поляризацией спинов. Например, возможна ситуация, когда триплетные молекулы рождаются только в состояниях с проекцией спина  $m = \pm 1$ . Тогда начальную матрицу в (5) можно представить как  $\rho(0) = S_z^2$ .

Отметим, что начальное условие  $\rho(0) = S_z^2$  может реализоваться и в условиях термодинамического равновесия, если поле  $B_0$  достаточно мало и зеемановская энергия меньше энергии расщепления в нулевом поле.

Во-вторых, это зависит от того, какие когерентности спинов в базисе собственных состояний гамильтониана во вращающейся системе координат входят в оператор наблюдаемой в опыте намагниченности (см. оператор  $S_u$  в (5), (7)). Наблюдаемой

величиной в магнитном резонансе обычно является  $x$ -,  $y$ - или  $z$ -компонента магнитного дипольного момента спинов, т. е. в (5), (7)  $S_u \equiv S_x, S_y, S_z$ .

Ниже будет показано, что в предельной ситуации неселективного возбуждения переменным полем всех возможных спиновых переходов должна наблюдаться в хорошем приближении нутация Торри с частотой Раби для любых значений спина парамагнитных частиц. В этом случае эксперименты по нутации не дадут информации о величине спина.

Отметим, что неселективное возбуждение во многих ситуациях можно реализовать для ядерных спинов. Однако, как правило, ее нельзя реализовать для электронных спинов, так как обычно неоднородное уширение спектров ЭПР гораздо больше амплитуды поля  $B_1$ .

При селективном возбуждении только одного резонансного перехода также в достаточно хорошем приближении наблюдается практически нутация. В отличие от предыдущего случая неселективного возбуждения спинов частота нутации зависит от величины спина.

На первый взгляд может показаться, что наблюдение нутации при селективном возбуждении только одного резонансного перехода между спиновыми уровнями является удобным и универсальным методом для измерения величины спина парамагнитных частиц. Однако для реализации такого вида возбуждения должны быть выполнены определенные условия. Во-первых, частота Раби должна быть существенно меньше разности частот для выделенного нами перехода и для других частот в спектре ЭПР. Во-вторых, частота Раби должна быть достаточно большой, чтобы за время парамагнитной релаксации нутация Торри успела совершить хотя бы один период движения. Например, если время фазовой релаксации электронных спинов составляет примерно 1 мкс, то частота Раби должна быть не меньше 1 Гс. Это означает, что для селективного возбуждения только одного перехода в спектре ЭПР разница частот между выделенным резонансно возбуждаемым переходом и ближайшим по частоте другим переходом спинов (другой линией спектра ЭПР) должна быть больше нескольких гауссов.

В случае ЭПР-спектроскопии эти условия селективного возбуждения только одного резонансного спинового перехода нередко могут оказаться невыполнимыми одновременно. Поэтому для электронных спинов особенно актуальным является развитие теории нутации, когда характер возбуждения спинов не сводится к рассмотренным выше предельным типам возбуждения спинов.

В общем случае отклик системы на внезапное включение переменного поля не является нутацией по Торри. Однако это не означает, что в каких-то ситуациях нельзя из экспериментальных данных по «нутации» получить величину спина частиц. Регистрация «нутации» позволяет определить величину спина. Для этого надо сопоставлять результаты симуляции (теоретические расчеты «нутации») с экспериментальными данными.

## 2.2. Предельный случай неселективного возбуждения спинов

Неселективное возбуждение спинов реализуется в случае такого сильного поля  $B_1$ , когда частота Раби намного больше разброса частот переходов между собственными состояниями спин-гамильтониана  $H_0 - \omega S_z$ . Неселективное возбуждение спинов переменным полем означает, что при включенном переменном магнитном поле в спин-гамильтониане во вращающейся системе координат можно оставить только одно слагаемое:

$$H_r \approx \omega_1 S_x. \quad (9)$$

Движение спина с таким гамильтонианом легко находится. Действительно, собственные значения (уровни энергии) гамильтониана (9) хорошо известны для любого значения спина  $S$ . Они принимают значения

$$E = \{\omega_1 S, \omega_1(S-1), \dots, -\omega_1 S\}. \quad (10)$$

Для каждого из этих эквидистантно расположенных уровней энергии легко можно найти собственные функции.

Подставляя (9) в (7), получаем очень простое выражение для сигнала нутации для ситуации неселективного возбуждения спинов:

$$M_u = \text{Tr}\{S_u \exp(-i\omega_1 S_x t) S_z \exp(i\omega_1 S_x t)\}, \quad (11)$$

$$u = x, y, z.$$

Из (11) следует, что в условиях термодинамического равновесия в начальном состоянии квантовая когерентность есть только между соседними уровнями энергии  $m, m \pm 1$ , для которых частота перехода равна  $\omega_1$  (см. (10)). В результате в переходном сигнале нутации появляются осцилляции только с частотой Раби  $\omega_1$ , и мы получаем

$$\begin{aligned} M_y &= -2 \sin(\omega_1 t), \\ M_z &= 2 \cos(\omega_1 t), \\ M_x &= 0. \end{aligned} \quad (12)$$

Таким образом, при выполнении условия неселективного возбуждения спинов нутация может быть описана теорией Торри, если в момент внезапного включения переменного поля спины находились в термодинамическом равновесии и состояние спинов можно задавать оператором (6).

Согласно приведенным выше рассуждениям в случае неселективного возбуждения спинов (9), в принципе, в нутации могут проявляться когерентности с частотами  $\omega_1, 2\omega_1, \dots, 2\omega_1 S$ . Какие частоты проявятся, зависит от двух факторов. Во-первых, какие когерентности в базисе собственных состояний спин-гамильтониана во вращающейся системе координат присутствуют в системе спинов в начальный момент внезапного включения переменного поля. Во-вторых, какая конкретная физическая величина измеряется в эксперименте. Когда наблюдаемой величиной является  $M_y$ - или  $M_z$ -компонента намагниченности спинов и начальное состояние спинов задается уравнением (6), в «нутации» проявляется только одноквантовая когерентность, задаваемая спин-гамильтонианом (9).

### 2.3. Предельный случай селективного по частоте возбуждения спинов

Селективное по одной из частот возбуждение спинов можно реализовать в случае сравнительно слабого поля  $B_1$ , когда частота Раби  $\omega_1$  существенно меньше разброса частот переходов между собственными состояниями спин-гамильтониана спинов  $H_0 - \omega S_z$ . В этом случае селективного по частоте возбуждения спинов частота «нутации» зависит от величины спина парамагнитных частиц.

Чтобы наглядно показать, как в условиях селективного возбуждения спинов появляется зависимость частоты нутации от величины спина, рассмотрим систему частиц со спином  $S = 1$  и изотропным  $g$ -тензором и предположим, что спин-гамильтониан спинов состоит из энергии зеемановского взаимодействия спинов с постоянным магнитным полем  $B_0$  и энергии расщепления спиновых уровней в нулевом магнитном поле. Для дальнейших расчетов выберем энергию расщепления в простейшей форме в виде  $DS_z^2$ , т. е. спин-гамильтониан во вращающейся системе координат имеет вид [10]

$$H_r = (\omega_0 - \omega)S_z + DS_z^2 + \omega_1 S_x. \quad (13)$$

Например, слагаемое с  $D$  в приведенной форме может быть связано с диполь-дипольным взаимодействием двух спинов. Отметим, что появление расщепления спиновых уровней энергии в нулевом маг-

нитном поле,  $B_0 = 0$ , является следствием спин-зависимого взаимодействия. Например, когда мы говорим, что парамагнитная частица имеет электронный спин  $S = 1$ , подразумевается наличие, по крайней мере, двух электронов. Суммарный спин двух электронов может иметь мультиплетность 1 (суммарный спин  $S = 0$ , синглетное состояние пары спинов) или мультиплетность 3 ( $S = 1$ , триплетное состояние пары спинов). Например, благодаря обменному взаимодействию, синглетное состояние может быть весьма высоко возбужденным состоянием, а триплетное может быть основным состоянием, как в случае молекул кислорода.

В базисе собственных функций  $S_z$  имеем представление спин-гамильтониана (13) в виде

$$H_r = \begin{pmatrix} \omega_0 - \omega + D & \omega_1/\sqrt{2} & 0 \\ \omega_1/\sqrt{2} & 0 & \omega_1/\sqrt{2} \\ 0 & \omega_1/\sqrt{2} & -(\omega_0 - \omega) + D \end{pmatrix}. \quad (14)$$

Матрица (14) принимает более простую форму, если частоту переменного поля выбрать равной резонансной частоте одного из переходов, например,  $\omega = \omega_0 + D$ . При выполнении этого условия резонанса частот в рассматриваемой ситуации селективного возбуждения только резонансного перехода, когда  $\omega_1 < D$ , в линейном по  $\omega_1/D$  приближении спин-гамильтониан (14) можно записать как [4, 11]

$$H_r = \begin{pmatrix} 0 & \omega_1/\sqrt{2} & 0 \\ \omega_1/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2D \end{pmatrix}. \quad (15)$$

В приближении (15) слабое поле  $B_1$  не влияет на состояние спина с проекцией спина  $m = -1$ . Но даже очень слабое поле  $B_1$  эффективно смешивает два вырожденных состояния спина с проекциями  $m = 1$  и  $m = 0$ . Собственные значения и собственные состояния  $H_r$  (15) равны

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{\omega_1}{\sqrt{2}}, & \Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|+1\rangle + |0\rangle), \\ E_2 &= -\frac{\omega_1}{\sqrt{2}}, & \Psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (-|+1\rangle + |0\rangle), \\ E_3 &= 2D, & \Psi_3 &= |-1\rangle. \end{aligned} \quad (16)$$

Используя (7), (15), (16), получаем

$$\begin{aligned} M_y &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \sin(\sqrt{2}\omega_1 t), \\ M_z &= \frac{1}{2} (3 + \cos(\sqrt{2}\omega_1 t)). \end{aligned} \quad (17)$$

Видно, что разность первых двух собственных значений (16) дает частоту нутации  $\sqrt{2}\omega_1$ .

Таким образом, в двух предельных ситуациях (неселективное возбуждение и селективное резонансное возбуждение одного из переходов) нутация происходит с разными частотами  $\omega_1$  (12) и  $\sqrt{2}\omega_1$  (17), соответственно. Но оказывается, есть еще одно различие нутации в этих предельных ситуациях. При неселективном возбуждении конец вектора намагниченности описывает окружность в плоскости, перпендикулярной  $\mathbf{B}_1$  (см. (12)), а в случае селективного возбуждения описывает эллипс (см. (17)). При этом большая полуось (вдоль  $M_y$ ) в  $\sqrt{2}$  раза больше малой полуоси эллипса (вдоль  $M_z$ ) (рис. 1).

Осцилляции с малой амплитудой на рис. 1b связаны с тем, что переменное поле в небольшой мере возбуждает и нерезонансный переход. Когда мы говорим «селективное резонансное возбуждение спинов», это не означает, что возбуждается только один резонансный переход. В реальности другие, нерезонансные, переходы также возбуждаются, правда, с гораздо меньшей эффективностью, чем резонансный переход.

Приведенные для спина  $S = 1$  рассуждения можно легко обобщить на произвольные спины. Для этого предположим, что из-за достаточно большого расщепления уровней энергии спинов в нулевом магнитном поле  $B_0$  при заданной частоте переменного поля эффективно возбуждается только резонансный переход с изменением проекции спина  $m$  ( $m, m - 1$ , см. (4)). Если выполняются условие резонансного возбуждения одной из возможных линий в спектре ЭПР для гамильтониана  $H_0$  и условия пренебрежимо малого возбуждения других (нерезонансных) линий, то проявляется нутация с частотой [4, 5]

$$\Omega_{nut} = 2\omega_1(S_x)_{m,m-1} = \omega_1\sqrt{(S+m)(S-m+1)}. \quad (18)$$

Таким образом, при селективном резонансном возбуждении переходов между двумя уровнями с квантовыми числами  $m, (m - 1)$  может проявляться нутация с частотой, равной удвоенному матричному элементу резонансного перехода, вызванного взаимодействием поля  $B_1$  со спинами. Эта частота нутации максимальна при минимальных значениях  $m$ . Действительно, при наибольшем значении  $m = S$  имеем  $\Omega_{nut} = \omega_1\sqrt{2S}$  (см. (18)). При минимальном значении  $m$  частота нутации разная для целых и полуцелых спинов. Для целых значений  $S$

имеем  $\Omega_{nut} = \omega_1\sqrt{S(S+1)}$ , а для полуцелых  $S$  получаем  $\omega_{nut} = \omega_1(S+1/2)$ . Зависимость частоты нутации от того, какой резонансный переход возбуждается переменным полем, позволяет определять величину спина, сравнивая результаты, полученные при возбуждении разных переходов.

#### 2.4. Общий случай возбуждения спинов

В общем случае нужно определить собственные значения и собственные состояния спин-гамильтониана во вращающейся системе координат,  $H_r$  (3), и в итоге временную зависимость «нутации» можно рассчитать только численно.

Для иллюстрации на рис. 2 для спина  $S = 1$  со спин-гамильтонианом (13) приведены рассчитанные зависимости  $M_y$ -компоненты намагниченности после внезапного включения переменного поля.

Отметим, что период колебаний равен  $T = 2\pi/\omega$ . На рис. 2 все кривые рассчитаны для  $\omega_1 = 1$  Гс. В этих единицах для колебаний с частотой  $\omega_1 = 1$  Гс период колебаний равен  $T = 2\pi = 6.28$  в единицах 1/Гс. Период колебаний с частотой  $\sqrt{2}\omega_1$  равен  $T = 4.44$  1/Гс.

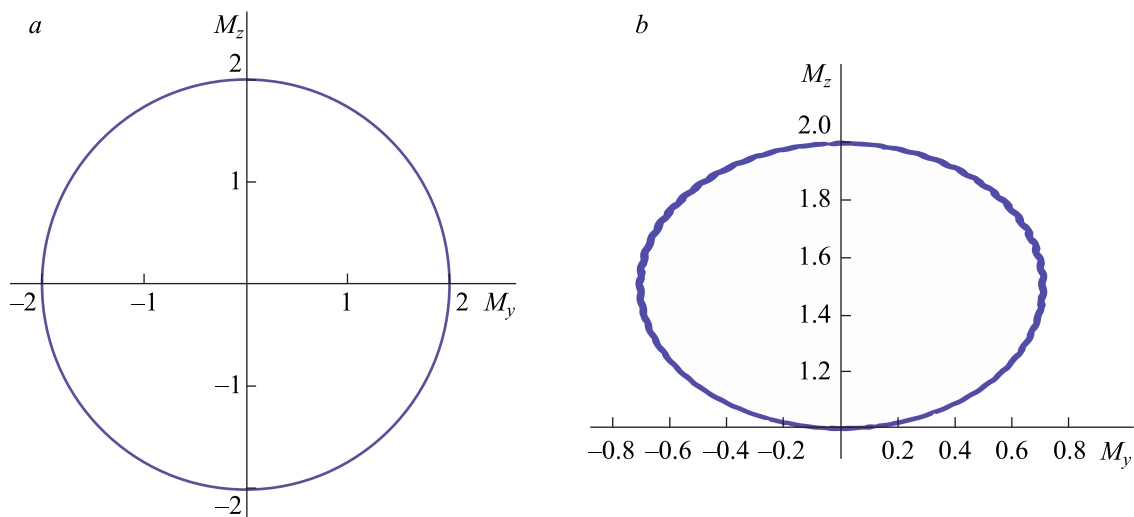
На рис. 2 видно, что в отсутствие расщепления в нулевом поле ( $D = 0$ , синяя кривая на рис. 2a) период нутации равен 6.28, т. е. частота нутации равна  $\omega_1 = 1$  Гс. Это ожидаемый результат, так как в этом случае реализуется неселективное возбуждение спинов, и поэтому  $\Omega_{nut} = \omega_1$  (см. (14)).

Когда расщепление в нулевом поле намного больше  $\omega_1$  (красная кривая для  $D = 20$  Гс на рис. 2a) период осцилляций практически совпадает с ожидаемым результатом для случая селективного возбуждения спинов: период нутации 4.44 1/Гс, т. е. частота нутации совпадает с  $\sqrt{2}\omega_1$  (см. (19)).

В обеих указанных выше предельных ситуациях наблюдаемая величина осциллирует с одной частотой,  $\omega_1$  или  $\sqrt{2}\omega_1$ , в случае неселективного или селективного резонансного возбуждения спинов, соответственно.

Для промежуточного значения  $D = 0.5$  Гс (см. рис. 2a и 2b) в наблюдаемый сигнал вносит вклад не одна, а все три возможные когерентности (одноквантовые и двухквантовые осциллирующие слагаемые наблюдаемой компоненты намагниченности).

Численными расчетами была найдена зависимость наблюдаемой в опыте величины в ситуации



**Рис. 1.** Траектории движения конца вектора намагниченности при неселективном (а) и селективном (b) возбуждениях спина. Расчеты проведены для  $\omega_1 = 1$  Гс,  $D = 0$  (а) и  $D = 40$  Гс (b). В этой статье частоты измеряются в гауссах. Чтобы перевести частоты в рад/с, надо величину в гауссах умножить на гиромагнитное отношение. Например, для свободного электрона надо умножить на  $1.76 \cdot 10^7$ .

$D = 0.5$  Гс,  $\omega_1 = 1$  Гс,  $\omega = \omega_0 + D$ :

$$M_y = -0.76 \sin(1.05t) - 0.9 \sin(1.25t) - 0.024 \sin(2.3t). \quad (19)$$

Для этих параметров собственные значения спин-гамильтониана во вращающейся системе координат равны

$$E_1 = 1.45 \text{ Гс}, \quad E_2 = -0.85 \text{ Гс}, \quad E_3 = 0.40 \text{ Гс}. \quad (20)$$

В этом конкретном примере, основной вклад в наблюдаемую «нутацию» вносят вклад когерентности между состояниями  $1 \leftrightarrow 3$  и  $2 \leftrightarrow 3$ , а когерентность состояний  $1 \leftrightarrow 2$  вносит пренебрежимо малый вклад.

В предельной ситуации, при  $D \gg \omega_1$ , при селективном резонансном возбуждении спинового перехода частота нутации зависит от величины спина (см. (19)). Для спина  $S = 1$  частота нутации в этом случае равна  $\sqrt{2}\omega_1$  (см. (19)).

В интервале  $|D| \leq 2\omega_1$  могут проявляться осцилляции с двумя или тремя частотами. Когда вклады двух осцилляций сопоставимы, может наблюдаться их биение, как показывает кривая на рис. 2b.

В реальных ситуациях в эксперименте наблюдаются только такие осцилляции, период которых меньше времени декогеренции спинов. Поэтому в эксперименте могут наблюдаться только несколько периодов колебаний. В этой ситуации есть возможность ошибочно принять за период «нутации» мо-

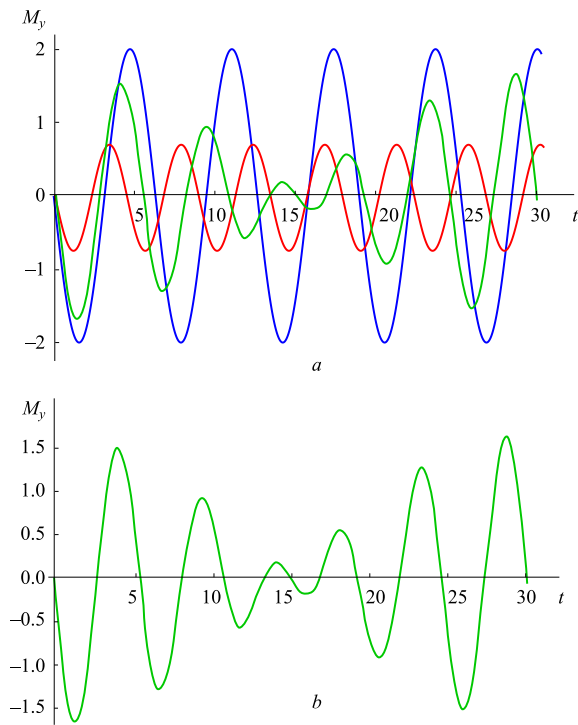
мент времени первого прохождения наблюдаемого сигнала через нуль.

На рис. 2a моменты времени  $t^*$ , когда наблюдаемый сигнал проходит через нуль в первый раз в предельных случаях  $D = 0$  и  $D \gg \omega_1$ , равны периоду нутации в соответствующих предельных ситуациях.

В промежуточном случае  $D = 0.5$  Гс,  $\omega_1 = 1$  Гс момент времени  $t^*$ , когда наблюдаемый сигнал проходит через нуль в первый раз, не дает периода осцилляций ни одной из когерентностей. Например, в случае, когда две когерентности вносят практически одинаковый вклад в сигнал нутации, время  $t^*$  равно периоду колебаний с частотой, равной половине суммы частот двух спиновых когерентностей.

Таким образом, в общем случае определение спина из данных по «нутации» оказывается не таким форсированным, как в предельных случаях очень малого и очень большого расщеплений в нулевом магнитном поле. Однако это не означает, что в общем случае из экспериментальных данных по «нутации» нельзя определить величину спина. Можно измерить «нутацию» при нескольких значениях  $\omega_1$ , которые соответствуют той или иной степени селективности возбуждения, и симулировать численными расчетами экспериментальные данные.





**Рис. 2.** (В цвете онлайн) а) Зависимости от времени  $M_y$ -компоненты намагниченности после внезапного включения переменного поля с частотой  $\omega_1 = 1$  Гс (синяя, зеленая, красная кривые соответствуют  $D = 0, 0.5, 20$  Гс). б) — кривая для  $D = 0.5$  Гс приведена отдельно, чтобы лучше высветить биение двух осциллирующих вкладов с разными частотами. Все расчеты приведены для случая, когда несущая частота переменного поля совпадает с одной из резонансных частот спинов, в этих расчетах выбран резонансный переход на частоте  $\omega = \omega_0 + D$ . Время на оси абсцисс на рис. 2–4, 7, 8 надо умножить на  $(2\pi/1.76) \cdot 10^{-7}$ , чтобы перевести в секунды. Для поля 1 Гс угловая частота  $\omega_1 = 1.76 \cdot 10^7$  рад/с, или  $\nu_1 = 2.8$  МГц

### 2.5. Изменение длины вектора намагниченности при «нутации» за счет спиновой динамики, а не парамагнитной релаксации

В этой работе рассматривается поведение «нутации» только за счет спиновой динамики и не учитывается релаксация спинов к состоянию термодинамического равновесия. В такой ситуации оказалось, что рассчитанные по уравнению (7) проекции вектора дипольной намагниченности на оси координат  $x, y, z$  дают вектор, длина которого довольно сложным образом осциллирует со временем. Иллюстрация этого наблюдения будет приведена ниже.

Это наблюдение побуждает посмотреть на динамику спинов при «нутации» с другой позиции.

Хорошо известно, что для описания квантовых систем можно использовать математический аппарат Гейзенберга. В этом подходе уравнения движения записываются непосредственно для измеряемых в опыте величин. Такими величинами в изучаемой задаче являются проекции дипольной поляризации и компоненты мультипольных поляризаций спинов [12, 13]. Можно отметить, что подход Гейзенберга был успешно использован, например, в теории поляризации спинов, индуцированной спин-зависящей рекомбинацией радикальных пар [14, 15]. В следующем разделе этот подход реализован для анализа влияния спин-спинового взаимодействия на «нутацию» спинов.

### 3. ОБОБЩЕННЫЕ УРАВНЕНИЯ СПИНОВОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ И «НУТАЦИЯ» СПИНОВ

Выше уже неоднократно отмечалось, что теория Торри не описывает в общем случае «нутацию» спинов. Это не удивительно. Торри использовал уравнения Блоха для намагниченности. Уравнения Блоха предполагают, что три проекции намагниченности дают полное описание системы спинов. В квантовой теории только для невзаимодействующих частиц со спином  $S = 1/2$  три проекции спина задают полное описание. Например, для частицы со спином  $S = 1$  для полного описания надо задавать уже не только три проекции спинового момента, но и пять компонент спинового квадрупольного момента [12].

Поэтому при анализе движения спинов в условиях, когда проявляются спиновые взаимодействия, попытки использовать уравнения Блоха как эквивалентную модель для описания динамики спинов не оправданы. Чтобы наглядно высветить роль мультипольных моментов в движении дипольного момента, полезно записать квантовые уравнения движения для полного набора физических величин, для дипольного и мультипольных моментов.

Для демонстрации такого подхода к описанию спиновой динамики в данной работе детально рассмотрена простейшая модельная система парамагнитных частиц со спином  $S = 1$ , которые не взаимодействуют между собой, но для каждого спина была учтена так называемая энергия расщепления спиновых уровней в нулевом магнитном поле.

Для частиц со спином  $S = 1$  получена система уравнений для полного набора физических величин, которые описывают состояние спина. Численно рассчитана динамика каждой проекции дипольного момента спина и каждой компоненты квадрупольного

момента после внезапного включения переменного поля.

Показано, что в условиях, когда энергия спин-спиновых взаимодействий соизмерима с энергией взаимодействия спинов с переменным магнитным полем, важную роль играет обратимое взаимное превращение дипольной и квадрупольной поляризации спинов.

### 3.1. Взаимопревращения дипольного и квадрупольного моментов на примере парамагнитных частиц со спином $S = 1$

Рассмотрим систему частиц со спином  $S = 1$  и изотропным  $g$ -тензором и предположим, что спин-гамильтониан включает энергию зеемановского взаимодействия спинов с постоянным магнитным полем  $B_0$  и энергию расщепления спиновых уровней в нулевом магнитном поле в виде  $DS_z^2$ , т.е. спин-гамильтониан во вращающейся системе координат имеет вид (см. (13))

$$\mathbf{H}_r = (\omega_0 - \omega)\mathbf{S}_z + DS_z^2 + \omega_1\mathbf{S}_x.$$

Все расчеты далее проведены при предположении, что частота переменного поля равна  $\omega = \omega_0 + D$ . Эта частота переменного поля является резонансной для одного из переходов в стационарном спектре ЭПР в условиях линейного отклика для спина  $S = 1$  со спин-гамильтонианом

$$\mathbf{H}_0 = \omega_0\mathbf{S}_z + DS_z^2.$$

Любое состояние спина  $S = 1$  задается матрицей плотности  $3 \times 3$ , т.е. девятью числами. Учитывая условие нормировки и свойство эрмитовости матрицы плотности,  $\rho_{km} = \rho_{mk}^*$  [9], получаем, что восемь измеряемых в опыте физических величин также могут дать полное описание состояния спина  $S = 1$ . Этими величинами являются три проекции спина и пять компонент квадрупольного тензора (квадрупольного момента) [12]:

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_x, \mathbf{S}_y, \mathbf{S}_z, \\ \mathbf{Q}_{xxyy} = \mathbf{S}_x\mathbf{S}_x - \mathbf{S}_y\mathbf{S}_y, \\ \mathbf{Q}_{zz} = \mathbf{S}_z\mathbf{S}_z - \frac{2}{3}\mathbf{F}, \\ \mathbf{Q}_{xy} = \mathbf{S}_x\mathbf{S}_y + \mathbf{S}_y\mathbf{S}_x, \\ \mathbf{Q}_{xz} = \mathbf{S}_x\mathbf{S}_z + \mathbf{S}_z\mathbf{S}_x, \\ \mathbf{Q}_{yz} = \mathbf{S}_y\mathbf{S}_z + \mathbf{S}_z\mathbf{S}_y. \end{aligned} \quad (21)$$

Здесь  $\mathbf{F}$  — единичный оператор. Операторы (21) вместе с единичным оператором составляют полный ортогональный базис операторов.

Для всех проекций спинового момента  $\mathbf{S}_x$ ,  $\mathbf{S}_y$ ,  $\mathbf{S}_z$  и компонент квадрупольных тензоров  $\mathbf{Q}_{km}$  можно написать уравнение движения Гейзенберга. Для произвольного оператора  $\mathbf{A}$  имеем уравнение

$$\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = i[\mathbf{H}, \mathbf{A}]. \quad (22)$$

Для операторов (21) получаем следующую систему линейных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{S}_x}{\partial t} &= D\mathbf{S}_y - D\mathbf{Q}_{yz}, \\ \frac{\partial \mathbf{S}_y}{\partial t} &= -D\mathbf{S}_x - \omega_1\mathbf{S}_z + D\mathbf{Q}_{xz}, \\ \frac{\partial \mathbf{S}_z}{\partial t} &= \omega_1\mathbf{S}_y, \\ \frac{\partial \mathbf{Q}_{xy}}{\partial t} &= -2D\mathbf{Q}_{xxyy} - \omega_1\mathbf{Q}_{xz}, \\ \frac{\partial \mathbf{Q}_{xz}}{\partial t} &= -D\mathbf{S}_y + \omega_1\mathbf{Q}_{xy} + D\mathbf{Q}_{yz}, \\ \frac{\partial \mathbf{Q}_{yz}}{\partial t} &= D\mathbf{S}_x - \omega_1\mathbf{Q}_{xxyy} - 3\omega_1\mathbf{Q}_{zz} - D\mathbf{Q}_{xz}, \\ \frac{\partial \mathbf{Q}_{zz}}{\partial t} &= \omega_1\mathbf{Q}_{yz}, \\ \frac{\partial \mathbf{Q}_{xxyy}}{\partial t} &= 2D\mathbf{Q}_{xy} + \omega_1\mathbf{Q}_{yz}. \end{aligned} \quad (23)$$

Из этих уравнений видно, что при  $D = 0$  нет взаимного превращения дипольного и квадрупольного моментов, переменное поле не индуцирует таких превращений. Спиновые взаимодействия ( $D \neq 0$ ) вызывает обратимое превращение дипольного и квадрупольного моментов.

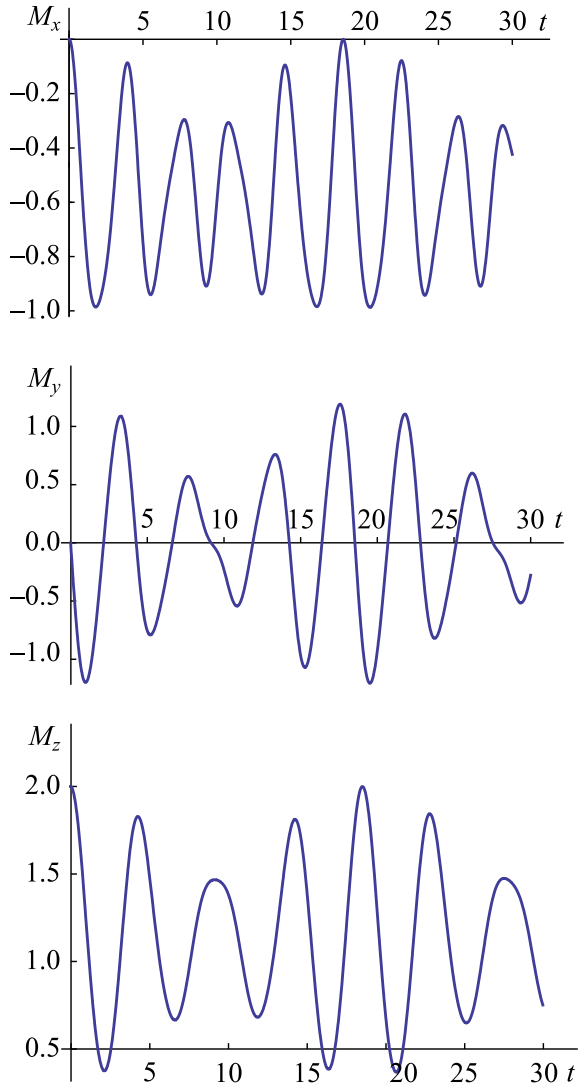
Отметим, что при  $D = 0$  уравнения (23) для проекций дипольного момента совпадают с уравнениями Блоха без учета парамагнитной релаксации.

Измеряемые в эксперименте средние значения проекций спина (намагниченности) и компонент квадрупольного момента равны

$$\begin{aligned} S_u &\equiv \langle S_u \rangle = \text{Tr}(S_u \rho(0)), \\ Q_{uv} &\equiv \langle Q_{uv} \rangle = \text{Tr}(Q_{uv} \rho(0)), \\ u, v &= x, y, z. \end{aligned} \quad (24)$$

Здесь  $\rho(0)$  — начальная матрица плотности спинов в момент внезапного включения поля  $B_1$ . Если спины находились в термодинамическом равновесии, то в высокотемпературном приближении в (24) величины  $\rho(0)$  можно считать равной  $S_z$  (6).

Из уравнений (23), (24) видно, что средние значения физических величин (24) подчиняются тем же самым уравнениям (23) для операторов соответствующих физических величин.



**Рис. 3.** Зависимости от времени проекций намагниченности спинов после внезапного включения переменного поля. Начальное состояние спинов считается равновесным (6). Параметры расчетов:  $\omega = \omega_0 + D$ ,  $\omega_1 = 1$  Гс,  $D = 1$  Гс

Систему линейных дифференциальных уравнений (23) для средних значений (24) надо решать при начальных условиях, которые задаются матрицей плотности спина в момент внезапного включения переменного поля. Если спины находились в состоянии термодинамического равновесия и начальное состояние спинов дается выражением (6), то «нутация» спинов стартует из состояния, когда есть единственное отличное от нуля начальное условие:  $S_z(0) = 2$ , а все остальные проекции дипольного момента и все компоненты квадрупольного момента равны нулю.

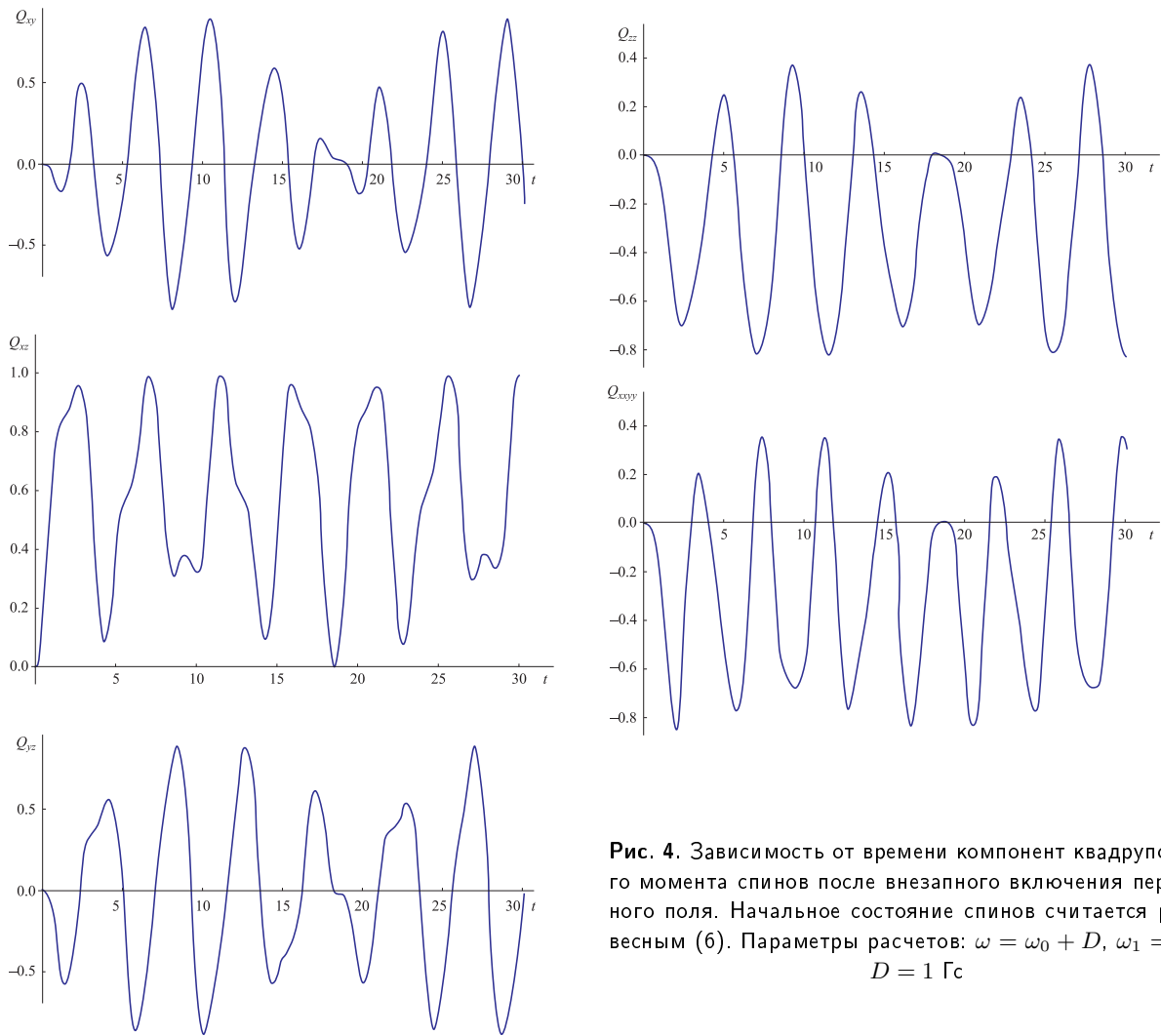
При фотовозбуждении молекулы могут быть созданы в триплетном состоянии с неравновесной

поляризацией электронных спинов. Например, начальное состояние спина может описываться матрицей плотности  $\rho(0) = S_z^2$  [5, 15]. В этом случае уравнения (23) для средних значений (24) надо решать со следующими начальными условиями:  $Q_{zz}(0) = 2/3$ , а все остальные величины равны нулю. «Нутация» спинов стартует из состояния, в котором дипольный момент равен нулю и только одна из компонент квадрупольного момента не равна нулю. В этом случае в эксперименте по «нутации» сначала сигнал будет равен нулю, а отличный от нуля сигнал будет наблюдаться только по мере превращения квадрупольного момента в дипольный, так как обычно в эксперименте регистрируется одна из проекций дипольного момента. Таким образом, если в эксперименте на малых временах наблюдается нарастание сигнала, то это означает, что к моменту включения микроволнового поля спин находился в состоянии с отличной от нуля квадрупольной поляризацией. Такое поведение «нутации» и наблюдается в экспериментах при поляризации спинов электронов электронно-возбужденных органических молекул по так называемому триплетному механизму поляризации спинов [5, 8, 15].

Заслуживает внимания тот факт, что вторые производные наблюдаемых величин также приводят к системе линейных уравнений

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2 S_x}{\partial t^2} &= D(2D(-S_x + S_{xz}) + (S_{xxyy} - S_z + 3S_{zz})\omega_1), \\
 \frac{\partial^2 S_y}{\partial t^2} &= 2D^2(-S_y + S_{yz}) + S_{xy}D\omega_1 - S_y\omega_1^2, \\
 \frac{\partial^2 S_z}{\partial t^2} &= -\omega_1(D(S_x - S_{xz}) + S_z\omega_1), \\
 \frac{\partial^2 S_{xxyy}}{\partial t^2} &= -4D^2S_{xxyy} + D\omega_1(S_x - 3S_{xz}) - (S_{xxyy} + 3S_{zz})\omega_1^2, \\
 \frac{\partial^2 S_{zz}}{\partial t^2} &= -\omega_1(D(-S_x + S_{xz}) + (S_{xxyy} + 3S_{zz})\omega_1), \\
 \frac{\partial^2 S_{xy}}{\partial t^2} &= -4D^2S_{xy} + D\omega_1(S_y - 3S_{yz}) - S_{xy}\omega_1^2, \\
 \frac{\partial^2 S_{xz}}{\partial t^2} &= 2D^2(S_x - S_{xz}) + D\omega_1(-3S_{xxyy} + S_z - 3S_{zz}) - S_{xz}\omega_1^2, \\
 \frac{\partial^2 S_{yz}}{\partial t^2} &= 2D^2(S_y - S_{yz}) - 3D\omega_1S_{xy} - 4S_{yz}\omega_1^2.
 \end{aligned}
 \tag{25}$$

Необходимые для решения этих уравнений начальные условия задаются начальными значениями на



**Рис. 4.** Зависимость от времени компонент квадрупольного момента спинов после внезапного включения переменного поля. Начальное состояние спинов считается равновесным (6). Параметры расчетов:  $\omega = \omega_0 + D$ ,  $\omega_1 = 1$  Гс,  $D = 1$  Гс

блюдаемых величин в момент  $t = 0$ , первые производные при  $t = 0$  даются уравнениями (24).

Эти уравнения очень интересны тем, что по форме они совпадают с уравнениями связанных колебаний гармонических осцилляторов. Есть и одна особенность. Коэффициенты связи разных пар осцилляторов могут иметь разные знаки.

Очевидно, что для любой системы спинов со спин-гамильтонианом, который не изменяется со временем, для полного набора измеряемых на опыте физических величин можно записать аналогичную (25) систему уравнений связанных уравнений «гармонических осцилляторов».

В предельных случаях уравнения (23), (25) значительно упрощаются. Если расщепления в нулевом поле нет, в уравнениях (23), (25) надо положить  $D = 0$ . Тогда дипольный и квадрупольный моменты не обмениваются. Например, уравнения (25) для

дипольного момента дают

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \langle S_x \rangle}{\partial t^2} &= 0, \\ \frac{\partial^2 \langle S_y \rangle}{\partial t^2} &= -\omega_1^2 \langle S_y \rangle, \\ \frac{\partial^2 \langle S_z \rangle}{\partial t^2} &= -\omega_1^2 \langle S_z \rangle. \end{aligned} \tag{26}$$

Как и ожидалось, в этом случае вектор дипольного момента во вращающейся системе координат вращается в плоскости  $yz$  по окружности с частотой  $\omega_1$ , а в лабораторной системе координат совершает нутацию Торри.

При наличии расщепления в нулевом поле движение вектора дипольного момента, согласно уравнениям (23), (25), происходит по гораздо более сложной траектории. Для демонстрации этого ниже приводятся результаты численного решения уравнений (23).

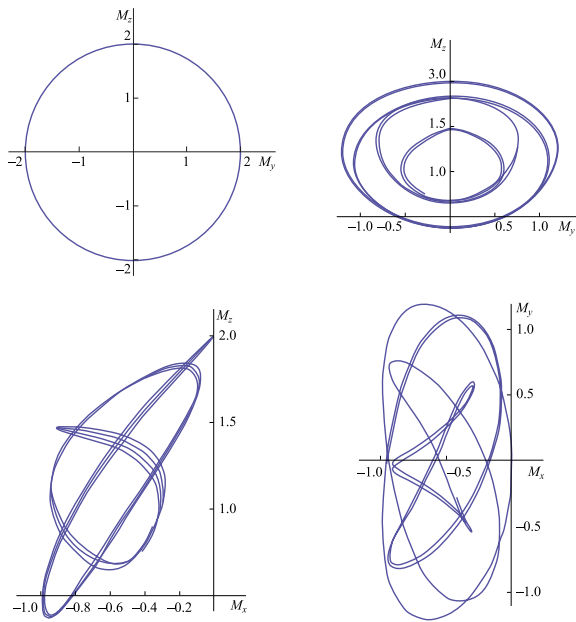


Рис. 5. Траектории движения конца вектора дипольного момента в проекции на разные плоскости, нарисованные на основе временных зависимостей, приведенных на рис. 3

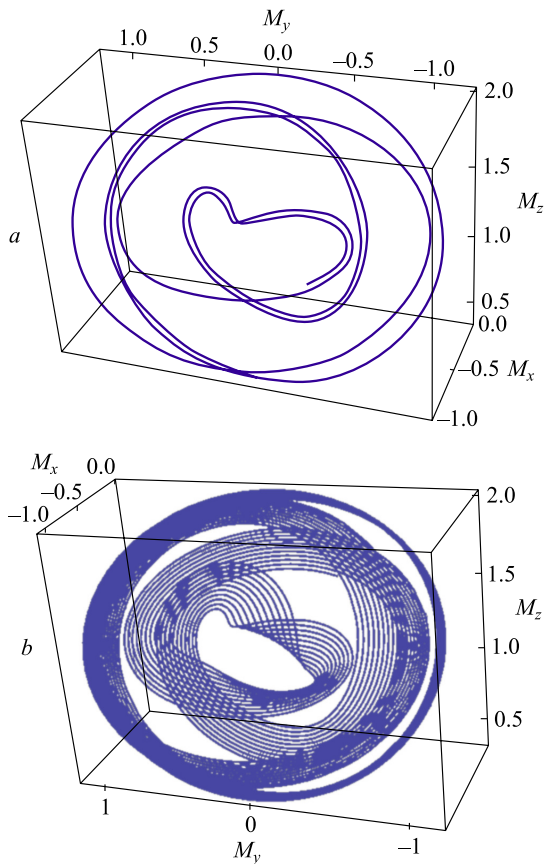


Рис. 6. Трехмерное представление движения вектора дипольного момента спина для  $t = 30$  (a) и  $t = 200$  (b). Параметры расчета те же, что на рис. 3

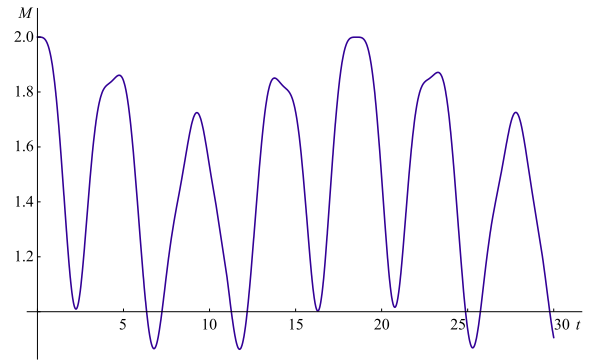


Рис. 7. Рассчитанная по данным рис. 3 зависимость от времени длины вектора дипольного момента намагниченности спина  $M = \sqrt{M_x^2 + M_y^2 + M_z^2}$ . Параметры расчета те же, что на рис. 3

### 3.2. Проявления расщепления в нулевом поле в «нутаии» спина $S = 1$

«Нутаия» спинов зависит от соотношения параметров  $\omega_1$  и  $D$ . В предельных случаях  $\omega_1/|D| \gg 1$  и  $\omega_1/|D| \ll 1$  в хорошем приближении движение вектора намагниченности является нутаией Торри соответственно с частотами  $\omega_1$  и  $\sqrt{2}\omega_1$ . Когда  $\omega_1$  и  $D$  сопоставимы, движение спина происходит гораздо более сложным образом. Для иллюстрации на рис. 3 приведены рассчитанные зависимости проекций дипольного момента (намагниченности) спина для  $\omega_1 = 1$  Гс и  $D = 1$  Гс.

Чтобы движение в рассматриваемом случае можно было бы описать нутаией Торри, проекции намагниченности во вращающейся системе координат должны были бы изменяться со временем с некоторой частотой нутаии  $\Omega_{nut}$  (см. выражение (12)) [1, 2].

Приведенные на рис. 3 кривые показывают, что динамику спинов никак нельзя описывать с одной частотой осцилляций проекций спинового момента. Рисунок 3 также четко демонстрирует, что во временной зависимости проекций проявляется биение частот. Для данного конкретного набора параметров основной вклад вносят два колебания с разными частотами.

Для демонстрации обратимого взаимопревращения дипольного и квадрупольного моментов спинов в условиях нутаии на рис. 4 приведена временная зависимость компонент квадрупольного момента для тех же значений параметров системы, для которых на рис. 3 приведены временные зависимости проекций дипольного момента.

Сравнение временных зависимостей дипольного (рис. 3) и квадрупольного (рис. 4) моментов пока-

зывает, что для выбранных параметров с периодом около 1 мкс происходит взаимопревращение дипольного и квадрупольного моментов.

Сильное отличие траектории движения вектора конца вектора дипольного момента спина в пространстве для рассматриваемого набора параметров, найденной из решения уравнения (23), с одной стороны, от траектории, ожидаемой по теории Торри, с другой стороны, наглядно выражают параметрические кривые проекций этих траекторий на разные плоскости (рис. 5) и трехмерное представление (рис. 6).

Для сравнения на рис. 5 приведена также проекция на плоскость  $yz$  в случае, если бы проекции дипольного момента на оси задавались уравнениями (12), которые соответствуют нутации Торри, она является окружностью (см. кривую в верхнем ряду слева). В случае нутации Торри (12) проекции на плоскости  $xu$  или  $xz$  вырождаются в линию на оси  $y$  или  $z$ , соответственно. Наилучшее представление о движении вектора дипольного момента дает его трехмерное представление (см. рис. 6).

Отметим, что в отсутствие расщепления в нулевом поле (при  $D = 0$ ) реализуется нутация Торри. На рис. 3, 5 и 6 хорошо видно, что включение расщепления в нулевом магнитном поле  $B_0$  принципиально изменяет траекторию движения конца вектора дипольного момента спина.

Это очевидно. Но приведенные результаты расчета позволяют сделать еще одно менее очевидное, но важное наблюдение. Выясняется, что со временем изменяется не только направление вектора дипольного момента, но и длина этого вектора. Используя данные на рис. 3, с помощью формулы

$$M = \sqrt{M_x^2 + M_y^2 + M_z^2}$$

можно рассчитать длину этого вектора в любой момент времени (рис. 7). Этот рисунок показывает, что проявляются колебания как минимум с двумя частотами, так как явно виден эффект биения колебаний.

Колебания длины вектора дипольного момента при наличии расщепления в нулевом поле ( $D \neq 0$ ) объясняются обратимыми превращениями дипольного и квадрупольного моментов, которые описываются уравнениями (23).

Наблюдаемая «нutation» вектора намагниченности зависит от начального состояния спинов. Приведенные выше численные расчеты были проведены для ситуации, когда в момент внезапного включения переменного поля спины находятся в термо-

динамическом равновесии (см. (6)). Но как уже отмечалось, начальное состояние спинов может быть неравновесным. Например, при фотовозбуждении органических молекул нередко молекулы в триплетном возбужденном состоянии находятся в состоянии с большим квадрупольным спиновым моментом [4, 5]. Решая уравнения (3) при начальном состоянии с ненулевой компонентой квадрупольной поляризации спинов,  $\rho(0) = S_z^2$ , находим проекции дипольного момента. Результаты показаны на рис. 8.

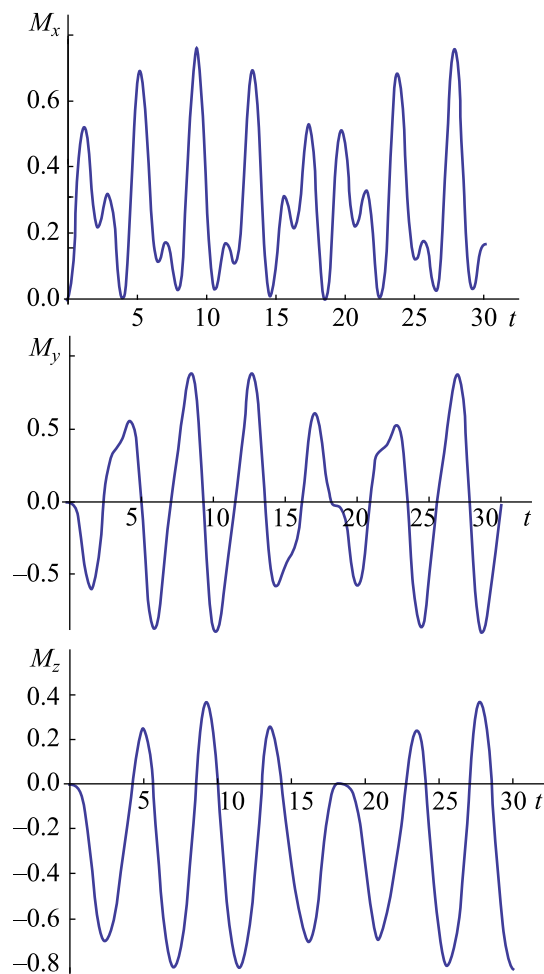


Рис. 8. Зависимости от времени проекций намагниченности спинов после внезапного включения переменного поля. Начальное состояние спинов считается равным  $\rho(0) = S_z^2$ . Параметры расчетов:  $\omega = \omega_0 + D$ ,  $\omega_1 = 1$  Гс,  $D = 1$  Гс

Результаты, приведенные на рис. 3 и рис. 8, различаются только тем, что они получены для разных начальных состояний спинов. В случае рис. 3 в начальный момент спины имеют только дипольную поляризацию, а в случае рис. 8 отлична от нуля только квадрупольная поляризация. Видно, что временное поведение наблюдаемого в опыте спиново-

го дипольного момента очень сильно зависит от начального состояния спинов. Можно отметить, что на рис. 3 в начальный момент  $z$ -проекция намагниченности имеет наибольшее значение, а в условиях рис. 8 все проекции дипольного момента стартуют с нулевого значения. В обоих случаях наблюдаемая проекция дипольного момента является суммой вкладов осциллирующих слагаемых. Но эти осцилляции с разными частотами могут входить с совершенно разными амплитудами в наблюдаемую величину.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение отклика системы спинов на внезапное включение переменного магнитного поля («нутация») позволяет, в принципе, определить все магнитно-резонансные параметры спинов. Регистрация «нутации» может быть хорошим методом для определения суммарного спина электронов парамагнитных частиц. Несмотря на большой потенциал этот метод довольно редко используется, например, в ЭПР-спектроскопии. В какой-то мере это можно объяснить тем, что теория «нутации» не привлекла достаточного внимания. На самом деле сегодняшний уровень теории спиновой динамики позволяет численно симулировать ожидаемую «нутацию» спинов во многих ситуациях.

Целью работы было выявить некоторые общие свойства динамики спинов при их «нутации». Чтобы облегчить задачу, мы не рассматривали эффект парамагнитной релаксации спинов, а сосредоточились на анализе динамики спинов с учетом спин-спинового взаимодействия и взаимодействия спинов с внешним переменным магнитным полем произвольной мощности. Рассмотрение было проведено в двух представлениях: с использованием квантовой механики в формулировке Шредингера и в формулировке Гейзенберга. В формулировке Шредингера полное описание спиновой системы дается волновой функцией (или матрицей плотности). По Гейзенбергу состояние системы задается полным набором измеримых на опыте физических величин систем. Оба подхода в конечном итоге приводят к совершенно одинаковым результатам. Но на промежуточных стадиях они оперируют разными понятиями, используют разный «язык». Разные подходы позволяют лучше понять то, что происходит со спинами в ходе их движения в тех или иных условиях, в частности, при «нутации».

Традиционно квантовая теория «нутации» строится с использованием подхода Шредингера [5, 6, 13]. Тогда сложный сигнал нутации, который представляет собой сумму вкладов, осциллирующих с разными частотами, интерпретируется как проявление разных одноквантовых и многоквантовых когерентностей. В этой работе показано, что подход Гейзенберга позволяет интерпретировать сложное поведение сигнала «нутации» по-другому и дает более наглядное описание поведения наблюдаемого сигнала. В экспериментах по «нутации» измеряемой величиной обычно является одна из проекций дипольного момента спинов. Однако в системе взаимодействующих между собой спинов дипольные моменты спинов не дают полного описания состояния спинов. Наряду с дипольной поляризацией спинов надо учитывать соответствующие мультипольные поляризации (моменты) спинов. Когда спин-спиновые взаимодействия успевают проявить себя в интервале переходного режима «нутации», во временной зависимости намагниченности помимо собственно нутации дипольного момента в магнитных полях проявляются, с одной стороны, периодические изменения величины дипольного момента за счет его обратимого превращения в мультипольные моменты и, с другой стороны, периодические изменения компонент мультипольных моментов.

Результаты данной работы позволяют сформулировать следующие заключения.

1. Уравнения Блоха не могут быть использованы для описания «нутации» взаимодействующих спинов (включая расщепление спиновых уровней энергии в нулевом магнитном поле).
2. «Нутация» дипольного момента спинов с учетом спин-спинового взаимодействия не может быть сведена к нутации Торри, в принципе.
3. «Нутация» спинов при наличии спин-спинового взаимодействия не может быть понята без учета мультипольных моментов спинов.
4. Для спина  $S = 1$  в явном виде получена система связанных линейных дифференциальных уравнений для проекций дипольного магнитного момента и компонент квадрупольного магнитного момента. Эти уравнения в явной форме показывают, что в условиях «нутации» происходят обратимые превращения дипольного момента (вектора намагниченности) и мультипольных моментов спиновой системы.
5. В условиях «нутации» длина вектора намагниченности не остается постоянной даже без учета парамагнитной релаксации.

В этой работе рассматриваются изолированные системы спинов, в которых параметры спин-гамильтониана являются заданными константами, и не рассматривается вклад парамагнитной релаксации в движение спинов. Поэтому результаты этой работы относятся прежде всего к парамагнитным центрам в твердых матрицах. Полученные в данной работе результаты открывают новые горизонты в применении «нутації» спинов для исследования спиновой динамики, в развитии импульсной ЭПР-спектроскопии, в частности, в квантовых вычислениях и квантовой информатике с использованием электронных спинов в качестве кубитов.

**Благодарности.** Мой интерес к этой проблеме был вызван теми экспериментами, которые проводят мои коллеги Р. Б. Зарипов, А. А. Суханов, В. Ф. Тарасов в нашем институте. Р. Т. Галееву и А. Г. Марьясову я очень благодарен за многочисленные полезные обсуждения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. C. Torry, *Phys. Rev.* **76**, 1059 (1949).
2. R. R. Ernst, G. Bodenhausen, and A. Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Clarendon Press, Oxford (1987).
3. I. J. Lowe and R. E. Norberg, *Phys. Rev.* **107**, 46 (1957).
4. A. V. Astashkin and A. Schweiger, *Chem. Phys. Letters*, **174**, 595 (1990).
5. A. Schweiger and G. Jeschke, *Principle of Pulse Electron Paramagnetic Resonance*, University Press, Oxford (2001).
6. S. S. Kim and S. I. Weissman, *J. Magn. Reson.* **24**, 167 (1976).
7. R. Furrer, E. Fajara, C. Lange et al., *Chem. Phys. Lett.* **75**, 332 (1980).
8. R. Hanaishi, Ya. Ohba, K. Akiyama et al., *J. Chem. Phys.* **103**, 4819 (1995).
9. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Физматлит, Москва (2004).
10. R. Janssen and W. S. Veeman, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **84**, 3747 (1988).
11. Г. М. Жидомиров, К. М. Салихов, *ЖЭТФ* **56**, 1933 (1969).
12. Д. А. Варшалович, А. Н. Москалев, В. К. Херсонский, *Квантовая теория углового момента*, Наука, Ленинград (1975).
13. H.-J. Stoeckmann and D. Dubbers, *New J. Phys.* **16**, 1 (2014).
14. К. М. Салихов, F. S. Sarvarov, and R. Z. Sagdeev, *Chem. Phys.* **16**, 41 (1976).
15. К. М. Салихов, Yu. N. Molin, R. Z. Sagdeev, and A. L. Buchachenko, *Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions*, Academic Kiado Budapest, Elsevier Amsterdam (1984).