

ВЛИЯНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКИ ЗАВИСЯЩИХ ОТ ВРЕМЕНИ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ЗАСЕЛЕННОСТИ СПИНОВЫХ СОСТОЯНИЙ РАДИКАЛЬНЫХ ПАР

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

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 29.10.2008 г.

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

Ключевые слова: радикальные пары, заселенности спиновых состояний РП, магнитные поля.

Abstract. In the present work we calculated the time dependencies of radical pair spin states populations, as well as the time dependencies of amplitudes of the transitions between the states. The calculations were carried out for magnetic fields of difficult configurations. The abovementioned characteristics were found out from solution of the Liouville equation for the radical pair spin density matrix. The oscillating character of the time relaxation of the spin levels partial populations and monotonic decrease of the full population were established.

Key words: radical pairs, radical pair spin states populations, magnetic fields.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема управления скоростями и направлением элементарных процессов — эта одна из фундаментальных проблем химической физики, конечной целью которой считается получение тех или иных продуктов. Как известно, все химические реакции 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. Любая химическая реакция характеризуется наличием большого числа промежуточных состояний, возникающих на различных стадиях реакции и определяющих эволюцию химических превращений. Можно менять не только скорость реакций, но и их направления, оказывая влияние тем или иным образом на эти промежуточные состояния. Радикальные пары (РП) являются ярким примером промежуточных короткоживущих состояний.

Возможность управления скоростями химических реакций посредством воздействия внешнего магнитного поля на спиновые состояния РП была показана в работе [1]. В работах [2—5] был развит метод расчета диагональных компо-

нент матрицы плотности с использованием оператора временной эволюции. Такой подход позволил существенно упростить расчеты заселенностей состояний радикальной пары.

Благодаря существенно возросшим ресурсам современных компьютеров, в настоящее время для вышеуказанных расчетов можно применять прямые («лобовые») методы решения уравнения Лиувилля для матрицы плотности. Именно такой подход и реализован в настоящей работе.

Этот подход позволяет получить прямым расчетом не только заселенности спиновых состояний РП (диагональные компоненты матрицы плотности), но также и амплитуды переходов между спиновыми состояниями РП (недиагональные компоненты).

В этом случае система линейных дифференциальных уравнений первого порядка для компонент спиновой матрицы плотности решалась численно методом Рунге—Кутты с учетом заданных начальных условий. В работе [6] указанные расчеты были произведены для случая постоянных магнитных полей.

В данном подходе возможны расчеты компонент матрицы плотности для случая взаимодействия РП с магнитными полями сложных конфигураций. В настоящей работе рассмотрено взаимодействие РП с постоянным магнит-

ным полем, к которому добавлено периодически зависящее от времени магнитное поле, направленное ортогонально к направлению постоянного магнитного поля. Диапазон частот периодически зависящей от времени компоненты магнитного поля соответствовал условиям, возникающим в исследованиях по ядерно-магнитному резонансу, находится в пределах от 1 до 100 МГц. При этом значение магнитной индукции находилось в пределах от 0 до 1 Тл.

Целью настоящей работы является расчет заселенностей спиновых состояний РП и амплитуд перехода между спиновыми состояниями РП для указанных выше конфигураций магнитных полей для различных частот и значений магнитной индукции.

МАТЕМАТИЧЕСКИЙ ФОРМАЛИЗМ

Для описания эволюции РП служит уравнение Лиувилля для спиновой матрицы плотности $\rho(t)$, которое имеет вид [7]:

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

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

Гамильтониан задачи для случая, когда на РП воздействуют одновременно два поля: постоянное с напряженностью H_{0z} и переменное с амплитудой H_0 , запишется в виде:

$$\hat{H} = H_{fi}^{(e)} + A_1(\hat{S}_1, \hat{I}_1), \quad (2)$$

где $H_{fi}^{(e)}$ — часть гамильтониана, учитывающая только взаимодействие электронов РП с магнитным полем, второе слагаемое в (2) описывает взаимодействие с парамагнитным центром.

В развернутом виде гамильтониан можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & g_1 \beta (\hat{S}_1, \vec{H}) + g_2 \beta (\hat{S}_2, \vec{H}) - \\ & - i H_s \hat{P}_s - i / 2 H_d + J(\hat{S}_1 \hat{S}_2) + A_1(\hat{S}_1 \hat{I}_1), \end{aligned} \quad (3)$$

где g_1, g_2 — гиромагнитные факторы первого и второго электронов, β — магнетон Бора, \hat{S}_1, \hat{S}_2 — операторы спинов электронов ($\hat{S}_1 = (\hat{S}_{1x}, \hat{S}_{1y}, \hat{S}_{1z})$), H — вектор напряженности внешнего магнитного поля ($\vec{H} = (H_x, H_y, H_z)$), 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 $g_1 \beta (\hat{S}_1, \vec{H})$, $g_2 \beta (\hat{S}_2, \vec{H})$ в (3) представляют собой взаимодействие каждого электрона радикальной пары с внешним магнитным полем. В данной работе \vec{H} имеет вид: $H_x = H_{0x} \sin \omega \cdot t$, $H_y = 0$, $H_z = H_{0z} = const$. Слагаемые $i H_s \hat{P}_s$ и $i / 2 H_d$ учитывают процессы рекомбинации пары в синглетное состояние и диссоциации соответственно. 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:

$$\psi(\vec{\sigma}_1, \vec{\sigma}_2, \vec{\sigma}_p) = \chi_{SM}(\vec{\sigma}_1, \vec{\sigma}_2) \chi_{1/2m}(\vec{\sigma}_p), \quad (4)$$

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} с учетом парамагнитного центра в окончательном виде представляется формулой:

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

В (5) использованы следующие обозначения: i, f — мультииндексы начального состояния и конечного состояния соответственно. $i = \{S_i, 0; 1/2, m_i\}$, δ_{m_i, m_i} — символ Кронекера, A_1 — константа сверхтонкого взаимодействия первого электрона с ядерным спином, $\hat{S}_i \equiv 2S_i + 1$ — оператор спина электрона, $\begin{Bmatrix} 1/2 & 1/2 & S_i \\ S_f & 1 & 1/2 \end{Bmatrix}$ — $6j$ 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 [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

В работе рассчитаны парциальные заселенности синглетных ρ_{SS} и триплетных $\rho_{T_{-1}T_{-1}}, \rho_{T_0T_0}, \rho_{T_{+1}T_{+1}}$ спиновых состояний РП, сумма этих за-

селенностей ρ_{sum} при разных значениях величины напряженности магнитного поля.

На рис. 1 приведены 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 постоянного магнитного поля $H_{0z} = 2000$ Э (магнитная индукция поля 0.2 Тл). При постоянном магнитном поле возможны переходы между синглетным S и триплетным T_0 состояниями. На рис. 2 показаны те же самые временные зависимости заселенностей при величине напряженности компонент магнитного поля

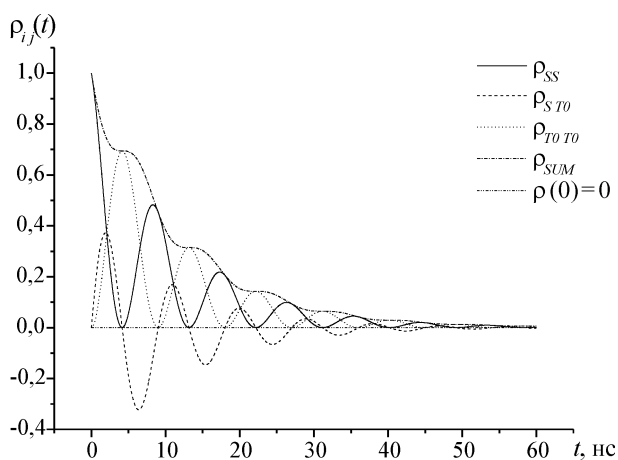


Рис. 1. Временные зависимости заселенности синглетного ρ_{SS} , триплетного $\rho_{T_0T_0}$ состояний, ρ_{ST_0} — амплитуда синглет-триплетного $S - T_0$ перехода, полная заселенность ρ_{sum} при величине напряженности постоянного магнитного поля $H_{0z} = 2000$ Э (магнитная индукция поля 0.2 Тл) (время измеряется в наносекундах, нс)

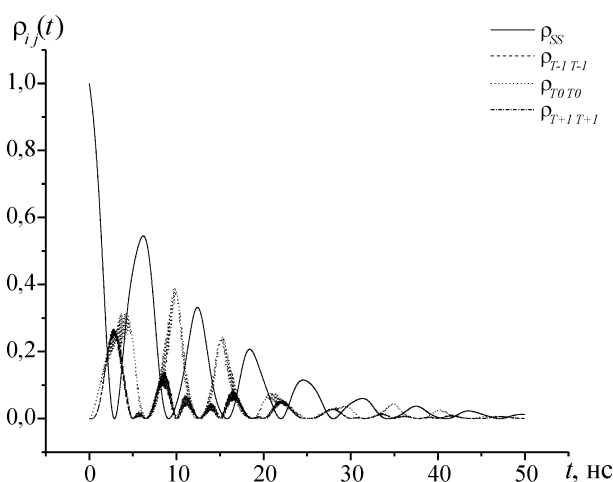


Рис. 3. Временные зависимости заселенности синглетного ρ_{SS} , триплетных состояний $\rho_{T_{-1}T_{-1}}$, $\rho_{T_0T_0}$, $\rho_{T_{+1}T_{+1}}$ при величине напряженности компонент магнитного поля $H_{0z} = 2000$ Э, $H_{0x} = 3000$ Э с частотой $\omega = 10$ МГц

$H_{0z} = 2000$ Э, $H_{0x} = 3000$ Э с частотой $\omega = 3$ МГц. Из рис. 1—2 видно, что при включении периодически зависящего от времени магнитного поля $H_{0x} = 3000$ Э с частотой $\omega = 3$ МГц изменяются заселенности и триплетных $\rho_{T_{-1}T_{-1}}$, $\rho_{T_{+1}T_{+1}}$ спиновых состояний РП. Следовательно, кроме $S - T_0$ появляются и $S - T_{-1}$, $S - T_{+1}$ синглет-триплетные переходы.

При величине напряженности компонент магнитного поля $H_{0z} = 2000$ Э, $H_{0x} = 3000$ Э с частотой $\omega = 10$ МГц получены временные зависимости заселенности синглетного ρ_{SS} , триплетных состояний $\rho_{T_{-1}T_{-1}}$, $\rho_{T_0T_0}$, $\rho_{T_{+1}T_{+1}}$ (рис.3, рис.4 — в увеличенном масштабе по временной оси).

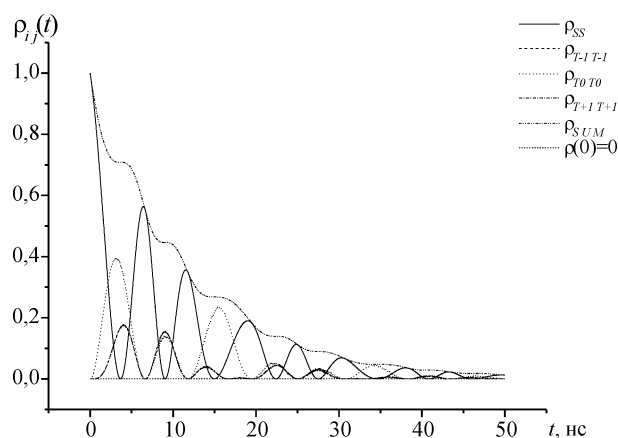


Рис. 2. Временные зависимости заселенности синглетного ρ_{SS} , триплетных состояний $\rho_{T_{-1}T_{-1}}$, $\rho_{T_0T_0}$, $\rho_{T_{+1}T_{+1}}$ при величине напряженности компонент магнитного поля $H_{0z} = 2000$ Э, $H_{0x} = 3000$ Э с частотой $\omega = 3$ МГц

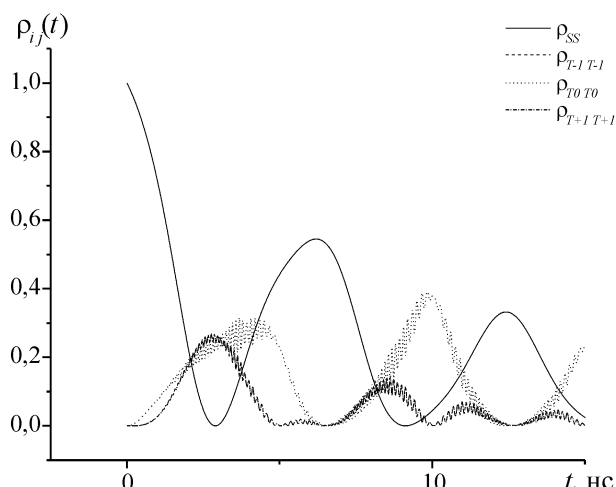


Рис. 4. Временные зависимости заселенности синглетного ρ_{SS} , триплетных состояний $\rho_{T_{-1}T_{-1}}$, $\rho_{T_0T_0}$, $\rho_{T_{+1}T_{+1}}$ при величине напряженности компонент магнитного поля $H_{0z} = 2000$ Э, $H_{0x} = 3000$ Э с частотой $\omega = 10$ МГц (в увеличенном масштабе по временной оси).

ВЫВОДЫ

1. Создан устойчивый алгоритм расчета компонент спиновой матрицы плотности радикальной пары для случая взаимодействия этой пары с магнитным полем сложной конфигурации.

2. Найденны временные зависимости заселенностей спиновых состояний и амплитуд переходов между ними в вышеуказанных магнитных полях при различных частотах периодически зависящей от времени компоненты магнитного поля. При этом расчетные значения напряженностей компонент магнитного поля соответствуют аналогичным значениям, используемым в ЯМР исследованиях.

3. Установлен монотонный характер временной зависимости полной заселенности спиновых состояний и осциллирующий характер временных зависимостей парциальных заселенностей спиновых состояний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бучаченко А.Л. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях / А. Л. Бучаченко, Р. З. Сагдеев, К. М. Салихов; Под ред. Ю. Н. Молина. — Новосибирск: Наука, 1978. — 297 с.

2. Кубарев С.И. О проблеме управления скоростями элементарных процессов в кинетике химических реакций, протекающих с участием промежуточных комплексов из парамагнитных частиц / С. И. Кубарев [и др.] // Химическая физика. — 2000. — Т. 19, № 3. — С. 105—112.

3. Кубарев С.И. Управление с помощью спиновых эффектов каналом рекомбинации в геминальных радикальных парах, содержащих магнитные ядра / С. И. Кубарев, И. С. Кубарева, И. П. Шапкарин // Химическая физика. — 2002. — Т. 21, № 2. — С. 35—44.

4. Кубарев С.И. Импульсное воздействие магнитного поля на промежуточные комплексы парамагнитных частиц / С. И. Кубарев, Е. А. Ермакова // Химическая физика. — 1997. — Т. 16, № 6. — С. 121—131.

5. Кубарев С.И. К расчету магнитных эффектов и спектров РИДМР для промежуточных короткоживущих комплексов парамагнитных частиц / С. И. Кубарев, И. С. Кубарева, Е. А. Ермакова // Химическая физика. — 1995. — Т. 14, № 8. — С. 110—124.

6. Иванков Ю.В. Влияние слабых магнитных полей на заселенность спиновых состояний радикальных пар / Ю. В. Иванков, О. А. Иванова, Е. Ю. Иванкова, М. Н. Левин // Вестник ВГУ. Серия: Физика. Математика. — 2008. — № 1. — С. 35—38.

7. Ермакова Е.А. Магнитные эффекты и спектры РИДМР для промежуточных короткоживущих радикальных пар, не содержащих магнитных ядер / Е. А. Ермакова, С. И. Кубарев // Химическая физика. — 1992. — Т. 11, № 1. — С. 73—84.

8. Варшалович Д.А. Квантовая теория углового момента / Д. А. Варшалович, А. Н. Москалев, В. К. Херсонский. — Л.: Наука, 1975. — 439 с.

Иванова Оксана Александровна — аспирант кафедры ядерной физики ВГУ; тел.: (4732) 208-821, e-mail: oksana-alex@yandex.ru

Иванков Юрий Владимирович — к.ф.м.н., доцент кафедры ядерной физики ВГУ; тел.: (4732) 208-821, e-mail: nuc@phys.vsu.ru

Иванкова Елена Юрьевна — аспирант кафедры физики твердого тела ВГУ; тел.: (4732) 208-821, e-mail: nuc@phys.vsu.ru

Левин Марк Николаевич — д.ф.м.н., профессор кафедры ядерной физики ВГУ; тел.: (4732) 208-821, e-mail: levin@phys.vsu.ru

Ivanova O. A. — Voronezh State University, Nuclear Physics Department; tel. (4732) 208-821, e-mail: oksana-alex@yandex.ru

Ivanov Yu. V. — Post-graduated student Voronezh State University, Nuclear Physics Department, Associated Professor; tel. (4732) 208-821, e-mail: nuc@phys.vsu.ru

Ivanova E. Yu. — Voronezh State University, Solid State Physics Department, Post-graduated student; tel. (4732) 208-821, e-mail: nuc@phys.vsu.ru

Levin M.N. — Voronezh State University, Nuclear Physics Department, Professor; tel. (4732) 208-821, e-mail: nuc@phys.vsu.ru