

Н.А.Сергеев, А.Л.Оношко

ВЛИЯНИЕ КВАНТОВЫХ ЭФФЕКТОВ ВРАЩЕНИЯ МЕТИЛЬНОЙ
ГРУППЫ НА СПЕКТРЫ ЭПР РАДИКАЛОВ $\dot{C}H_3$ И $\dot{C}-CH_3$

В настоящее время хорошо известны возможности метода магнитного резонанса для изучения внутренней подвижности в кристаллах [1]. Наиболее широко как в экспериментальном, так и в теоретическом отношении изучено поведение веществ в диапазоне температур от жидкого азота и выше. Все экспериментальные результаты в этом диапазоне температур хорошо описываются классическими моделями движения (реориентация, диффузия, колебания и т.д.).

Применение в магнитном резонансе более низких температур значительно расширило возможности этого метода и поставило ряд интересных задач, к одной из которых относятся вопросы, связанные с квантовым характером движения частиц — туннелированием.

В основополагающей работе Бломбергена, Парселла и Паунда (БПП) [2] задачи магнитной спектроскопии, связанные с наличием той или иной подвижности в решетке, рассматривались полуклассически, т.е. спины рассматривались квантовомеханически, в то время как для описания подвижности использовались классические модели движения, которые подразумевают непрерывный или квазинепрерывный спектр энергий. Однако при понижении температуры, когда квазинепрерывный спектр вырождается в хорошо разре-

женный, т.е. когда начинает проявляться квантовый характер движения, следует ожидать значительных отклонений экспериментальных результатов от результатов полуклассической теории БПП. Эти отклонения наблюдались с первых же шагов применения низких температур ($\approx 4,2^\circ K$) в магнитном резонансе. К ним можно отнести следующие явления: суженная линия ЯМР даже при температуре жидкого гелия, где, казалось бы, должно произойти вымораживание почти всех видов движения [3]; дополнительный минимум в температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации [4]; не поддающийся объяснению в рамках классических теорий спектр ЭПР радикала $\dot{C}-CH_3$ [5].

Первыми на важность учета квантовых эффектов при рассмотрении задач магнитного резонанса указали Гutowский с сотрудниками [6] и Дас [7]. Их подход заключался в вычислении торсионных расщеплений или частот туннелирования для определенных высот барьеров и получении усредненной по Больцману частоты "туннелирования", которая использовалась вместо характеристической частоты реориентации в формулах БПП. Такому рассмотрению присущ ряд принципиальных трудностей, которые обсуждались в [5,6].

В 1965 г. Фридом [5] была предложена теория, позволяющая обойти ряд трудностей теории Гutowского и Даса. Первоначально теория Фрида была применена для объяснения спектра ЭПР радикала $\dot{C}-CH_3$, однако дальнейшее её развитие в работах Клафа [8,9], Майгава [10], Жидомирова [11] и других показало, что метод Фрида позволяет правильно описать наблюдаемые экспериментально особенности поведения спиновых систем при наличии квантовых эффектов туннелирования.

В настоящей работе в рамках модели Фрида и без конкре-

тизации механизма сверхтонкого взаимодействия рассматривается влияние эффектов туннелирования на спектры ЭПР радикалов, содержащих метильную группу.

Рассмотрим изолированный молекулярный фрагмент ($\dot{C}H_3$ или $\dot{C}-CH_3$), содержащий метильную группу и неспаренный электрон на $2p-\pi$ орбитали атома углерода. Предположим, что потенциальная энергия метильной группы не зависит от времени и температуры и имеет вид:

$$V = \frac{1}{2} V_3 (1 - \cos 3\varphi), \quad (1)$$

где угол φ определяет ориентацию CH_3 -группы в плоскости, перпендикулярной оси симметрии C_3 .

Три минимума этого потенциала соответствуют трем устойчивым положениям равновесия метильной группы. Если $V_3 \rightarrow \infty$, то внутреннее движение CH_3 -группы вырождается в торсионные колебания около трех положений равновесия. При конечной величине V_3 появляется не равная нулю вероятность обнаружить метильную группу в промежутках между минимумами потенциальной функции (1) (эффект туннелирования). Рассматривая задачу с точки зрения неприводимых представлений группы C_3 , можно ожидать, что трехкратно вырожденное энергетическое состояние торсионных колебаний при конечной величине V_3 расщепляется на синглет А-симметрии и дублет Е-симметрии.

Гамильтониан системы определим следующим образом:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{вр.} + \mathcal{H}_{звем.} + \mathcal{H}_{ств.} \quad (2)$$

$\mathcal{H}_{вр.}$ - гамильтониан внутреннего вращения метильной группы, который имеет вид [7]:

$$\mathcal{H}_{вр.} = -\left(\frac{\hbar^2}{2I}\right)\left(\frac{d^2}{d\varphi^2}\right) + \frac{1}{2} V_3 (1 - \cos 3\varphi), \quad (3)$$

где I - момент инерции группы относительно оси симметрии C_3 .

$\mathcal{H}_{звем.}$ - зеемановский гамильтониан неспаренного электрона:

$$\mathcal{H}_{звем.} = g\beta H S. \quad (4)$$

$\mathcal{H}_{ств.}$ - гамильтониан сверхтонкого взаимодействия (СТВ), который в приближении сильного поля имеет вид [12]:

$$\mathcal{H}_{ств.} = S_z \sum_{i=1}^3 (\tau_{zx}^i I_{xi} + \tau_{zy}^i I_{yi} + \tau_{xz}^i I_{zi}). \quad (5)$$

Волновая функция в первом приближении может быть представлена в виде произведения электронной, колебательной и вращательных волновых функций (принцип Борна - Опенгеймера):

$$\Psi = \Psi_{эл.} \Psi_{кол.} \Psi_{вр.}$$

С учетом спиновых волновых функций неспаренного электрона ядер полная волновая функция имеет вид:

$$\Psi = \Psi_{эл.} \Psi_{кол.} \Psi_{вр.} \Psi_S \Psi_I. \quad (6)$$

Согласно принципу Паули волновая функция (6) должна принадлежать неприводимому представлению А группы симметрии C_2 [8]. Так как в основном состоянии $\Psi_{эл.}$ и $\Psi_{кол.}$ имеют А-симметрию [5], то произведение $\Psi_{вр.} \Psi_I$ также должно иметь А-тип симметрии. Если выбрать в качестве исходного базиса волновых функций функции $\Psi_{вр.}$ и Ψ_I , преобразующиеся по неприводимым представлениям А, E_a и E_b группы C_3 , то возможны только следующие произведения $\Psi_{вр.} \Psi_I$, удовлетворяющие принципу Паули:

$$\Psi_{A, A^{3/2}} = \Psi_A^{вр.} \Psi_{A^{3/2}}^I; \quad \Psi_{A, A^{1/2}} = \Psi_A^{вр.} \Psi_{A^{1/2}}^I \quad (7)$$

$$\langle \Psi_A^{br} | \mathcal{H}_{br} | \Psi_A^{br} \rangle = E - \frac{2}{3} \Delta,$$

$$\langle \Psi_{E_{\alpha, \beta}}^{br} | \mathcal{H}_{br} | \Psi_{E_{\alpha, \beta}}^{br} \rangle = E + \frac{1}{3} \Delta,$$

(предполагается, что при гелиевой температуре заселен лишь нижний вращательный уровень с энергией $E = \frac{3}{2} \hbar (V_3/2I)^{1/2}$).

При вычислении матричных элементов $\mathcal{H}_{ств}$ используются следующие приближения [5]:

$$1. \quad \langle \Psi_i^{br} | \mathcal{H}_{ств} | \Psi_j^{br} \rangle = 0 \quad \text{для } i \neq j$$

$$2. \quad \Delta \gg ств$$

В этом случае собственные значения гамильтониана (2) равны:

A - состояния

$$E_{1,2} = E_{зем.} + (E - \frac{2}{3} \Delta) \pm \frac{3}{2} \sqrt{M^2 + 4L^2},$$

$$E_{3,4} = E_{зем.} + (E - \frac{2}{3} \Delta) \pm \frac{1}{2} \sqrt{M^2 + 4L^2}, \quad (10)$$

E - состояния

$$E_{5,6,7,8} = E_{зем.} + (E + \frac{1}{3} \Delta) \pm \left\{ \frac{1}{2} [2L^2 + 2PP^* + 2NN^* + RR^* + SS^*] \pm [4L^2 NN^* + \frac{1}{4} (2PP^* + 2NN^* + SS^* + RR^*)^2 + (P^* R S^* + P^2 R^* S) + 2L(P^* N S^* + P N^* S + P N R^* + P^* N^* R) - (PP^* + NN^*)^2 - (N^2 R^* S^* + N^{*2} R S) - RR^* SS^*]^{1/2} \right\}^{1/2}, \quad (11)$$

$$L = \frac{1}{6} M_3 (C_1 + C_2 + C_3)$$

$\Psi_{E_{\alpha, \beta \pm 1/2}} = \Psi_{E_{\alpha}}^{br} \Psi_{E_{\beta \pm 1/2}}^I$; $\Psi_{E_{\beta, \alpha \pm 1/2}} = \Psi_{E_{\beta}}^{br} \Psi_{E_{\alpha \pm 1/2}}^I$; и такие же комбинации для отрицательных значений магнитного квантового числа,

$$\Psi_{A 3/2}^I = |\alpha \alpha \alpha \rangle,$$

$$\Psi_{A 1/2}^I = \frac{1}{\sqrt{3}} \{ |\alpha \alpha \beta \rangle + |\alpha \beta \alpha \rangle + |\beta \alpha \alpha \rangle \}, \quad (8)$$

$$\Psi_{E_{\alpha} 1/2}^I = \frac{1}{\sqrt{3}} \{ |\alpha \alpha \beta \rangle + \epsilon |\alpha \beta \alpha \rangle + \epsilon^* |\beta \alpha \alpha \rangle \},$$

$$\Psi_{E_{\beta} 1/2}^I = \frac{1}{\sqrt{3}} \{ |\alpha \alpha \beta \rangle + \epsilon^* |\alpha \beta \alpha \rangle + \epsilon |\beta \alpha \alpha \rangle \},$$

$$\Psi_A^{br} = \frac{1}{\sqrt{3}} \{ \Psi_1^{br} + \Psi_2^{br} + \Psi_3^{br} \},$$

$$\Psi_{E_{\alpha}}^{br} = \frac{1}{\sqrt{3}} \{ \Psi_1^{br} + \epsilon^* \Psi_2^{br} + \epsilon \Psi_3^{br} \}, \quad (9)$$

$$\Psi_{E_{\beta}}^{br} = \frac{1}{\sqrt{3}} \{ \Psi_1^{br} + \epsilon \Psi_2^{br} + \epsilon^* \Psi_3^{br} \},$$

и $\epsilon = \exp(2\pi i/3)$, $\epsilon^* = \exp(-2\pi i/3)$.

Ψ_i^{br} - функция гармонического осциллятора для торсионного движения около i - го равновесного положения.

Вращательная и зеемановская части гамильтониана (2) являются независимыми и диагонализуются в выбранном представлении. Матричные элементы \mathcal{H}_{br} в приближении первого порядка по туннельному расщеплению Δ имеют вид [13]:

E - состояния

$$E_{5,6} = E_{\text{зем.}} + (E + \frac{1}{3}\Delta) \pm M_S C, \quad (13)$$

$$E_7 = E_8 = E_{\text{зем.}} + (E + \frac{1}{3}\Delta),$$

$$3C = C_1 + C_2 + C_3.$$

где
Спектр ЭПР состоит из 7 равноотстоящих линий с отношением интенсивностей 1:1:1:2:1:1:1 (см. рис.1а). Этот результат полностью совпадает с результатом теории Фрида [5] . На рис.1б в качестве примера приведен спектр ЭПР радикала $\dot{C}-CH_3$ в γ - облученной метилмалоновой кислоте, $CH_3CH(COOH)_2$ [16] .

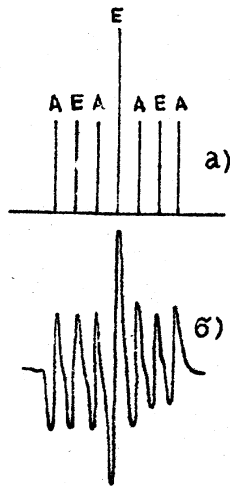


Рис.1
Теоретический (а) и
экспериментальный (б)
спектры ЭПР радикала
 $\dot{C}-CH_3$ при
наличии туннелирования.

$$M = \frac{1}{3} M_S [(A_1 - lB_1) + (A_2 - lB_2) + (A_3 - lB_3)],$$

$$N = -\frac{1}{3} M_S (C_1 + \epsilon C_2 + \epsilon^* C_3),$$

$$P = -\frac{1}{6} M_S [(A_1 - lB_1) + (A_2 - lB_2) + (A_3 - lB_3)],$$

$$R = \frac{1}{3} M_S [(A_1 - lB_1) + \epsilon(A_2 - lB_2) + \epsilon^*(A_3 - lB_3)],$$

$$S = \frac{1}{3} M_S [(A_1 + lB_1) + \epsilon(A_2 + lB_2) + \epsilon^*(A_3 + lB_3)],$$

M_S - спиновое квантовое число, равное $\pm 1/2$;

$$A_i = \langle \Psi_i^{br} | T_{zx}^i | \Psi_i^{br} \rangle,$$

$$B_i = \langle \Psi_i^{br} | T_{zy}^i | \Psi_i^{br} \rangle,$$

$$C_i = \langle \Psi_i^{br} | T_{zz}^i | \Psi_i^{br} \rangle$$

Таким образом, наличие сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с магнитными моментами протонов туннелирующей метильной группы приводит к снятию вырождения уровней как по спиновым, так и вращательным переменным.

Рассмотрим 2 возможных случая сверхтонкого взаимодействия :
а) изотропное СТВ ($\dot{C}-CH_3$ - радикал); б) анизотропное СТВ ($\dot{C}H_3$ - радикал).

Изотропное СТВ . В этом случае из выражений (10) и (11) получаем :

A - состояния

$$E_{1,2} = E_{\text{зем.}} + (E - \frac{2}{3}\Delta) \pm \frac{3}{2} M_S C, \quad (12)$$

$$E_{3,4} = E_{\text{зем.}} + (E - \frac{2}{3}\Delta) \pm \frac{1}{2} M_S C,$$

B - состояние

$$E_{B,6,7,8} = E_{\text{звем.}} + (E + \frac{1}{3}\Delta) \pm \frac{1}{4} M_S \{ (A+B)^2 \sin^2 \theta + 4C^2 \cos^2 \theta + 2\gamma^2 (A-B)^2 \sin^2 \theta \pm 2\gamma (A-B) \sin^2 \theta [\gamma^2 (A-B)^2 + \{ (A+B) \sin^2 \theta + 2C \cos^2 \theta \}^2]^{1/2} \}^{1/2},$$

где $\gamma = (1 - 2\overline{\varphi^2})$, $\overline{\varphi^2} = \frac{1}{2\beta}$, $\beta = 3\hbar^{-1} (\frac{1}{2} V_S I)^{1/2}$. (16)

Отметим, что при $A = -30$ МГц, $B = -90$ МГц, $C = -60$ МГц и $\gamma = 1$ выражения (15) и (16) совпадают с результатами, полученными в [11] для случая свободного вращения метильной группы.

На рис.3 в качестве иллюстрации важности учета квантовых эффектов вращения метильной группы при интерпретации низкотемпературных спектров радикала $\dot{C}H_3$ приведен спектр ЭПР твердого CH_4 , γ - облученного при $4,2^0K$ [14]. Как видно из

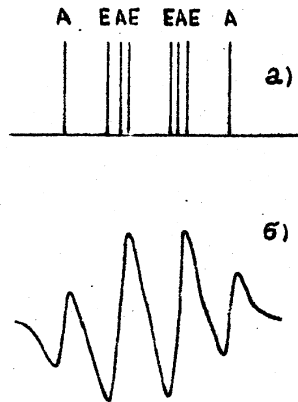


Рис.3. Теоретический (а) и экспериментальный спектры ЭПР радикала $\dot{C}H_3$ при наличии эффекта туннелирования.

Анизотропное СТВ. В системе координат x'', y'', z'' , связанной с элементами симметрии радикала (рис.2), тензор СТВ для I-го протона диагонален с компонентами A, B и C. Компоненты тензора СТВ T_{ij}^1 находятся по закону преобразования компонент тензора второго ранга:

$$\begin{aligned} T_{xx}^1 &= \sin \theta \cos \theta \left(\frac{A+B-2C}{2} + \frac{A-B}{2} \cos 2\psi \right), \\ T_{zy}^1 &= -\frac{A-B}{2} \sin \theta \sin 2\psi, \\ T_{zz}^1 &= \frac{1}{2} [(A+B) \sin^2 \theta + 2C \cos^2 \theta] + \frac{1}{2} (A-B) \sin^2 \theta \cos 2\psi. \end{aligned} \quad (14)$$

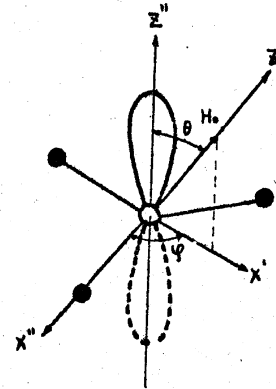


Рис. 2. Схематическое изображение радикала $\dot{C}H_3$.

Компоненты тензоров T_{ij}^2 и T_{ij}^3 получаются из (14) заменой ψ на $\psi + 120^0$ и $\psi - 120^0$ соответственно. Тогда из выражений (10) и (11) находим:

A - состояние

$$\begin{aligned} E_{1,2} &= E_{\text{звем.}} + (E - \frac{2}{3}\Delta) \pm \frac{3}{4} M_S \sqrt{(A+B)^2 \sin^2 \theta + 4C^2 \cos^2 \theta}, \\ E_{3,4} &= E_{\text{звем.}} + (E - \frac{2}{3}\Delta) \pm \frac{1}{4} M_S \sqrt{(A+B)^2 \sin^2 \theta + 4C^2 \cos^2 \theta}, \end{aligned} \quad (15)$$

9. S. Clough, J. Hill - J. Phys. C. Solid St. Ph., 2, 120
10. R. B. Davidson, I. Miagawa - J. Chem. Phys., 52, 1815 (1972).
11. Бротиковский О.И., Жидомиров Г.М., Казанский В.Б. - ТЭХ, 81, 792 (1972)
12. Керрингтон А., Мак-Дечлан Э. "Магнитный резонанс и его применение в химии". М., "Мир", 1970.
13. K. T. Necht, D. M. Dennison - J. Chem. Phys., 26, 31 (1957).
14. R. L. Morgehouse et al. - J. Chem. Phys., 45, 1751 (1966).
15. C. K. Jen et al. - Phys. Rev., 112, 1169 (1958).
16. S. Clough, M. Starr, N. D. McMillan - Phys. Rev. Lett., 22, 839 (1970).

рис.3, спектр представляет собой кватрет с соотношением интенсивностей, отличающимся от соотношения 1:3:3:1, которое имеет место в случае классически вращающейся метильной группы. Аналогичное отклонение в распределении интенсивностей низкотемпературного спектра ЭПР радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ наблюдалось в [15]. Аномальное соотношение интенсивностей находит простое объяснение в рамках модели туннельного вращения метильной группы. Действительно, спектр ЭПР радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, совершающего туннельное вращение с частотой $\frac{\Delta}{h} \gg \frac{H_{\text{гипс}}}{h}$, должен отличаться от спектра ЭПР классически вращающегося радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ лишь незначительным изменением ширины центральных компонент (максимальная анизотропия линий поглощения E (см.рис.3а) $\sim 6\theta$), что в свою очередь приводит к экспериментально наблюдаемому аномальному соотношению интенсивностей.

Л и т е р а т у р а

1. Абрагам А. "Ядерный магнетизм". М., Изд-во "Иностранлит.", 1963.
2. N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound - Phys. Rev., 73, 679 (1948).
3. P. S. Allen - J. Chem. Phys., 48, 3031 (1968).
4. P. S. Allen, S. Clough - Phys. Rev. Lett., 22, 1351 (1968).
5. J. H. Freed - J. Chem. Phys., 43, 1710 (1965)
6. E. O. Stejskal, H. S. Gutowsky - J. Chem. Phys., 28, 388 (1958).
7. T. Das - J. Chem. Phys., 27, 763 (1957).
8. S. Clough, F. Poldy - J. Chem. Phys., 51, 2076 (1969).