Общая физика

УДК 538.279

К вопросу о природе векторного обменного взаимодействия в двухспиновой системе

С. Н. Добряков
Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Москва, Россия

В. В. Привезенцев
Физико-технологический институт РАН, Москва, Россия

Дано объяснение природы векторного обмена и приведено аналитическое выражение для оператора такого обмена. Это дает возможность оценить из экспериментальных спектров электронного параметрического резонанса (ЭПР) величину и направление константы векторного обмена.

Для теоретического расчета спектров магнитного резонанса двухспиновых систем в работе [1] было предложено матричное уравнение, эквивалентное квантовому уравнению Лиувилля $\dot{M} = i[H, M] + RM$ с введенным полуэмпирическим оператором релаксации (четырехиндексной матрицей R_{mjkn}). Введение этого оператора дало возможность обобщить уравнение Лиувилля на неравновесные процессы. В спин-гамильтониане основное внимание было уделено его структуре, которая отражает динамическую часть (строение парамагнитного центра) и влияние скалярного (J) и векторного (G) обменных взаимодействий наряду с дипольным (D, E) на форму спектра ЭПР двухспиновой системы [2]. На основе этих положений, не используя теории возмущений, проведено моделирование спектров магнитного резонанса двухспиновых систем [3, 4].

Как известно [5], изотропное обменное взаимодействие описывается спин-гамильтонианом

$$\hat{H} = J(\vec{S}_1\vec{S}_2),$$

где J — константа изотропного спинового обмена;
$\vec{S}_1\vec{S}_2$ — скалярное произведение спиновых операторов.

Для векторного обменного взаимодействия принят спин-гамильтониан [5]

$$\hat{H} = (\vec{G}[\vec{S}_1 \times \vec{S}_2]),$$

где G — векторная константа обмена;
$S_1 \times S_2$ — векторное произведение спиновых операторов.

Здесь целесообразно остановиться на природе векторного обменного взаимодействия. Существование антисимметричного обменного взаимодействия впервые экспериментально было обнаружено в работе [6] при исследовании антиферромагнитных свойств $MnCaCo_3$. Для объяснения этих результатов в работе [7] был введен в свободную энергию кристаллической решетки член, пропорциональный проекции векторного произведения магнитных моментов двух подрешеток. Это приводит к возникновению намагниченности, перпендикулярной плоскости, в которой находятся спины двух взаимодействующих центров. В работе [8] показано, что антисимметричный обмен может быть получен в рамках теории возмущений по спин-орбитальному и изотропному обменному взаимодействиям между двумя центрами. Однако до сих пор в литературе не нашло удовлетворительного объяснения происхождение векторного обменного взаимодействия между двумя спинами, которое приводило бы к явному выражению для оператора такого обмена. Это не позволяет вычислять амплитуду и направление константы векторного обмена G на основе электронной структуры двухспиновой системы в синглетном или триплетном состоянии. Поэтому нельзя сравнивать рассчитанное значение этой константы с опытной величиной, полученной из экспериментальных спектров магнитного резонанса, и ориентацией в пространстве в молекулярной системе координат константы векторного обмена.

В настоящей работе предлагается объяснение природы векторного обмена и приводится аналитическое выражение для оператора такого обмена.

Векторный обмен

Прежде всего отметим, что из уравнения непрерывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + divj = 0$$

вытекает равенство нулю дивергенции плотности тока j, когда плотность заряда ρ не зависит от времени. Но из этого факта никак не следует, что и плотность тока j тождественно равна нулю, а имеется всего лишь указание на то, что ток имеет вихревую структуру, хотя в частном случае тока может и не быть (см., например, формулу (V1.27) из работы [9] $\vec{A} = \frac{[\vec{\mu} \times \vec{r}]}{r^3} = \mathrm{rot}(\frac{\vec{\mu}}{r})$).

Когда свободный электрон занимает стационарную орбиту, он делокализован в пространстве с постоянной во времени плотностью заряда $e\rho = e\psi\psi^*$, где e — заряд электрона; ψ^* — комплексно-сопряженная волновая ψ-функция.

Для стационарного состояния эта функция действительна ($\psi = \psi^*$). На первый взгляд может показаться, что плотность тока в каждой точке пространства делокализации равна нулю. Но это не так. Неспаренный электрон кроме заряда обладает еще и магнитным моментом μ, который делокализован на той же стационарной орбите с магнитной спиновой плотностью $\mu\rho$, где $\rho = \psi\psi^*$, а следовательно, плотность магнитного спинового тока $j = \mathrm{rot}\ \mu\rho$.

По правилам векторной алгебры имеем

$$\boldsymbol{j} = \mathrm{rot}\ \mu\rho = \rho\ \mathrm{rot}\ \mu + \mu \times \mathrm{grad}\ \rho.$$

Поскольку μ — постоянный магнитный момент неспаренного электрона, то $\mathrm{rot}\ \mu = 0$, и плотность тока всецело определяется градиентом плотности неспаренного электрона, который удобно выразить как $\mathrm{grad}\ \mu = \psi\ \mathrm{grad}\ \psi^* + \psi^*\ \mathrm{grad}\psi$.

Для стационарного состояния можно записать, что

$j = 2\mu \times \psi\ \mathrm{grad}\ \psi = \langle \psi \mid 2\mu \times \nabla \mid \psi \rangle$, $2\mu \times \nabla$ — оператор плотности тока для делокализованного магнитного момента.

В каждой точке пространства делокализации вектор плотности спинового тока j направлен перпендикулярно как магнитному моменту неспаренного электрона μ, так и градиенту спиновой плотности. Энергия взаимодействия двух спиновых токов j_1 и j_2, находящихся на расстоянии R_{12}, определяется выражением [10]

$$E_{12} = \mu_0 \iint \frac{(\vec{j}_1 \vec{j}_2) dV_1 dV_2}{\left|\vec{R}_{12}\right|},$$

где $j_1 = \mathrm{rot}\ \mu_1\rho_1$ и $j_2 = \mathrm{rot}\ \mu_2\rho_2$.

Но столь же вероятна ситуация, когда $j_3 = \mathrm{rot}\ \mu_1\rho_2$ и $j_4 = \mathrm{rot}\ \mu_2\rho_1$. Тогда имеем

$$E_{34} = \mu_0 \iint \frac{(\vec{j}_3 \vec{j}_4) dV_1 dV_2}{\left|\vec{R}_{12}\right|},$$

и окончательное выражение для энергии двух спиновых токов j_1 и j_2 приобретает следующий вид:

$$E = \mu_0 \iint \frac{((\vec{j}_1 \vec{j}_2) - (\vec{j}_3 \vec{j}_4)) dV_1 dV_2}{\left|\vec{R}_{12}\right|}.$$

После подстановки явных выражений для плотности магнитного спинового тока и тождественных преобразований матричный элемент спин-гамильтониана векторного обменного взаимодействия запишется как

$$\hat{H}_{12} = 4\mu_0 \left\langle \psi_1\psi_2 \left| [\hat{\mu}_1 \times \hat{\mu}_2] \cdot \iint \frac{[\nabla_1 \times \nabla_2]}{\left|\vec{R}_{12}\right|} dV_1 dV_2 \right| \psi_1\psi_2 \right\rangle$$

и, соответственно, спин-гамильтониан векторного обменного взаимодействия будет иметь следующий вид:

$$\hat{H} = 4\mu_0 \frac{([\hat{\mu}_1 \times \hat{\mu}_2] \cdot [\nabla_1 \times \nabla_2])}{\left|\vec{R}_{12}\right|} = (\hat{G} \cdot [\hat{\mu}_1 \times \hat{\mu}_2]),$$

где $\hat{G}$ — явное выражение оператора векторного обмена;

$$\nabla_1 = \vec{i}\frac{\partial}{\partial x_1} + \vec{j}\frac{\partial}{\partial y_1} + \vec{k}\frac{\partial}{\partial z_1};$$

$$\nabla_2 = \vec{i}\frac{\partial}{\partial x_2} + \vec{j}\frac{\partial}{\partial y_2} + \vec{k}\frac{\partial}{\partial z_2}.$$

Здесь $\hat{\mu}_1, \hat{\mu}_2$ — спиновые операторы;

$\left|\vec{R}_1 - \vec{R}_2\right| = \vec{R}_{12}\sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}$ — расстояние между спинами;

μ_0 — магнитная постоянная.

Оператор векторного обмена $\hat{G}$ позволяет оценить из молекулярных параметров амплитуду и направление константы векторного обмена G.

Таким образом, после замены оператора $\vec{\nabla}$ на $\vec{p} = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}$ и ряда преобразований получим в стандартных единицах выражение для оператора векторного обмена

$$\hat{H} = \left(\frac{[\vec{p}_1 \times \vec{p}_2]}{R} \cdot [\vec{\mu}_1 \times \vec{\mu}_2]\right).$$

Вместе с уже известными спиновыми операторами [10] можно в окончательном виде записать спин-гамильтониан:

$$\hat{H} = -\frac{8\pi}{3}(\vec{\mu}_1\vec{\mu}_2)\delta(R) + \left(\frac{[\vec{p}_1 \times \vec{p}_2]}{R}\cdot[\vec{\mu}_1 \times \vec{\mu}_2]\right) + \\ + \frac{(\vec{\mu}_1\vec{\mu}_2)}{R^3} - \frac{3(\vec{\mu}_1\vec{R})(\vec{R}\vec{\mu}_2)}{R^5}.$$

Заключение

Предложено объяснение природы векторного обменного взаимодействия между двумя спинами. Приведено аналитическое выражение для оператора такого обмена $\hat{G}$. Это дает возможность оценить из экспериментальных спектров ЭПР величину и направление константы векторного обмена G.

Литература

1. *Dobryakov S. N.*//Bioaktive Spin Labels. R. I. Zhdanov (Ed). — Berlin-Heidelberg: Springer Verlag. 1992. P. 215.
2. *Добряков С. Н., Маматкулова А. К., Барабанова Н. Н.*// Хим. физика. 1997. Т. 16. № 5. С. 76.
3. *Rakhimov R.. R., Turney V. J., Jones D. E., Dobryakov S. N., Borisov Yu. A., Prokof'ev A. I., Aleksandrov A. I.*//J. Chem. Phys. 2003. V. 118. P. 6017.
4. *Dobryakov S. N., Privezentsev V. V.*//Abstr. Intern. Congr. Mathem. — Madrid.: EMS. 2006. P. 140.
5. *Bencini A. and Gatteschi D.* Electron Paramagnetic Resonance in Exchange Coupled System. — Berlin–Heidelberg.: Springer Verlag. 1990. P. 21.
6. *Боровик-Романов А. С.* Антиферромагнетизм//В кн. Антиферромагнетизм и ферриты: Итоги науки. — М.: АН СССР. 1962. № 4. С. 7.
7. *Дзялошинский И. Е.*//ЖЭТФ. 1957. Т. 32. С. 1547.
8. *Moriya T.*//Phys. Rev. 1960. V. 120. P. 91.
9. *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. — М.: ИЛ. 1962. С. 166.
10. *Сликтер Ч.* Основы теории магнитного резонанса. — М.: Мир, 1981.

Статья поступила в редакцию 26 апреля 2007 г.

To a question on the nature of a vector exchange interaction in two-spin system

S. N. Dobryakov
Semenov Institute of Chemical Physics Russian Academy of Science, Moscow, Russia

V. V. Privezentsev
Institute of Physics and Technology Russian Academy of Science, Moscow, Russia

In the present work the explanation of the vector exchange nature is offered. Also analytical expression for a such exchange operator is resulted. It enables to estimate a size and direction of a vector exchange constant from experimental ESR spectra.

УДК 53.01

Сонолюминесценция и Sono-Fusion

О. Б. Хаврошкин
Объединенный институт физики Земли им. О. Ю. Шмидта РАН, Москва, Россия

В. П. Быстров
Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, Москва, Россия

Сонолюминесценция (СЛ), обоснованность поиска которой следовала из уравнений Релея, после экспериментов Френцеля и Шультеса до сих пор — эффект сложный и отчасти не лишенный таинственности. В определенных условиях проведения эксперимента был обнаружен коротковолновый рентгеновский участок СЛ. На основе этих экспериментов в 1973 г. была предложена термоядерная модель СЛ, а в 1990 г. при кавитации тяжелой воды на дейтерированных титановых зародышах наблюдался выход нейтронов.