

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ЗАСЕЛЕННОСТИ СПИНОВЫХ СОСТОЯНИЙ РАДИКАЛЬНЫХ ПАР

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

*Воронежский государственный университет*

Поступила в редакцию 30.03.2010 г.

**Аннотация.** Предложена модель влияния магнитных полей на заселенности спиновых состояний радикальных пар (РП). На основе предложенной модели 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.

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

**Abstract.** We propose a model of the magnetic fields influence on populations of radical pair spin states. The time dependencies of radical pair spin states populations and the time dependencies of amplitudes of the transitions between the states were calculated on the base of the model 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.

**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. Известно, что 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 состо-

яния РП была показана в работе [1]. В работах [2—5] был развит метод расчета диагональных компонент матрицы плотности с использованием оператора временной эволюции. Такой подход позволил существенно упростить расчеты заселенностей состояний радикальной пары.

В настоящее время, благодаря существенно возросшим ресурсам современных компьютеров, 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 решается численно методом Рунге—Кутты с учетом заданных начальных условий. В работе [6] указанные расчеты были произведены для случая постоянных магнитных полей.

В данном подходе выполнены расчеты компонент матрицы плотности для случая взаимодействия РП с магнитными полями сложных конфигураций. В настоящей работе рассмотрено взаимодействие РП с постоянным магнитным полем, к которому добавлено периодически зависящее от времени магнитное поле, направленное ортогонально к направлению постоянного магнитного поля. Значения магнитной индукции находилось в пределах от 0 до 1 Тл. При этом диапазон частот периодически зависящей от времени компоненты магнитного поля находился в пределах от 1 до 100 МГц и от 1 до 10 ГГц, что соответствует условиям, возникающим в исследованиях по электронно-парамагнитному резонансу.

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.

### МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

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,  $H_{mk}$  — 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:

$$\hat{H} = g_1 \beta \left( \vec{S}_1, \vec{H} \right) + g_2 \beta \left( \vec{S}_2, \vec{H} \right) - iH_s \hat{P}_s - iH_d / 2 + J \left( \vec{S}_1, \vec{S}_2 \right), \quad (2)$$

где  $g_1, g_2$  — гиромагнитные факторы первого и второго электронов,  $\beta$  — магнетон Бора,  $\vec{S}_1, \vec{S}_2$  — операторы спинов электронов ( $\vec{S}_1 = (\hat{S}_{1x}, \hat{S}_{1y}, \hat{S}_{1z})$ ),  $\vec{H}$  — вектор напряженности внешнего магнитного поля ( $\vec{H} = (H_x, H_y, H_z)$ ),  $J$  — обмен,  $H_s$  — константа рекомбинации радикальной пары (РП) в синглетное состояние,  $\hat{P}_s$  — оператор проектирования на синглетное состояние,  $H_d$  — константа диссоциации

РП. Слагаемые  $g_1 \beta (\vec{S}_1, \vec{H})$ ,  $g_2 \beta (\vec{S}_2, \vec{H})$  в (2) представляют собой взаимодействие каждого электрона радикальной пары с внешним магнитным полем. В данной работе  $\vec{H}$  имеет вид:  $H_x = H_{0x} \sin \omega t$ ,  $H_y = 0$ ,  $H_z = H_{0z} = \text{const}$ . Слагаемые  $iH_s \hat{P}_s$  и  $iH_d / 2$  учитывают процессы рекомбинации пары в синглетное состояние и диссоциации соответственно.

В случае переменного поля, кроме перехода  $ST_0$ , открываются еще два канала синглет-триплетных переходов:  $ST_{-1}$ ,  $ST_{+1}$ . Поэтому для расчета матричных элементов гамильтониана  $\hat{H}_0$  в качестве базиса используются спиновые волновые функции пары электронов  $\chi_{SM}(\vec{\sigma}_1, \vec{\sigma}_2)$ :

$$\chi_{SM}(\vec{\sigma}_1, \vec{\sigma}_2) = C_{\frac{1}{2}m_1 \frac{1}{2}m_2}^{SM} \chi_{\frac{1}{2}m_1}(\vec{\sigma}_1) \chi_{\frac{1}{2}m_2}(\vec{\sigma}_2), \quad (3)$$

где индексы  $S, M$  — суммарный спин РП и его проекция на выбранное направление поля,  $C_{\frac{1}{2}m_1 \frac{1}{2}m_2}^{SM}$  — коэффициенты Клебша—Гордона,

$\chi_{\frac{1}{2}m_1}(\vec{\sigma}_1)$ ,  $\chi_{\frac{1}{2}m_2}(\vec{\sigma}_2)$  — одночастичные спиновые волновые функции состояний электронов со спином  $1/2$  и проекциями спина  $m_1, m_2 = \pm 1/2$ .

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

$$H_{fi} \equiv \left\langle \chi_{S_f M_f}(\vec{\sigma}_1, \vec{\sigma}_2) \left| \hat{H} \right| \chi_{S_i M_i}(\vec{\sigma}_1, \vec{\sigma}_2) \right\rangle \equiv \left\langle S_f M_f \left| \hat{H} \right| S_i M_i \right\rangle, \quad (4)$$

где  $i, f$  — индексы начального состояния и конечного состояний соответственно.

В развернутом виде  $H_{fi}$  запишется следующим образом:

$$\begin{aligned} & \left\langle S_f M_f \left| \hat{H} \right| S_i M_i \right\rangle \equiv \\ & \equiv g_1 \beta \left\langle S_f M_f \left| \left( \vec{H}, \vec{S}_1 \right) \right| S_i M_i \right\rangle + \\ & + g_2 \beta \left\langle S_f M_f \left| \left( \vec{H}, \vec{S}_2 \right) \right| S_i M_i \right\rangle + \\ & + J \left\langle S_f M_f \left| \left( \vec{S}_1, \vec{S}_2 \right) \right| S_i M_i \right\rangle - \\ & - iH_s \left\langle S_f M_f \left| \hat{P}_s \right| S_i M_i \right\rangle - \frac{i}{2} H_d \left\langle S_f M_f \left| S_i M_i \right\rangle. \end{aligned} \quad (5)$$

Каждый матричный элемент, входящий в (5), считается отдельно. Опуская промежуточные расчеты, получаем выражение для матричных элементов гамильтониана задачи в

случае воздействия переменного магнитного поля на РП в окончательном виде:

$$\begin{aligned}
 H_{fi} = & \frac{1}{2} \beta [g_1 (-1)^{S_i} + \\
 & + g_2 (-1)^{S_f}] \sqrt{6\widehat{S}_i} \sum_{\mu=-1,0,1} (-1)^\mu H_\mu \times \\
 & \times \sum_{S_f M_f} C_{S_i M_i 1 \mu}^{S_f M_f} \begin{Bmatrix} 1/2 & 1/2 & S_i \\ S_f & 1 & 1/2 \end{Bmatrix} + \\
 & + \frac{1}{2} J \left[ S_i (S_i + 1) - \frac{3}{2} \right] \delta_{S_i S_f} \delta_{M_i M_f} - \\
 & - i H_S \delta_{S_f 0} \delta_{S_i 0} \delta_{M_f 0} \delta_{M_i 0} - \frac{i}{2} H_d \delta_{S_f S_i} \delta_{M_f M_i}.
 \end{aligned} \quad (6)$$

Комплексно-сопряженный матричный элемент имеет вид:

$$\begin{aligned}
 H_{fi}^* = & \frac{1}{2} \beta [g_1 (-1)^{S_i} + \\
 & + g_2 (-1)^{S_f}] \sqrt{6\widehat{S}_i} \sum_{\mu=-1,0,1} (-1)^\mu H_\mu \times \\
 & \times \sum_{S_f M_f} C_{S_i M_i 1 \mu}^{S_f M_f} \begin{Bmatrix} 1/2 & 1/2 & S_i \\ S_f & 1 & 1/2 \end{Bmatrix} + \\
 & + \frac{1}{2} J \left[ S_i (S_i + 1) - \frac{3}{2} \right] \delta_{S_i S_f} \delta_{M_i M_f} + \\
 & + i H_S \delta_{S_f 0} \delta_{S_i 0} \delta_{M_f 0} \delta_{M_i 0} + \frac{i}{2} H_d \delta_{S_f S_i} \delta_{M_f M_i}.
 \end{aligned} \quad (7)$$

В (6), (7) использованы следующие обозначения:  $i, f$  — мультииндексы начального состояния и конечного состояния соответственно.  $i = \{S_i, 0; 1/2, m_i\}$ ,  $\delta_{m_i m_i}$  — символ Кронекера,  $\widehat{S}_i \equiv 2S_i + 1$  — оператор спина электрона,  $\begin{Bmatrix} 1/2 & 1/2 & S_i \\ S_f & 1 & 1/2 \end{Bmatrix}$  —  $6j$ -символ [6],  $C_{S_i M_i 1 \mu}^{S_f M_f}$  — коэффициенты Клебша—Гордона [8].

Полученные матричные элементы гамильтониана подставляются в (1) и, таким образом, получаем систему дифференциальных уравнений для компонент спиновой матрицы плотности  $\rho_{mn}(t)$ . Дальнейшие вычисления проводятся численно методом Рунге—Кутты.

## РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

В работе рассчитаны парциальные заселенности синглетных  $\rho_{SS}$  и триплетных  $\rho_{T_1 T_1}$ ,  $\rho_{T_0 T_0}$ ,  $\rho_{T_{+1} T_{+1}}$  спиновых состояний РП, сумма этих заселенностей  $\rho_{SUM}$  при различных значениях величины напряженности магнитных полей.

На рис. 1 приведены временные зависимости заселенности синглетного  $\rho_{SS}$ , триплетного  $\rho_{T_0 T_0}$  состояний,  $\rho_{ST_0}$  — амплитуда синглет-триплетного  $S - T_0$  перехода, полная заселенность  $\rho_{SUM}$  при величине напряженности постоянного магнитного поля  $H_{0z} = 2000$  Э (магнитная индукция поля 0,2 Тл). При постоянном магнитном поле возможны переходы между синглетным  $S$

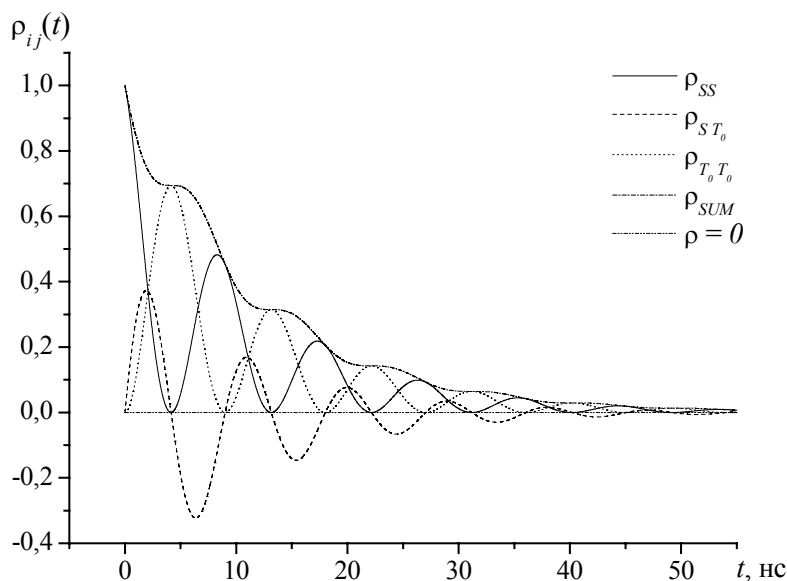


Рис. 1. Временные зависимости заселенности синглетного  $\rho_{SS}$ , триплетного  $\rho_{T_0 T_0}$  состояний,  $\rho_{ST_0}$  — амплитуда синглет-триплетного  $S - T_0$  перехода, полная заселенность  $\rho_{SUM}$  при величине напряженности постоянного магнитного поля  $H_{0z} = 2000$  Э (магнитная индукция поля 0,2 Тл)

и триплетным  $T_0$  состояниями. На рис. 2 показаны те же самые временные зависимости заселенностей при величине напряженности компонент магнитного поля  $H_{0z} = 2000$  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  $\omega = 10$ ,  $\omega = 30$  МГц получены временные зависимости заселенности синглетного  $\rho_{SS}$ , триплетных состояний  $\rho_{T_{-1}T_{-1}}$ ,  $\rho_{T_0T_0}$ ,  $\rho_{T_{+1}T_{+1}}$  (рис. 3, рис. 4 соответственно).

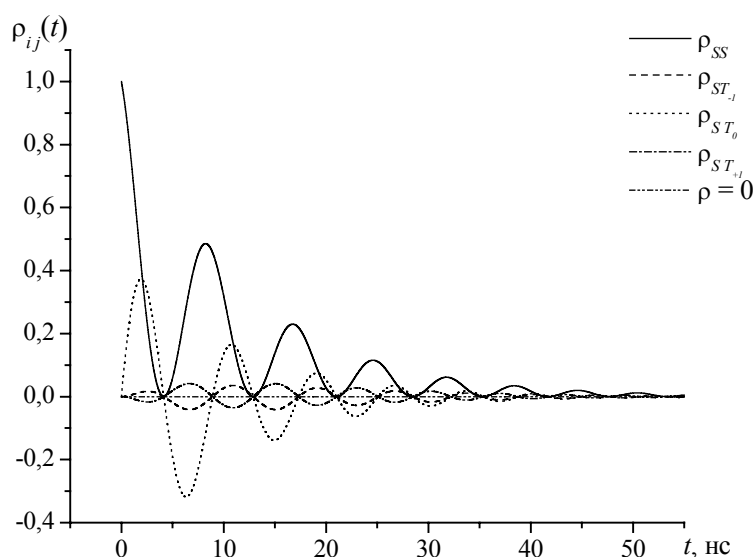


Рис. 2. Временные зависимости заселенности синглетного  $\rho_{SS}$  состояния, амплитуд синглет-триплетных переходов  $\rho_{ST_{-1}}$ ,  $\rho_{ST_0}$ ,  $\rho_{ST_{+1}}$  при величине напряженности компонент магнитного поля  $H_{0z} = 2000$ ,  $H_{0x} = 3000$  Э с частотой  $\omega = 3$  МГц

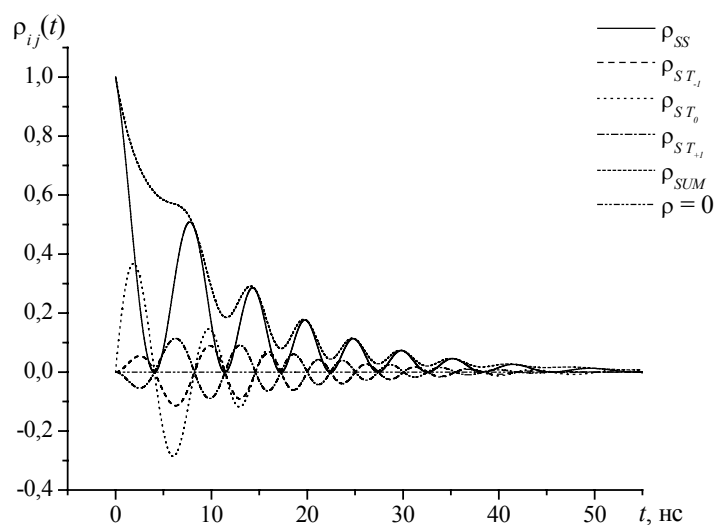


Рис. 3. Временные зависимости заселенности синглетного  $\rho_{SS}$  состояния, суммарная заселенность  $\rho_{SUM}$ , амплитуд синглет-триплетных переходов  $\rho_{ST_{-1}}$ ,  $\rho_{ST_0}$ ,  $\rho_{ST_{+1}}$  при величине напряженности компонент магнитного поля  $H_{0z} = 2000$ ,  $H_{0x} = 3000$  Э с частотой  $\omega = 10$  МГц

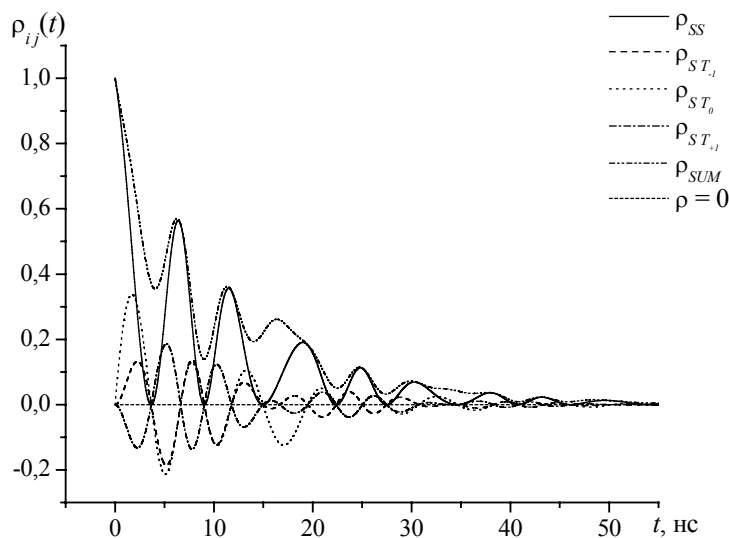


Рис. 4. Временные зависимости заселенности синглетного  $\rho_{SS}$  состояния, суммарная заселенность  $\rho_{SUM}$ , амплитуд синглет-триплетных переходов  $\rho_{ST_{-1}}$ ,  $\rho_{ST_0}$ ,  $\rho_{ST_{+1}}$  при величине напряженности компонент магнитного поля  $H_{0z} = 2000$  Э,  $H_{0x} = 3000$  Э с частотой  $\omega = 30$  МГц

## ВЫВОДЫ

1. Создан устойчивый алгоритм расчета компонент спиновой матрицы плотности радикальной пары на основе математической модели, описывающей влияние магнитных полей на заселенности спиновых состояний РП, для случая взаимодействия этой пары с магнитным полем сложной конфигурации.

2. Найдены 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 частот компоненты переменного магнитного поля соответствуют значениям, используемым в ЭПР 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 промежуточ-

ных 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, И. С. Кубарева, 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 [и др.] // 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. Кубарева // 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.

**Левин Марк Николаевич** — доктор физико-математических наук, профессор кафедры ядерной физики ВГУ; тел.: (4732)208-821, E-mail: levin@phys.vsu.ru

**Иванков Юрий Владимирович** — кандидат физико-математических наук, доцент кафедры ядерной физики ВГУ; тел.: (4732) 208-821, E-mail: nuc@phys.vsu.ru

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

**Иванкова Елена Юрьевна** — аспирант кафедры физики твердого тела ВГУ; тел.: (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: levin@phys.vsu.ru

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

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

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