К ТЕОРИИ СПИНОВОГО ОБМЕНА

Карнаух Г.Е.

Институт Проблем Химической Физики РАН Московская обл.,Черноголовка, Пр-т акад. Семёнова, д.1.

**e-mail: karnaukh@icp.ac.ru; karnauh@chgnet.ru*

В работе, на примере спинов $\frac{1}{2}$ исследуется, как и при каких уловиях обменное взаимодействие производит спиновый обмен (СО).

- **Экспериментальные исследования спинового обмена привели к следующим выводам: «Спиновый обмен – это изменение спиновых состояний парамагнитных частиц при столкновении, обусловленном обменным взаимодействием партнёров, и возникающем при перекрывании орбиталей их неспаренных электронов» [2] и «Соседние ядра с противоположно ориентированными спинами могут обмениваться ими» [3]**

$\hat{H}_d^z = b_{12}\left(3\hat{S}_1^z\hat{S}_2^z - \vec{S}_1\vec{S}_2\right) + b_{23}\left(3\hat{S}_2^z\hat{S}_3^z - \vec{S}_2\vec{S}_3\right) + b_{13}\left(3\hat{S}_1^z\hat{S}_3^z - \vec{S}_1\vec{S}_3\right)$

Ранее СО был исследован на трёх гамильтонианах [4]

$$\hat{H}_d^z = b_{12}\left(3\hat{S}_1^z\hat{S}_2^z - \vec{S}_1\vec{S}_2\right) + b_{23}\left(3\hat{S}_2^z\hat{S}_3^z - \vec{S}_2\vec{S}_3\right) + b_{13}\left(3\hat{S}_1^z\hat{S}_3^z - \vec{S}_1\vec{S}_3\right) \qquad \textbf{(1)}$$

$$\hat{H}_{ex} = -\hbar\frac{1}{2}\left(J_{12}\left(\frac{1}{2} + 2\vec{S}_1\vec{S}_2\right) + J_{23}\left(\frac{1}{2} + 2\vec{S}_2\vec{S}_3\right) + J_{13}\left(\frac{1}{2} + 2\vec{S}_1\vec{S}_3\right)\right) \qquad \textbf{(2)}$$

$$\hat{H}_{zz} = c_{12}\hat{S}_1^z\hat{S}_2^z + c_{23}\hat{S}_2^z\hat{S}_3^z + c_{13}\hat{S}_1^z\hat{S}_3^z \qquad \textbf{(3)}$$

$2^2 = 4$

Результаты работы [4] и их анализ

- Собственные состояния гамильтонианов (1) и (2) - симметрические и антисимметрические относительно СО. У гамильтониана (3) есть одна пара симметрических состояний и для каждой пары обменивающихся спинов есть своя пара симметрических состояний и две пары обменивающихся собственных термов.
- СО имеет две составляющие - обмен спинами, и обмен состояниями.
- Обмен спинами сводится к обмену их полями взаимодействия со всеми спинами. Обменное взаимодействие может создать обмен , когда эти поля одинаковы. Значит, при СО ядра неразличимы спином – так же, как спины неразличимы ядром. Спин, как квантовый объект, находится во всех своих состояниях, и обменивается ими [?],что совпадает с известным случаем [1]. Это значит, что для обмена состояниями у спина имеется $2^2 = 4$ варианта элементарных обменов.

Обмен спинами не меняет их фазы, что приводит к своей математике.

$$\exp\left[-i\frac{\varphi}{2}\right]\to\cos\frac{\varphi}{2}+\sin\frac{\varphi}{2}$$

$$\exp\left[-i\frac{\varphi}{2}\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}\right]\to\cos\frac{\varphi}{2}+\sin\frac{\varphi}{2}\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\cos\frac{\varphi}{2} & \sin\frac{\varphi}{2}\\ \sin\frac{\varphi}{2} & \cos\frac{\varphi}{2}\end{pmatrix}$$

Обмен состояниями определяет симметрию собственных состояний. СО состоит из обменных переносов спинов в своих состояниях. При действии в отдельности каждой из составляющих получается один и тот же гамильтониан унитарно подобный исходному и, вообще говоря, отличный от него. При совпадении обоих гамильтонианов обмен состояниями осуществляет СО.

Два спина $\frac{1}{2}$

$$-J_{12}\vec{S}_1\vec{S}_2 \qquad \hat{P}^t_{12} = \frac{3}{4} + \vec{S}_1\vec{S}_2 \qquad \hat{P}^s_{12} = \frac{1}{4} - \vec{S}_1\vec{S}_2$$

$$\hat{V}_{12} = -\frac{J}{2}\hat{C}h_{12} \qquad \hat{C}h_{12} = \hat{P}^s_{12} - \hat{P}^a_{12} = \frac{1}{2} + 2\vec{S}_1\vec{S}_2$$

$$\exp\left[-i\left(-\frac{Jt}{2}\right)\hat{C}h_{12}\right] \to \cos\left(-\frac{J_{12}t}{2}\right) + \sin\left(-\frac{J_{12}t}{2}\right)\hat{C}h_{12} = \hat{U}_{12}(t)$$ — **Оператор эволюции**

Базис:

$$\uparrow_1\uparrow_2, \downarrow_1\downarrow_2, \uparrow_1\downarrow_2, \downarrow_1\uparrow_2$$

$$\hat{C}h_{12} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Базис:

$$\uparrow_1\uparrow_2, \downarrow_1\downarrow_2, \frac{\uparrow_1\downarrow_2 + \downarrow_1\uparrow_2}{\sqrt{2}}, \frac{\uparrow_1\downarrow_2 - \downarrow_1\uparrow_2}{\sqrt{2}}$$

$$\hat{C}h_{12} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Переносы

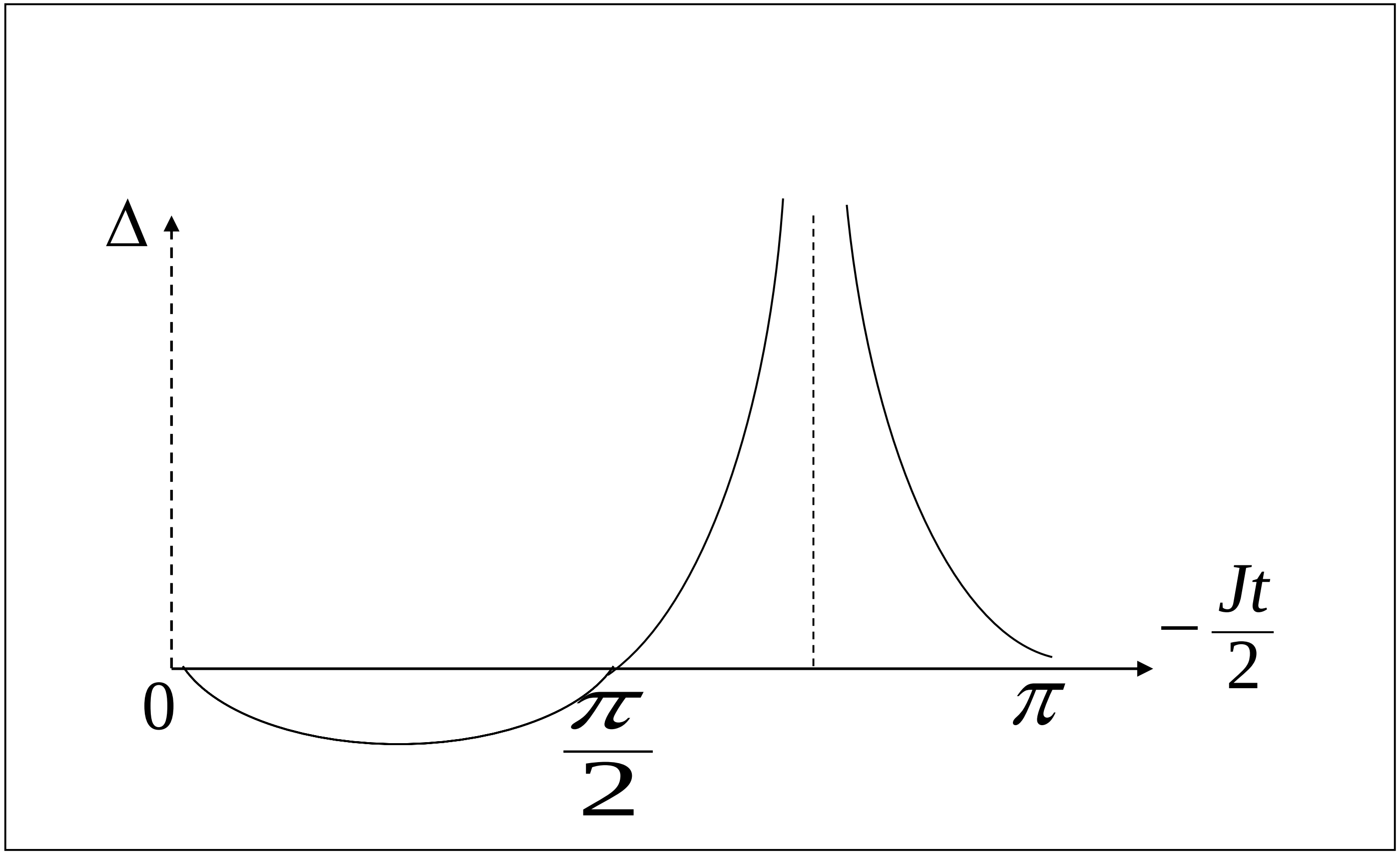
- Пусть начальное состояние пары спинов есть : $\uparrow_1 \downarrow_2$

$$\hat{U}_{12}(t)\uparrow_1 = \cos\left(-\frac{Jt}{2}\right)\uparrow_1 + \sin\left(-\frac{Jt}{2}\right)\uparrow_2$$

$$\hat{U}_{12}(t)\downarrow_2 = \cos\left(-\frac{Jt}{2}\right)\downarrow_2 + \sin\left(-\frac{Jt}{2}\right)\downarrow_1$$

уравнения переноса

Спины, а точнее ядра не могут мгновенно переноситься.
Следовательно, СО может произойти, когда ядра, с классической точки зрения, находятся в одной точке.
А с квантовой - их облака вероятности должны сильно пересекаться.



$$\left(\cos\left(-\frac{Jt}{2}\right)+\sin\left(-\frac{Jt}{2}\right)\right)^2 = 1+\sin(-Jt) = \exp\left[-\frac{\Delta}{kT}\right] \qquad \Delta \le 0 \Rightarrow 1+\sin(-Jt) \ge 1 \Rightarrow \text{вначале} -Jt \ge 0 \Rightarrow J < 0$$

$$\Delta = -kT\ln\big(1+\sin(-Jt)\big) \qquad \min\Delta = -kT\ln 2 \qquad 0 \le -\frac{Jt}{2} \le \frac{\pi}{2} \qquad -\frac{Jt_1}{2} = \frac{\pi}{2} \Rightarrow t_1 = \frac{\pi}{-J}$$

Спин и его состояния во время СО на первом и втором ядрах есть

$$\cos\left(-\frac{Jt}{2}\right)\uparrow_1+\sin\left(-\frac{Jt}{2}\right)\downarrow_2 \qquad \text{и} \qquad \cos\left(-\frac{Jt}{2}\right)\downarrow_2+\sin\left(-\frac{Jt}{2}\right)\uparrow_1$$

На ядре в ходе обмена есть спин. В силу тождественности спинов во время обмена может наблюдаться только смена состояния спина.

$$\begin{pmatrix}\cos\left(-\frac{J_{12}t}{2}\right)\downarrow_1+\sin\left(-\frac{J_{12}t}{2}\right)\downarrow_2\\ \cos\left(-\frac{J_{12}t}{2}\right)\uparrow_2+\sin\left(-\frac{J_{12}t}{2}\right)\uparrow_1\end{pmatrix}; \begin{pmatrix}\cos\left(-\frac{J_{23}\left(t-t_1\right)}{2}\right)\downarrow_2+\sin\left(-\frac{J_{23}\left(t-t_1\right)}{2}\right)\downarrow_3\\ \cos\left(-\frac{J_{23}\left(t-t_1\right)}{2}\right)\uparrow_3+\sin\left(-\frac{J_{23}\left(t-t_1\right)}{2}\right)\uparrow_2\end{pmatrix};$$

$$\begin{pmatrix}\cos\left(-\frac{J_{34}\left(t-2t_1\right)}{2}\right)\downarrow_3+\sin\left(-\frac{J_{34}\left(t-2t_1\right)}{2}\right)\downarrow_4\\ \cos\left(-\frac{J_{34}\left(t-2t_1\right)}{2}\right)\uparrow_4+\sin\left(-\frac{J_{34}\left(t-2t_1\right)}{2}\right)\uparrow_3\end{pmatrix};.$$

$$\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\ldots\to\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\ldots\to\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\ldots\to\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\ldots\to$$

В силу наличия спина на ядре в течении всего времени процесса все обменные интегралы в цепочке одинаковы

$$J_{12}=J_{23}=J_{34}=\ldots=J$$

Дополнения

А

$$\exp\left[-i\hat{V}_{12}t\right]\uparrow_1 = \cos\left(-\frac{Jt}{2}\right)\uparrow_1 - i\sin\left(-\frac{Jt}{2}\right)\uparrow_2 \Rightarrow \uparrow_1 \to -i\uparrow_2$$

Б Два тождественных квантовых объекта с числом состояний **m**

$$\hat{P}^s_{m12} = \frac{m+1}{2m} + \hat{O}_{m12}; \quad \hat{P}^a_{m12} = \frac{m-1}{2m} - \hat{O}_{m12}; \quad Tr\hat{O}_{m12} = 0;$$

$$Tr\hat{P}^s_{m12} = \frac{m(m+1)}{2} = C_2^{m+1}; \quad Tr\hat{P}^a_{m12} = \frac{m(m-1)}{2} = C_2^m$$

$$\hat{V}_{m12} = -\frac{J_{m12}}{2}\hat{C}h_{m12}, \hat{C}h_{m12} = \hat{P}^s_{m12} - \hat{P}^a_{m12} = \frac{1}{m} + 2\hat{O}_m = \sum_{l=1}^{m}\hat{P}^1_{ll}\hat{P}^2_{ll} + \sum_{1\le k<l\le m}\left(\hat{P}^1_{kl}\hat{P}^2_{lk} + \hat{P}^1_{lk}\hat{P}^2_{kl}\right)$$

В Пусть дана функция $f(\varphi) = a\cos\varphi + b\sin\varphi$ Тогда

$$\frac{df}{d\varphi} = -a\sin\varphi + b\cos\varphi = a\cos\left(\frac{\pi}{2}+\varphi\right) + b\sin\left(\frac{\pi}{2}+\varphi\right) = f\left(\frac{\pi}{2}+\varphi\right)$$

Уравнение Шредингера для собственной функции

$$\frac{d|\psi\rangle(t)}{dt} = \exp\left[-i\lambda_\psi t\right]|\psi\rangle(t) \Rightarrow \frac{d|\psi\rangle(\varphi)}{d\varphi} = \exp[-i\varphi]|\psi\rangle(\varphi) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow |\psi\rangle(\varphi) = (\cos\varphi - i\sin\varphi)|\psi\rangle(0) \Rightarrow \frac{d|\psi\rangle(\varphi)}{d\varphi} = |\psi\rangle\left(\frac{\pi}{2}+\varphi\right)$$

Выводы

- Обнаружено отсутствие изменения фазы спина.
- Установлена математика обмена
- Показано наличие спина на ядре в течение обмена
- В обменной цепочке спинов обмен идёт пошагово.

Литература

[1] Ландау Л.Д. и Лифшиц Е.М. Теоретическая физика», в 10 т., т. 3, «Квантовая механика (нерелятивистская теория)», Москва, Физматлит, 2002г., т. 3, 808 с., ISBN 5-9221

[2] К.И. Замараев, Ю.Н. Молин, К.М. Салихов, Спиновый обмен. «Наука», Сибирское отделение, Новосибирск, 1977г., 320 стр.

[3] Ч. Кантор, П. Шиммел, Биофизическая химия, т.2. Москва, «Мир», 1984. Biophysical Chemistry, Part II Techniques for the Study of Structure and Function, Charles R. Cantor, Paul R. Schimmel, W.H.// Freeman & Co, San Francisco.

[4] Карнаух Г.Е. Спиновый обмен в системе трёх спинов . Сборник статей XXIII–й Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем», «Яльчик 2016», Москва-Йошкар-Ола-Уфа-Казань, 2016 г., стр.177-185. elibrary.ru/item/asp?id=26804487

[5] P.A.M. Dirac. The Principles of Quantum Mechanics (Clarendon, Oxford, 1947), Chap. IX.