

ВЛИЯНИЕ СЛАБЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ЗАСЕЛЕННОСТЬ СПИНОВЫХ СОСТОЯНИЙ РАДИКАЛЬНЫХ ПАР

Ю. В. Иванков, О. А. Иванова, Е. Ю. Иванкова, М. Н. Левин

Воронежский государственный университет

В работе рассчитаны временные зависимости заселенностей спиновых состояний радикальной пары и амплитуды переходов между ними для постоянных магнитных полей с учетом обменного взаимодействия. Вышеуказанные величины найдены непосредственно из решения уравнения Лиувилля для спиновой матрицы плотности радикальной пары. В ходе расчетов установлен осциллирующий характер релаксации парциальных заселенностей спиновых уровней при монотонном уменьшении полной заселенности.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из фундаментальных проблем химической физики считается проблема управления скоростями и направлением элементарных процессов, ее конечной целью является получение тех или иных продуктов. Все химические реакции, как известно, являются спин-зависимыми — они разрешены только для таких спиновых состояний реагентов, у которых полный спин одинаков со спином продуктов, и полностью запрещены, если спин реагентов не равен спину продуктов. Каждая химическая реакция характеризуется наличием большого числа промежуточных состояний, возникающих параллельно или последовательно и определяющих эволюцию химических превращений. Оказывая влияние тем или иным образом на эти промежуточные состояния, можно менять не только скорость реакций, но и их направления. Ярким примером промежуточных короткоживущих состояний являются радикальные пары (РП).

В работах [1—4] была показана возможность управления скоростями химических реакций посредством воздействия внешнего магнитного поля на спиновые состояния РП. В этих работах был развит метод расчета диагональных компонент матрицы плотности с использованием оператора временной эволюции. Такой подход позволил существенно сократить количество решаемых уравнений, и тем самым упростить расчеты заселенностей состояний радикальной пары. Однако следует отметить, что использование оператора временной эволюции затруднительно для расчета амплитуд ве-

роятностей переходов между состояниями радикальной пары.

В настоящее время ресурсы современных компьютеров позволяют применять для вышеуказанных расчетов прямые методы решения уравнения Лиувилля для матрицы плотности. Именно такой подход и реализован в настоящей работе. Система линейных дифференциальных уравнений первого порядка для компонент спиновой матрицы плотности решается численно методом Рунге—Кутты с учетом начальных условий. Этот подход позволяет получить прямым расчетом не только заселенности спиновых состояний РП (диагональные компоненты матрицы плотности), но также и амплитуду перехода между спиновыми состояниями РП (недиагональные компоненты). При разработке такого метода существенно использован компактный метод расчета, предложенный в [1].

Целью настоящей работы является расчет диагональных и недиагональных компонент матрицы плотности спиновых состояний РП на примере РП во внешних магнитных полях.

МАТЕМАТИЧЕСКИЙ ФОРМАЛИЗМ

Исходным уравнением для описания эволюции РП является уравнение Лиувилля для спиновой матрицы плотности $\rho(t)$, которое имеет вид [5]:

$$i\hbar \frac{\partial \rho_{mn}}{\partial t} = \sum_k (H_{mk} \rho_{kn} - \rho_{mk} H_{kn}^*), \quad (1)$$

где i — мнимая единица, \hbar — постоянная Планка, $\rho_{mn}(t)$ — элементы матрицы плотности, H_{mk} — матричные элементы спин-гамильтониана системы, H_{kn}^* — комплексно-сопряженные матричные элементы.

Гамильтониан задачи для случая взаимодействия электрона РП с магнитным ядром запишется в виде:

$$\hat{H} = g_1 \beta \hat{S}_1^z H_0 + g_2 \beta \hat{S}_2^z H_0 - i H_S \hat{P}_S - i / 2 H_d + J(\hat{S}_1 \hat{S}_2) + A_1(\hat{S}_1 \hat{I}_1), \quad (2)$$

где g_1, g_2 — гиромагнитные факторы первого и второго электронов, β — магнетон Бора, \hat{S}_1, \hat{S}_2 — операторы спинов электронов ($\hat{S}_1 = (\hat{S}_1^x, \hat{S}_1^y, \hat{S}_1^z)$), H_0 — z -компонента внешнего магнитного поля (в общем случае может зависеть от времени), J — обмен, \hat{I}_1 — оператор ядерного спина, A_1 — константа сверхтонкого взаимодействия первого электрона с ядерными спинами, H_S — константа рекомбинации радикальной пары (РП) в синглетное состояние, \hat{P}_S — оператор проектирования на синглетное состояние, H_d — константа диссоциации РП. Слагаемые $g_1 \beta \hat{S}_1^z H_0, g_2 \beta \hat{S}_2^z H_0$ в (2) представляют собой взаимодействие каждого электрона радикальной пары с внешним магнитным полем. Слагаемые $i H_S \hat{P}_S$ и $i / 2 H_d$ учитывают процессы рекомбинации пары в синглетное состояние и диссоциации соответственно. Слагаемое $J(\hat{S}_1 \hat{S}_2)$ учитывает обмен между электронами РП. Последнее слагаемое $A_1(\hat{S}_1 \hat{I}_1)$ описывает взаимодействие спина первого электрона РП с ядерным спином.

В качестве базиса возьмем волновые функции в виде:

$$\psi(\vec{\sigma}_1, \vec{\sigma}_2, \vec{\sigma}_p) = \chi_{SM}(\vec{\sigma}_1, \vec{\sigma}_2) \chi_{1/2m}(\vec{\sigma}_p), \quad (3)$$

где $\chi_{SM}(\vec{\sigma}_1, \vec{\sigma}_2)$ — волновая функция пары электронов с полным спином S ($S = 0, 1$) и его проекцией M ($M = -1, 0, 1$), $\chi_{1/2m}(\vec{\sigma}_p)$ — спиновая волновая функция ядра со спином $1/2$ (протона) и его проекцией на ось Oz , равной $m = \pm 1/2$; $\vec{\sigma}_1, \vec{\sigma}_2, \vec{\sigma}_p$ — спиновые переменные электронов РП и протона соответственно.

Для данной задачи матричный элемент гамильтониана H_{fi} представляется формулой:

$$H_{fi} \equiv \langle \chi_{S_f 0}(\vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2) \chi_{1/2 m_f}(\vec{\sigma}_p) | \hat{H} | \chi_{S_i 0}(\vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2) \chi_{1/2 m_i}(\vec{\sigma}_p) \rangle \equiv \langle f | \hat{H} | i \rangle, \quad (4)$$

где i, f — мультииндексы начального состояния и конечного состояния соответственно. $i = \{S_i, 0; 1/2, m_i\}$, причем S — спин РП ($S = 0, 1$), $M_S = 0$ — проекция спина S на ось

Oz , $1/2$ — спин магнитного ядра, $m_i = \pm 1/2$ — его проекция на Oz .

Выражение для матричного элемента гамильтониана с учетом парамагнитного центра перепишется в окончательном виде:

$$H_{fi} = H_{fi}^{(e)} \delta_{m_f m_i} - 3/4 \cdot A_1 \sqrt{2 \hat{S}_i} \times (-1)^{S_i} \times \left\{ \begin{matrix} 1/2 & 1/2 & S_i \\ S_f & 1 & 1/2 \end{matrix} \right\} \times \sum_{\mu} (-1)^{\mu} C_{S_i M_i 1 \mu}^{S_f M_f} \times C_{1-\mu 1/2 m_i}^{1/2 m_f}. \quad (5)$$

Здесь $H_{fi}^{(e)}$ — часть гамильтониана, учитывающая только электронное взаимодействие, второе слагаемое в (5) описывает взаимодействие с парамагнитным центром. В (5) использованы следующие обозначения: $\delta_{m_f m_i}$ — символ Кронекера, A_1 — константа сверхтонкого взаимодействия первого электрона с ядерным спином, $\hat{S}_i \equiv 2S_i + 1$ — оператор спина электрона, $\left\{ \begin{matrix} 1/2 & 1/2 & S_i \\ S_f & 1 & 1/2 \end{matrix} \right\}$ — $6j$ -символ [6], $C_{S_i M_i 1 \mu}^{S_f M_f}$; $C_{1-\mu 1/2 m_i}^{1/2 m_f}$ — коэффициенты Клебша—Гордона [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

В данной работе рассчитаны парциальные заселенности синглетных ρ_{SS} и триплетных $\rho_{T_0 T_0}$ спиновых состояний РП, сумма этих заселенностей ρ_{sum} при разных значениях величины напряженности магнитного поля H_0 с учетом внешних параметров задачи ($H_S = 10 \text{ Э}$, $H_d = 0, 01 \text{ Э}$). Данные зависимости приведены на рисунках 1—6.

Из рисунков 1—2 видно, что $S - T_0$ -переходы осуществляются только при включенном магнитном поле, причем с увеличением напряженности магнитного поля частота таких переходов возрастает. В отсутствие магнитного поля происходит изменение заселенности синглетных состояний за счет рекомбинации и диссоциации синглетных состояний РП. При этом заселенность триплетных состояний практически не меняется ввиду малой скорости диссоциации, принятой в данной задаче, и отсутствия других условий (параметров), учитывающих релаксацию триплетных состояний РП.

При увеличении напряженности магнитного поля происходит увеличение и времени жизни состояний РП. Это хорошо видно из графиков рисунка 3, где приведены зависимости суммарной заселенности при различных величинах напряженности поля.

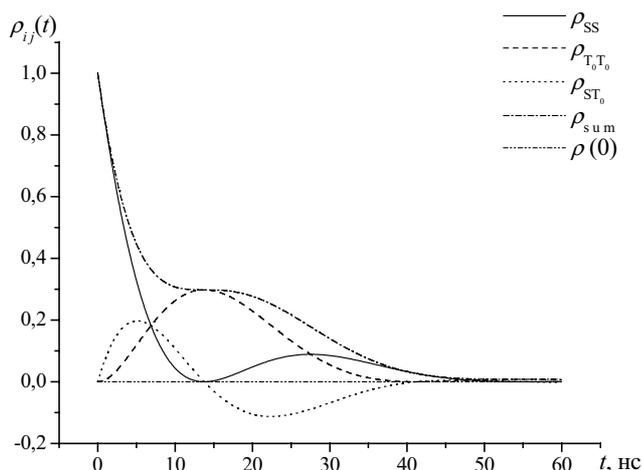


Рис. 1. Временные зависимости заселенности синглетного ρ_{SS} , триплетного $\rho_{T_0T_0}$ состояний, ρ_{ST_0} — амплитуда синглет-триплетного $S - T_0$ -перехода, полная заселенность ρ_{sum} при величине напряженности магнитного поля $H_0 = 500$ Э без учета обменного взаимодействия (время измеряется в наносекундах, нс)

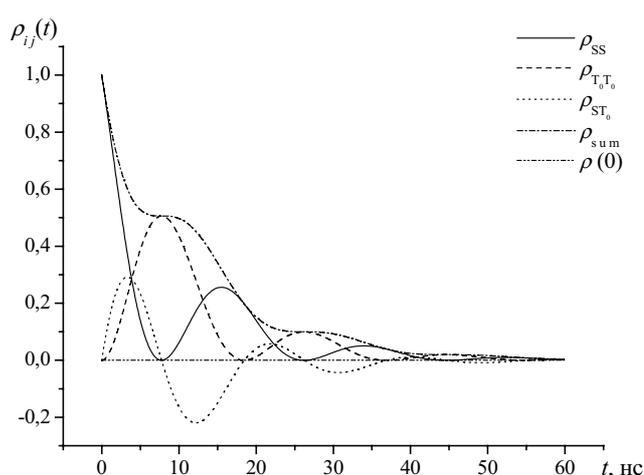


Рис. 2. Временные зависимости заселенности синглетного ρ_{SS} , триплетного $\rho_{T_0T_0}$ состояний, ρ_{ST_0} — амплитуда синглет-триплетного $S - T_0$ -перехода, полная заселенность ρ_{sum} при величине напряженности магнитного поля $H_0 = 1000$ Э

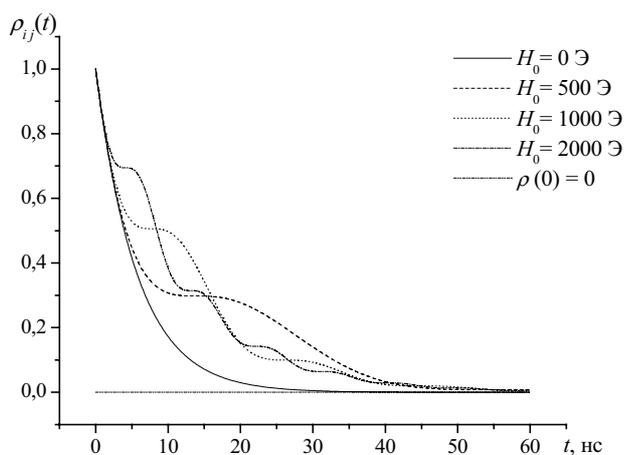


Рис. 3. Временные зависимости полной заселенности $\rho_{sum}(t)$ при различных величинах напряженности магнитного поля

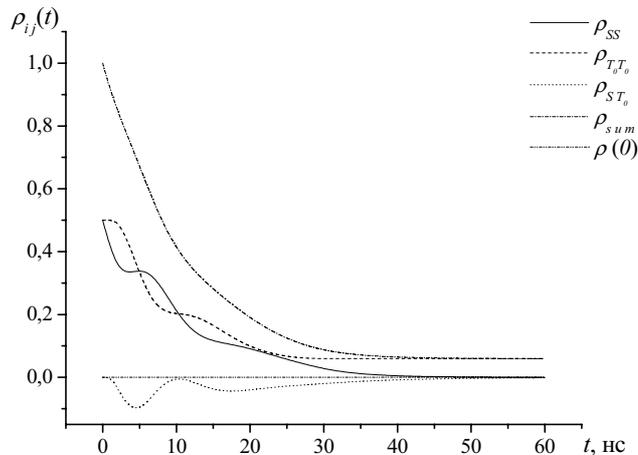


Рис. 4. Временные зависимости заселенности синглетного ρ_{SS} , триплетного $\rho_{T_0T_0}$ состояний, ρ_{ST_0} амплитуда синглет-триплетного $S - T_0$ -перехода, полная заселенность ρ_{sum} при величине напряженности магнитного поля $H_0 = 2000$ Э (начальные условия: $\rho_{SS}(0) = 0,5$, $\rho_{T_0T_0}(0) = 0,5$).

На рисунке 4 приведены зависимости парциальных заселенностей синглетных и триплетных состояний с учетом начальных заселенностей состояний РП: $\rho_{SS}(0) = 0,5$, $\rho_{T_0T_0}(0) = 0,5$, где ρ_{SS} — заселенности синглетного, $\rho_{T_0T_0}$ — триплетного состояний, при напряженности внешнего магнитного поля $H_0 = 2000$ Э. На

графиках видно убывание и синглетных, и триплетных заселенностей. Убывание заселенностей синглетных состояний идет за счет рекомбинации этих состояний. Причина убывания триплетных состояний заключается в том, что часть триплетных РП переходит в синглетное состояние.

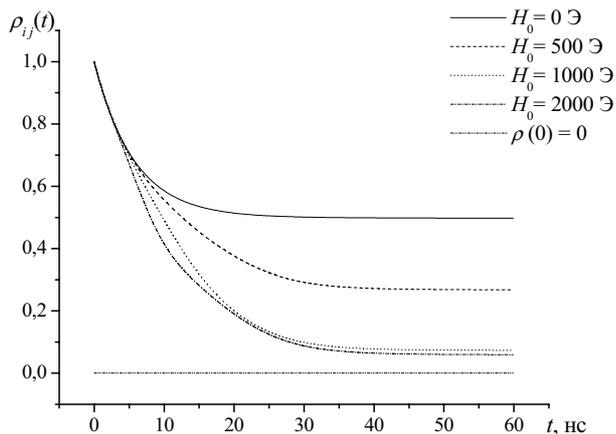


Рис. 5. Временные зависимости полной заселенности $\rho_{sum}(t)$ при различных величинах напряженности магнитного поля для случая, когда $\rho_{SS}(0) = 0,5$, $\rho_{T_0T_0}(0) = 0,5$

Рисунок 5 аналогичен рисунку 3 для случая: $\rho_{SS}(0) = 0,5$, $\rho_{T_0T_0}(0) = 0,5$.

При принятых внешних параметрах учет обмена не вносит существенных изменений в результаты расчетов: сравните рис. 2 и рис. 6 при напряженности внешнего магнитного поля $H_0 = 1000$ Э без учета и с учетом обмена ($J = 15$ Э).

ВЫВОДЫ

1. Прямым расчетом решена система линейных дифференциальных уравнений первого порядка для компонент спиновой матрицы плотности радикальной пары с магнитным ядром. Найдены временные зависимости заселенностей спиновых состояний и амплитуд переходов между ними в постоянных магнитных полях.

2. Установлен монотонный характер временной зависимости полной заселенности уровней

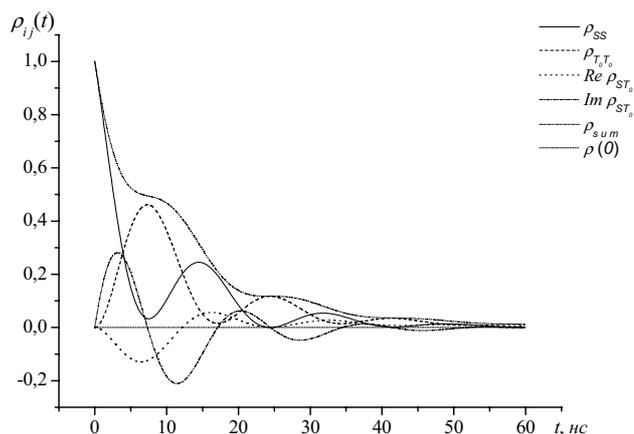


Рис. 6. Временные зависимости заселенности синглетного ρ_{SS} , триплетного $\rho_{T_0T_0}$ состояний, ρ_{ST_0} амплитуда синглет-триплетного $S - T_0$ -перехода, полная заселенность ρ_{sum} при величине напряженности магнитного поля $H_0 = 1000$ Э с учетом обмена $J = 15$ Э

и осциллирующий характер временных зависимостей парциальных заселенностей спиновых состояний и амплитуд переходов между ними.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кубарев С. И., Кубарева И. С., Ермакова Е. А. // Химическая физика. — 1995. — Т. 14, № 8. — С. 110.
2. Кубарев С. И., Ермакова Е. А., Кубарева И. С., Разинова С. М. // ДАН. — 1998. — Т. 361, № 2. — С. 221.
3. Кубарев С. И., Ермакова Е. А., Кубарева И. С., Разинова С. М. // Химическая физика. — 2000. — Т. 19, № 3. — С. 105.
4. Кубарев С. И., Ермакова Е. А., Кубарева И. С., Шапкарин И. П. // Химическая физика. — 2002. — Т. 21, № 2. — С. 26.
5. Ермакова Е. А., Кубарев С. И. // Химическая физика. — 1992. — Т. 11, № 1. — С. 73.
6. Варшалович Д. А. Квантовая теория углового момента / Д. А. Варшалович, А. Н. Москалев, В. К. Херсонский. — Л.: Наука, 1975. — 439 с.