

ЯДЕРНАЯ СПИНОВАЯ КОНВЕРСИЯ В ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ

Л. В. Ильичёв, А. М. Шалагин*

*Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук,
Новосибирский государственный университет
630090, Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 1 декабря 2012 г.

Предложен механизм внутреннего взаимодействия в димерах, смешивающего различные ядерные спиновые модификации. Показано, что внутримолекулярный ток, связанный с переходами между электронными термами разной четности, способен генерировать неодинаковые магнитные поля на ядрах, что приводит к переходам между спиновыми модификациями и соответствующим изменениям вращательных состояний. В рамках известного процесса квантовой релаксации это взаимодействие инициирует необратимую конверсию ядерных спиновых модификаций. Оценки предсказывают достаточно высокую скорость конверсии (10^{-3} – 10^{-5} с $^{-1}$) для азота при атмосферном давлении.

DOI: 10.7868/S0044451013070043

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что молекулы, содержащие группы тождественных ядер, могут существовать в различных модификациях, отличающихся поведением спиновых состояний при перестановке ядер в таких группах. В настоящее время ядерные спиновые модификации широко используются для усиления сигнала в ЯМР-спектроскопии (так называемая индуцированная параводородом поляризация ядер [1]). По этой причине изучение конверсии, т. е. процесса превращения одной ядерной спиновой модификации в другую, является актуальной задачей. В цикле теоретических и экспериментальных работ [2] был предложен и исследован механизм конверсии, названный квантовой релаксацией и основанный на внутримолекулярном смешивающем взаимодействии. Квантовая релаксация имеет место в открытой системе при несовпадении базиса, приводящего к диагональному собственному гамильтониану системы, и базиса, в котором диссипативная часть кинетики представляется в виде балансных уравнений для соответствующих диагональных элементов статистического оператора системы. При наличии смешивающего взаимодействия точные стационарные квантовые состояния представляют собой суперпозиции различ-

ных ядерных спиновых модификаций. По этой причине молекула, изначально принадлежащая определенной спиновой модификации, будет демонстрировать нутации между различными модификациями. Если молекула подвержена столкновениям, прерывающим нутации, возникает необратимая конверсия.

Часто в роли смешивающего взаимодействия выступает межъядерное магнитодипольное взаимодействие. В двухатомной молекуле с тождественными ядрами гамильтониан магнитного диполь-дипольного взаимодействия есть

$$\hat{V}_{MDD} \propto \hat{\mathbf{I}}^{(1)} \cdot \hat{\mathbf{I}}^{(2)} - 3 \left(\hat{\mathbf{I}}^{(1)} \cdot \mathbf{n} \right) \left(\hat{\mathbf{I}}^{(2)} \cdot \mathbf{n} \right). \quad (1)$$

Здесь $\hat{\mathbf{I}}^{(1)}$ и $\hat{\mathbf{I}}^{(2)}$ — операторы спина первого и второго ядра, а \mathbf{n} — единичный вектор вдоль оси молекулы. При $I^{(1)} = I^{(2)} = 1/2$ существуют две ядерные спиновые модификации с суммарным спином $I = 0$ (пара-модификация) и $I = 1$ (орто-модификация). Нетрудно убедиться, что в данном случае гамильтониан (1) не является смешивающим, т. е.

$$\left[\left(\hat{\mathbf{I}}^{(1)} + \hat{\mathbf{I}}^{(2)} \right)^2, \hat{V}_{MDD} \right] = 0. \quad (2)$$

Для доказательства (1) даже нет необходимости вычислять коммутатор. Достаточно принять во внимание известную корреляцию между суммарным ядерным спином I и квантовым числом K полного мо-

*E-mail: leonid@iae.nsk.su

мента импульса молекулы, складывающегося из момента вращения ядер и орбитального момента электронов: в отсутствие последнего значению $I = 0$ отвечают четные значения K , а значению $I = 1$ — соответственно нечетные¹⁾. Гамильтониан \hat{V}_{MDD} содержит только четные степени вектора \mathbf{n} . Соответственно он может вызывать только четные изменения вращательного квантового числа, что оставляет неизменной ядерную спиновую модификацию. В случае больших значений спинов ядер соотношение (1) не выполняется, но аналогичные соображения показывают, что \hat{V}_{MDD} может вызывать переходы только между ядерными спиновыми состояниями одинаковой симметрии, т. е. с I и I' , различающимися на четное число. Орто–пара-переходы, понимаемые в расширенном смысле как переходы между модификациями с различной четностью суммарного ядерного спина, отсутствуют. В многоатомных молекулах в роли смешивающего выступает иногда спин-вращательное взаимодействие. Однако в случае димеров оно также не приводит к смешению. В этой связи аномально большое время конверсии (порядка года) единственного хорошо изученного димера — молекулы водорода — не очень удивляет, но все же оставляет вопросы.

Ныне нет единого мнения о природе орто–пара-конверсии в двухатомных молекулах и, в частности, в водороде. Возможно, что конверсия обусловлена столкновениями молекулы с примесными магнитными частицами. Это известный процесс, рассмотренный в свое время Вигнером [3]. Если, однако, предположить, что конверсия в двухатомных молекулах происходит по механизму квантовой релаксации, следует найти соответствующее смешивающее взаимодействие. В настоящей работе рассмотрен кандидат на эту роль. А именно, показано, что часть оператора внутримолекулярного тока, отвечающая переходам между электронными термами разной четности, индуцирует различные магнитные поля на ядрах. Это приводит к различию прецессий ядерных спинов и, следовательно, к орто–пара-переходам. Естественно, что при этом меняется и вращение молекулы, что обеспечивает неизменную антисимметрию полного ядерного состояния относительно перестановки ядер. Предлагаемая теория оказывается, к сожалению, неприменимой для объяснения процесса конверсии в водороде при нормальных условиях, т. е. в отсутствие внешних воздействий, заселяющих возбужденные электрон-

ные термы. Единственным подходящим объектом оказывается азот. Для него оценки эффекта предсказывают достаточно быструю конверсию.

2. МАГНИТНОЕ ПОЛЕ ВНУТРИ МОЛЕКУЛЫ

Если переходы между ядерными спиновыми модификациями индуцируются внутримолекулярным магнитным полем, оно должно принимать разные значения на двух ядрах. Поэтому, если это поле индуцируется электронным током, он должен иметь определенную асимметрию относительно центра молекулы.

Рассмотрим оператор магнитного поля, генерируемого оператором электронного тока согласно закону Био и Савара [4]:

$$\hat{\mathbf{H}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{c} \int \frac{\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}') \times (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} d^3 r'. \quad (3)$$

Это магнитное поле зависит от направления оси молекулы и является поэтому оператором в пространстве вращательных состояний.

Гамильтониан ядерных спинов в генерируемом магнитном поле

$$\hat{H} = -\mu \mathbf{H}^{(1)} \cdot \hat{\mathbf{I}}^{(1)} - \mu \mathbf{H}^{(2)} \cdot \hat{\mathbf{I}}^{(2)} \quad (4)$$

можно представить в виде

$$\hat{H} = -\frac{\mu}{2} \left(\mathbf{H}^{(1)} + \mathbf{H}^{(2)} \right) \cdot \left(\hat{\mathbf{I}}^{(1)} + \hat{\mathbf{I}}^{(2)} \right) - \frac{\mu}{2} \left(\mathbf{H}^{(1)} - \mathbf{H}^{(2)} \right) \cdot \left(\hat{\mathbf{I}}^{(1)} - \hat{\mathbf{I}}^{(2)} \right). \quad (5)$$

Здесь $\mathbf{H}^{(1)}$ и $\mathbf{H}^{(2)}$ — индуцированные магнитные поля соответственно на первом и втором ядре; μ — магнитный момент ядра, деленный на величину ядерного спина. За возможные орто–пара-переходы отвечает второе слагаемое в (5), пропорциональное разности операторов ядерных спинов. Как и следовало ожидать, эти переходы обусловлены различием полей $\mathbf{H}^{(1)}$ и $\mathbf{H}^{(2)}$. При выборе начала координат в центре тяжести системы ядер имеем

$$\hat{\Omega} \equiv -\frac{\mu}{2} \left(\hat{\mathbf{H}}^{(1)} - \hat{\mathbf{H}}^{(2)} \right) = -\frac{\mu}{4c} \times \int \left(\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) + \hat{\mathbf{j}}(-\mathbf{r}) \right) \times \left(\frac{\mathbf{r} + \mathbf{n}l}{|\mathbf{r} + \mathbf{n}l|^3} - \frac{\mathbf{r} - \mathbf{n}l}{|\mathbf{r} - \mathbf{n}l|^3} \right) d^3 r. \quad (6)$$

Здесь $2l$ — расстояние между ядрами, а \mathbf{n} , как и в формуле (1), обозначает единичный вектор вдоль

¹⁾ Эта корреляция следует из антисимметричности состояний ядер (фермионов) относительно их перестановки.

оси молекулы. Из (6) следует, что магнитные поля различны при выполнении условия

$$\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) \neq -\hat{\mathbf{j}}(-\mathbf{r}) \quad (7)$$

на преобразование электронного тока при отражении относительно центра молекулы. Покажем, что различие левой и правой частей (7) реализуется матричными элементами для переходов между состояниями, отвечающими электронным термам разной четности.

Волновые функции электронов четного (g) и нечетного (u) термов характеризуются различным поведением при инверсии координат электронов относительно центра молекулы:

$$\begin{aligned} \psi_g(\mathbf{r}_1, s_1; \mathbf{r}_2, s_2) &= \psi_g(-\mathbf{r}_1, s_1; -\mathbf{r}_2, s_2), \\ \psi_u(\mathbf{r}_1, s_1; \mathbf{r}_2, s_2) &= -\psi_u(-\mathbf{r}_1, s_1; -\mathbf{r}_2, s_2). \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь s_1 и s_2 — проекции электронных спинов. Для простоты мы рассматриваем молекулу с парой электронов (как в водороде). Возможно прямое обобщение на случай молекул с большим (четным) числом электронов. Также с целью упрощения будем оперировать только синглетными термами. Это позволяет не выписывать вихревое слагаемое в выражении для тока [5], обусловленное электронными спинами, и считать ψ_g и ψ_u функциями только координат. Эти функции зависят также от расстояния между ядрами и от ориентации молекулярной оси \mathbf{n} . Соответствующие символы опущены для краткости.

Рассмотрим матричные элементы оператора тока [5]:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_{ab}(\mathbf{r}) &= \frac{ie\hbar}{m} \int \left[\psi_a^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}} \psi_b(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \right. \\ &\quad \left. - (\nabla_{\mathbf{r}} \psi_a^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}')) \psi_b(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right] d^3 r'. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь $a, b = u, g$ и учтена неизменность волновых функций при перестановке аргументов в силу предполагаемой синглетности термов. Легко убедиться, что диагональные элементы описывают ток со следующим поведением при отражении относительно центра молекулы:

$$\mathbf{j}_{uu}(-\mathbf{r}) = -\mathbf{j}_{uu}(\mathbf{r}), \quad \mathbf{j}_{gg}(-\mathbf{r}) = -\mathbf{j}_{gg}(\mathbf{r}), \quad (10)$$

в то время как поведение недиагональных элементов иное:

$$\mathbf{j}_{gu}^*(-\mathbf{r}) = \mathbf{j}_{ug}(-\mathbf{r}) = \mathbf{j}_{ug}(\mathbf{r}) = \mathbf{j}_{gu}^*(\mathbf{r}). \quad (11)$$

Матричный элемент

$$\Omega_{ug} = -\frac{\mu}{c} \int \mathbf{j}_{ug}(\mathbf{r}) \times \frac{\mathbf{r} + \mathbf{n}l}{|\mathbf{r} + \mathbf{n}l|^3} d^3 r \quad (12)$$

определяется только параметрами молекулы и является вектором, направленным вдоль молекулярной оси:

$$\Omega_{ug} = \Omega_{ug} \mathbf{n}. \quad (13)$$

Эта зависимость от \mathbf{n} делает Ω_{ug} оператором, меняющим вращение молекулы.

3. ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Рассмотрим изменения вращения молекулы при переходах между ядерными спиновыми модификациями. Для определенности ограничимся переходами между термом ${}^1\Sigma_g^-$ и термом ${}^1\Pi_u$. Как представляется, это самый поучительный случай. Четности обоих термов могут быть изменены на противоположные. Взаимное расположение этих термов также не принципиально. Рассмотрим волновые функции, описывающие ориентацию молекулы и являющиеся в то же время абстрактными электронными состояниями в системе координат, связанной с молекулой. Для таких функций легко указать их поведение при перестановке ядер. Для Σ -терма существует единственный набор состояний, нумеруемый величиной вращательного углового момента K и его проекции M на выделенную ось лабораторной системы:

$$|\Psi_{KM}^{(0)}(\mathbf{n})\rangle = Y_{KM}(\mathbf{n}) |{}^1\Sigma_g^+, M_L = 0\rangle. \quad (14)$$

Здесь и далее M_L обозначает проекцию электронного орбитального момента на выбранное направление оси молекулы. Для Π -терма эта проекция может (в отличие от предыдущего случая) принимать значения ± 1 , поэтому существует два набора состояний:

$$\begin{aligned} |\Psi_{KM}^{(\pm)}(\mathbf{n})\rangle &= \sqrt{\frac{2K+1}{8\pi}} \left(D_{1,M}^{(K)}(\mathbf{n}) |{}^1\Pi_u, M_L = 1\rangle \pm \right. \\ &\quad \left. \pm D_{-1,M}^{(K)}(\mathbf{n}) |{}^1\Pi_u, M_L = -1\rangle \right). \end{aligned} \quad (15)$$

Здесь фигурируют функции Вигнера $D_{\pm 1, M}^{(K)}(\mathbf{n}) \equiv D_{\pm 1, M}^{(K)}(0, \theta, \varphi)$, где θ и φ — полярный и азимутальный углы вектора \mathbf{n} в лабораторной системе. Выбранные состояния имеют простое поведение при перестановке ядер: $|\Psi_{KM}^{(0)}(\mathbf{n})\rangle$ и $|\Psi_{KM}^{(+)}(\mathbf{n})\rangle$ умножаются на $(-1)^K$, а $|\Psi_{KM}^{(-)}(\mathbf{n})\rangle$ — на $(-1)^{K+1}$. Таким образом, если величина K такова, что состояниям $|\Psi_{KM}^{(0)}(\mathbf{n})\rangle$ и $|\Psi_{KM}^{(+)}(\mathbf{n})\rangle$ отвечает пара-модификация, то состоянию $|\Psi_{KM}^{(-)}(\mathbf{n})\rangle$ отвечает орто-модификация.

Электронный ток в двухатомной молекуле циркулирует вокруг оси. Его поведение при отражении \hat{P} в плоскости, проходящей через ось молекулы, определяет поведение генерируемого разностного магнитного поля:

$$\hat{P}\hat{\Omega}\hat{P} = -\hat{\Omega}. \quad (16)$$

Это соотношение дает связь между матричными элементами оператора $\hat{\Omega}$ из правой части (13):

$$\begin{aligned} \langle {}^1\Pi_u, M_L = 1 | \hat{\Omega} | {}^1\Sigma_g^-, M_L = 0 \rangle = \\ = \langle {}^1\Pi_u, M_L = -1 | \hat{\Omega} | {}^1\Sigma_g^-, M_L = 0 \rangle. \end{aligned} \quad (17)$$

Из этого соотношения следует отличие от нуля матричных элементов оператора $\hat{\Omega} \equiv \hat{\Omega}_{\mathbf{n}}$ для переходов между состояниями $|\Psi_{KM}^{(0)}(\mathbf{n})\rangle$ и $|\Psi_{(K\pm 1)M'}^{(+)}(\mathbf{n})\rangle$, а также между $|\Psi_{KM}^{(0)}(\mathbf{n})\rangle$ и $|\Psi_{KM'}^{(-)}(\mathbf{n})\rangle$. Это именно те переходы, которые сопровождаются изменением четности суммарного ядерного спина, т. е. орто-пара-переходом. Становится понятным также выбор ${}^1\Sigma_g^-$ -терма, так как в случае ${}^1\Sigma_g^+$ -терма соответствующие матричные элементы из (17) различаются знаком и указанные переходы отсутствуют.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Таким образом, показано, что взаимодействие ядерных спинов с магнитным полем электронного тока способно вызвать переходы между пара- и орто-модификациями в двухатомной молекуле. Для этого потребовалось рассматривать термы разной четности, и принципиальной оказалась необходимость молекуле иметь Σ^- -терм. Может показаться, что это специфика выбранной для рассмотрения ситуации с переходами между термами Σ и Π . Однако для более простого случая с парой Σ -термов разной четности легко увидеть, что один из термов должен быть Σ^+ -термом, а другой — Σ^- -термом. В противном случае эффект строго равен нулю. Необходимость ориентироваться на присутствие Σ^- -терма существенно сужает область применения предлагаемого эффекта. В частности, в водороде Σ^- -термов нет. Они присутствуют в некоторых других димерах. Например, в молекуле N_2 есть пара термов ${}^1\Sigma_u^-$ и ${}^1\Pi_g$ с энергиями, различающимися приблизительно на 0.3 эВ, а также пара ${}^1\Sigma_g^+$ (основной терм) и ${}^1\Sigma_u^-$ с энергиями (отсчитываемыми от минимума основного терма), различающимися приблизительно на 9 эВ. В водороде присутствует пара термов ${}^1\Pi_u$ и ${}^1\Pi_g$, с которыми также возможно проявление смешивающего взаимодействия. Матричные элементы

оператора $\hat{\Omega}$ в этом случае отличны от нуля для переходов между состояниями $|\Psi_{KM}^{(-)}(\mathbf{n})\rangle$ и $|\Psi_{KM'}^{(+)}(\mathbf{n})\rangle$. Когда в рассматриваемой паре термов отсутствует основной, процесс конверсии в равновесных условиях подавляется крайне малым бальцмановским фактором нижнего терма. Это обстоятельство, однако, не мешает протеканию конверсии при наличии дополнительного внешнего воздействия, заселяющего возбужденные термы.

Обсудим ожидаемую величину скорости конверсии за счет рассмотренного смешивающего взаимодействия и при отсутствии внешнего возбуждения термов. Будем ориентироваться на отмеченный выше переход из основного терма в азоте. Неизбежно грубая оценка величины матричного элемента $|\Omega_{ug}|$ (ток оценивается как $e\hbar/ml$, l — характерный молекулярный размер) дает 10^7 – 10^8 с $^{-1}$. Для разницы ω_0 частот термов возьмем 10^{15} с $^{-1}$. Эта величина наверняка значительно превосходит возможные значения скорости Γ разрушения когерентности между термами. Следуя теории квантовой релаксации [2], получаем в данном случае для скорости конверсии:

$$\gamma \approx \frac{|\Omega_{ug}|^2}{\omega_0^2} \Gamma = (10^{-14} - 10^{-16}) \Gamma. \quad (18)$$

Остается вопрос о величине Γ . Грубая оценка Γ как частоты столкновений в газе при атмосферном давлении, равная 10^{11} с $^{-1}$, дает величину скорости конверсии порядка 10^{-3} – 10^{-5} с $^{-1}$. У нас нет иного ориентира для сравнения, кроме упомянутой выше наблюдаемой скорости конверсии водорода в равновесных условиях (10^{-7} – 10^{-8} с $^{-1}$). При учете бальцмановского фактора ее не удастся получить для пары термов ${}^1\Pi_u$ и ${}^1\Pi_g$, поэтому предложенный механизм конверсии не объясняет ее протекание в водороде. Однако представляет интерес экспериментальный поиск данного механизма в присутствии неравновесных воздействий, заселяющих возбужденные термы. Также желательно исследование конверсии в азоте, поскольку здесь возможны переходы из основного терма ${}^1\Sigma_g^+$, и конверсия может оказаться достаточно быстрой (до 10^{-3} с $^{-1}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-02-01130), Президиума СО РАН (проект № 61) и программы Отделения физических наук РАН «Фундаментальная оптическая спектроскопия и ее приложения», а также Программы поддержки ведущих научных школ РФ НШ-2979.2012.2.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. V. Kopyug et al., J. Amer. Chem. Soc. **129**, 5580 (2007); L.-S. Bouchard et al., Science **319**, 442 (2008).
2. R. F. Curl, Jr., J. V. V. Kasper, and K. S. Pitzer, J. Chem. Phys. **46**, 3220 (1967); P. L. Chapovsky, Phys. Rev. A **43**, 3624 (1991); P. L. Chapovsky, Physica A **233**, 44 (1996); P. L. Chapovsky and L. J. F. Hermans, Ann. Rev. Phys. Chem. **50**, 315 (1999); <http://arXiv.org/abs/physics/0204036>.
3. E. Wigner, Z. Phys. Chemie B **23**, 28 (1933).
4. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теория поля*, Наука, Москва (1988).
5. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*, Наука, Москва (1974).