

УДК 541.124;538.67

РЕАКЦИОННЫЙ ОПЕРАТОР В ОСНОВНОМ УРАВНЕНИИ
СПИНОВОЙ ХИМИИ© 2024 г. П. А. Пуртов^{1,2*}¹Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского
Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

*E-mail: purtov@kinetics.nsc.ru

Поступила в редакцию 07.11.2022;
после доработки 15.11.2022;
принята в печать 21.11.2022

В наших предыдущих работах на примере точно решаемой модели была продемонстрирована справедливость применения реакционного оператора в основном уравнении спиновой химии. Однако в этих работах была рассмотрена только рекомбинация из синглетного состояния. Хотя общие соотношения позволяли рассмотреть общий случай. В настоящей работе такой общий случай проанализирован. Радиальная пара вступает в контакт в смешанном синглет-триплетном состоянии, и рекомбинация идет как из синглетного, так и из триплетного состояния. Полученный результат полностью соответствует основному уравнению спиновой химии.

Ключевые слова: синглет-триплетные переходы, радикальная пара, рекомбинация, матрица плотности, проекционный оператор, спин-гамильтониан.

DOI: 10.31857/S0207401X24020016 EDN: WJASAT

ВВЕДЕНИЕ

Спиновая химия, изучающая поведение электронных и ядерных спинов и проявление магнитно-спиновых взаимодействий в химических реакциях, хорошо развита как экспериментально, так и теоретически [1–8]. Чаще всего в спиновой химии исследуются реакции радикальных пар (РП) в жидких растворах.

Для одновременного рассмотрения молекулярного движения и спиновой динамики РП используют метод матрицы плотности [1, 3]. Временная эволюция матрицы плотности может быть вызвана спиновой эволюцией неспаренных электронов, относительным движением реагентов и рекомбинацией радикалов:

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{q}, t)}{\partial t} = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{q}, t)}{\partial t} \right)_{sp} + \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{q}, t)}{\partial t} \right)_{kinem} + \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{q}, t)}{\partial t} \right)_{react}. \quad (1)$$

Обычно это соотношение используют в форме стохастического уравнения Лиувилля:

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{q}, t)}{\partial t} = i\hbar [\rho(\mathbf{q}, t), \hat{H}(\mathbf{q})] + \hat{L}(\mathbf{q})\rho(\mathbf{q}, t) - \frac{1}{2} \sum_i K_i(\mathbf{q}) (\hat{P}_i \rho(\mathbf{q}, t) + \rho(\mathbf{q}, t) \hat{P}_i), \quad (2)$$

с начальным условием $\rho(\mathbf{q}, 0) = \rho_0(\mathbf{q})$, где $\hat{L}(\mathbf{q})$ — дивергенция оператора кинематического потока $\mathbf{j}(\mathbf{q})$, $K_i(\mathbf{q})$ — константа скорости рекомбинации i -го состояния, P_i — оператор проектирования на i -тое состояние. Уравнение (2) часто называют основным уравнением спиновой химии.

Обычно рекомбинация радикальных пар происходит при непосредственном контакте радикалов, когда перекрывание орбиталей неспаренных электронов велико, а синглет-триплетные переходы осуществляются в промежутках между повторными контактами, когда обменное взаимодействие, наоборот, мало. В этом случае выражение для изменения матрицы плотности за счет реакции можно записать в виде

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right)_{react} = -\frac{K_S}{2} (Q_S \rho + \rho Q_S) - \frac{K_T}{2} (Q_T \rho + \rho Q_T), \quad (3)$$

где K_S и K_T — константы скорости рекомбинации из синглетного и триплетного состояний соответственно. Матрица плотности определена в базисе синглетных и триплетных спиновых функций $\{|S\rangle, |T_0\rangle, |T_-\rangle, |T_+\rangle\}$:

$$Q_S = |S\rangle\langle S|, \quad Q_T = |T_0\rangle\langle T_0| + |T_-\rangle\langle T_-| + |T_+\rangle\langle T_+|. \quad (4)$$

Из синглетного состояния рекомбинация идет со скоростью K_S , из триплетного — со скоростью K_T , недиагональные элементы рекомбинируют со скоростью $(K_S + K_T)/2$. Однако следует ожидать дополнительного изменения недиагональных элементов в реакционной зоне за счет разного набега фазы в синглетном и триплетном состояниях радикальной пары, обусловленного, например, обменным взаимодействием [1].

Обоснованию уравнения (3) мы посвятили работы [9–11]. В этих работах на основе точно решаемой модели была показана справедливость феноменологического подхода для описания процесса рекомбинации. Однако в этих работах мы не рассматривали случай реакции одновременно из синглетного и триплетного состояний. Также мы не рассматривали более общий подход, когда начальное состояние является комбинацией синглетного и триплетного состояний. В настоящей работе такое обобщение сделано. Поскольку это обобщение опирается на результаты работ [9–11], то мы кратко повторим необходимую результативную часть этих работ. Необходимо кратко напомнить постановку задачи и результаты в рамках точно решаемой модели.

РЕЗУЛЬТАТЫ ТОЧНО РЕШАЕМОЙ МОДЕЛИ

Рассмотрим систему, включающую синглетное и одно триплетное состояния, между которыми возможны переходы. Синглетное состояние связано переходами с синглетным рекомбинационным резервуаром, а триплетное — переходами с триплетным резервуаром

Пусть $\hat{H}$ — полный спин-гамильтониан системы. Эволюция системы происходит в соответствии с уравнением Шредингера ($\hbar = 1$)

$$i \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(t). \quad (5)$$

Задача состоит в отыскании вероятности системы оказаться в том или ином состоянии. Например, вероятность оказаться в момент времени t в синглетном состоянии выражается через коэффициент $\langle S | \psi(t) \rangle$, а вероятность оказаться в триплетном состоянии — через коэффициент $\langle T | \psi(t) \rangle$. Совершая преобразование Лапласа, получим

$$-i\psi(0) + ik\varphi(k) = \hat{H}\varphi(k), \quad (6)$$

где

$$\varphi(k) = \int_0^\infty \psi(t) \exp(-kt) dt \quad (7)$$

— преобразование Лапласа для волновой функции $\psi(t)$, а $\psi(0)$ — волновая функция системы в начальный момент времени. Из (6) получим

$$\varphi(k) = i(ik - \hat{H})^{-1} \psi(0). \quad (8)$$

Предположим для определенности, что в начальный момент времени система находилась в смешанном состоянии, т.е. $\psi(0) = c_1 |S\rangle + c_2 |T\rangle$. Соответствующая этому состоянию начальная матрица плотности имеет вид

$$\rho(0) = c_1 c_1^* |S\rangle \langle S| + c_1 c_2^* |S\rangle \langle T| + c_1^* c_2 |T\rangle \langle S| + c_2 c_2^* |T\rangle \langle T|.$$

Искомые величины будут выражаться через обратные преобразования Лапласа от коэффициентов $\langle S | \varphi(k) \rangle$ и $\langle T | \varphi(k) \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle S | \varphi(k) \rangle &= ic_1 \langle S | (ik - \hat{H})^{-1} | S \rangle + ic_2 \langle S | (ik - \hat{H})^{-1} | T \rangle, \\ \langle T | \varphi(k) \rangle &= ic_1 \langle T | (ik - \hat{H})^{-1} | S \rangle + ic_2 \langle T | (ik - \hat{H})^{-1} | T \rangle. \end{aligned} \quad (9)$$

Оператор $\hat{G}(z) = (z - \hat{H})^{-1}$ носит название функции Грина или резольвенты квантовой системы. Если гамильтониан представлен в виде $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$, то функции Грина $\hat{G}(z)$ и $\hat{G}_0(z)$ связаны формулой Дайсона [12, 13]:

$$\begin{aligned} \hat{G}(z) &= \hat{G}_0(z) + \hat{G}_0(z) \hat{V} \hat{G}(z), \\ \hat{G}(z) &= (1 - \hat{G}_0(z) \hat{V})^{-1} \hat{G}_0(z). \end{aligned} \quad (10)$$

Спектральное представление функции Грина известно [13, 14]:

$$\hat{G}(z) = \sum_n \frac{|n\rangle \langle n|}{z - E_n}, \quad (11)$$

где $|n\rangle$ — собственные функции гамильтониана $\hat{H}$, а E_n — собственные значения. При этом функции $|n\rangle$ образуют полный набор

$$\sum_n |n\rangle \langle n| = 1. \quad (12)$$

Далее будем считать, что энергетические уровни в схеме (см. рис. 1 в работе [9]) являются собственными функциями гамильтониана $\hat{H}_0$:

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 |S\rangle &= E_S |S\rangle, \\ \hat{H}_0 |T\rangle &= E_T |T\rangle, \\ \hat{H}_0 |i\rangle &= E_i |i\rangle, \\ \hat{H}_0 |k\rangle &= E_k |k\rangle. \end{aligned} \quad (13)$$

Возмущение $\hat{V}$ расщепляет синглетные и триплетные состояния и может вызывать переходы между синглетным и триплетным состояниями, а также переходы из синглета в состояния $|i\rangle$ синглетного резервуара, а из триплета — в состояния $|k\rangle$ триплетного резервуара.

Функция Грина для гамильтониана $\hat{H}_0$ записывается в виде

$$\hat{G}_0(z) = \frac{|S\rangle\langle S|}{z - E_S} + \frac{|T\rangle\langle T|}{z - E_T} + \sum_k \frac{|k\rangle\langle k|}{z - E_k} + \sum_i \frac{|i\rangle\langle i|}{z - E_i}. \quad (14)$$

После ряда сравнительно простых преобразований получим выражения для искомых величин:

$$\begin{aligned} \langle S|\hat{G}(z)|S\rangle &= \frac{\left(z - E_T - \sum_k \frac{\langle T|\hat{V}|k\rangle\langle k|\hat{V}|T\rangle}{z - E_k}\right)}{\left(z - E_S - \sum_i \frac{\langle S|\hat{V}|i\rangle\langle i|\hat{V}|S\rangle}{z - E_i}\right)\left(z - E_T - \sum_k \frac{\langle T|\hat{V}|k\rangle\langle k|\hat{V}|T\rangle}{z - E_k}\right) - \langle S|\hat{V}|T\rangle\langle T|\hat{V}|S\rangle}, \\ \langle S|\hat{G}(z)|T\rangle &= \frac{\langle S|\hat{V}|T\rangle}{\left(z - E_S - \sum_i \frac{\langle S|\hat{V}|i\rangle\langle i|\hat{V}|S\rangle}{z - E_i}\right)\left(z - E_T - \sum_k \frac{\langle T|\hat{V}|k\rangle\langle k|\hat{V}|T\rangle}{z - E_k}\right) - \langle S|\hat{V}|T\rangle\langle T|\hat{V}|S\rangle}, \\ \langle T|\hat{G}(z)|T\rangle &= \frac{\left(z - E_S - \sum_i \frac{\langle S|\hat{V}|i\rangle\langle i|\hat{V}|S\rangle}{z - E_i}\right)}{\left(z - E_S - \sum_i \frac{\langle S|\hat{V}|i\rangle\langle i|\hat{V}|S\rangle}{z - E_i}\right)\left(z - E_T - \sum_k \frac{\langle T|\hat{V}|k\rangle\langle k|\hat{V}|T\rangle}{z - E_k}\right) - \langle S|\hat{V}|T\rangle\langle T|\hat{V}|S\rangle}, \\ \langle T|\hat{G}(z)|S\rangle &= \frac{\langle T|\hat{V}|S\rangle}{\left(z - E_S - \sum_i \frac{\langle S|\hat{V}|i\rangle\langle i|\hat{V}|S\rangle}{z - E_i}\right)\left(z - E_T - \sum_k \frac{\langle T|\hat{V}|k\rangle\langle k|\hat{V}|T\rangle}{z - E_k}\right) - \langle S|\hat{V}|T\rangle\langle T|\hat{V}|S\rangle}. \end{aligned} \quad (15)$$

Для плотного спектра синглетного и триплетного резервуара можно перейти от суммирования к интегрированию:

$$\begin{aligned} \sum_i \frac{\langle S|\hat{V}|i\rangle\langle i|\hat{V}|S\rangle}{z - E_i} &\rightarrow \int \rho_S(E) \frac{|V_S(E)|^2}{z - E} dE = P \int \rho_S(E) \frac{|V_S(E)|^2}{z - E} dE - i\pi \rho_S(z) |V_S(z)|^2, \\ \sum_k \frac{\langle T|\hat{V}|k\rangle\langle k|\hat{V}|T\rangle}{z - E_k} &\rightarrow \int \rho_T(E) \frac{|V_T(E)|^2}{z - E} dE = P \int \rho_T(E) \frac{|V_T(E)|^2}{z - E} dE - i\pi \rho_T(z) |V_T(z)|^2, \end{aligned} \quad (16)$$

здесь знак P означает взятие интеграла в смысле главного значения, $\rho_S(E)$ и $\rho_T(E)$ — плотности энергетических уровней синглетного и триплетного резервуара. Рассмотрим наиболее простой случай, когда матричные элементы и плотности уровней не зависят от E . В этом случае получаем

$$\begin{aligned} \langle S|\hat{G}(z)|S\rangle &= \frac{(z - E_T + i\pi\rho_T|V_T|^2)}{(z - E_S + i\pi\rho_S|V_S|^2)(z - E_T + i\pi\rho_T|V_T|^2) - |V_{ST}|^2}, \\ \langle S|\hat{G}(z)|T\rangle &= \frac{V_{ST}}{(z - E_S + i\pi\rho_S|V_S|^2)(z - E_T + i\pi\rho_T|V_T|^2) - |V_{ST}|^2}, \\ \langle T|\hat{G}(z)|T\rangle &= \frac{(z - E_S + i\pi\rho_S|V_S|^2)}{(z - E_S + i\pi\rho_S|V_S|^2)(z - E_T + i\pi\rho_T|V_T|^2) - |V_{ST}|^2}, \\ \langle T|\hat{G}(z)|S\rangle &= \frac{V_{TS}}{(z - E_S + i\pi\rho_S|V_S|^2)(z - E_T + i\pi\rho_T|V_T|^2) - |V_{ST}|^2}. \end{aligned} \quad (17)$$

Введем обозначения:

$$2\pi\rho_S|V_S|^2 \equiv K_S, \quad 2\pi\rho_T|V_T|^2 \equiv K_T. \quad (18)$$

Величины K_S и K_T имеют смысл констант перехода системы в синглетный и триплетный резервуар. После подстановки (18) в (17) получим

$$\begin{aligned} \langle S | \hat{G}(z) | S \rangle &= \frac{(z - E_T + iK_T/2)}{(z - E_S + iK_S/2)(z - E_T + iK_T/2) - |V_{ST}|^2}, \\ \langle S | \hat{G}(z) | T \rangle &= \frac{V_{ST}}{(z - E_S + iK_S/2)(z - E_T + iK_T/2) - |V_{ST}|^2}, \\ \langle T | \hat{G}(z) | T \rangle &= \frac{(z - E_S + iK_S/2)}{(z - E_S + iK_S/2)(z - E_T + iK_T/2) - |V_{ST}|^2}, \\ \langle T | \hat{G}(z) | S \rangle &= \frac{V_{TS}}{(z - E_S + iK_S/2)(z - E_T + iK_T/2) - |V_{ST}|^2}. \end{aligned} \quad (19)$$

РЕКОМБИНАЦИЯ ИЗ СИНГЛЕТНОГО И ТРИПЛЕТНОГО СОСТОЯНИЙ

Рассмотрим ситуацию, когда синглетное и триплетное состояния отличаются по энергии, т.е. $E_S + V = E_T$. Такое расщепление может быть обусловлено, например, обменным взаимодействием. Кроме того, для упрощения можно исключить синглет-триплетные переходы в зоне рекомбинации, т.е. положим $V_{ST} = 0$. Тогда формулы (19) сильно упрощаются:

$$\begin{aligned} \langle S | \hat{G}(z) | S \rangle &= \frac{1}{(z - E_S + iK_S/2)}, \quad \langle S | \hat{G}(z) | T \rangle = 0, \\ \langle T | \hat{G}(z) | T \rangle &= \frac{1}{(z - E_T + iK_T/2)}, \quad \langle T | \hat{G}(z) | S \rangle = 0. \end{aligned} \quad (20)$$

Совершая обратное преобразование Лапласа, получим выражение волновой функции в произвольный момент времени:

$$\psi(0) = c_1 \exp(-K_S/2 - iE_S) |S\rangle + c_2 \exp(-K_T/2 - iE_T) |T\rangle. \quad (21)$$

Затем находим матрицу плотности в произвольный момент времени:

$$\begin{aligned} \rho(t) &= c_1 c_1^* \exp(-K_S) |S\rangle \langle S| + \\ &+ c_1 c_2^* \exp\left(-\frac{K_S + K_T}{2} + iV\right) |S\rangle \langle T| + \\ &+ c_1^* c_2 \exp\left(-\frac{K_S + K_T}{2} - iV\right) |T\rangle \langle S| + \\ &+ c_2 c_2^* \exp(-K_T) |T\rangle \langle T|. \end{aligned} \quad (22)$$

Полученный результат полностью соответствует феноменологической модели рекомбинации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С момента основания спиновой химии было сформулировано феноменологическое уравнение (основное уравнение спиновой химии), описывающее эволюцию радикальной пары. К сожалению, процесс образования молекулы из двух радикалов до сих пор не получил детального микроскопического описания, и рекомбинация радикалов описывается феноменологически. Основное уравнение широко применяется для описания магнитно-спиновых эффектов. Однако в литературе предпринимались и предпринимаются попытки модификации основного уравнения. Например, в работе [15] было предложен следующий вид реакционного оператора ($K_T = 0$):

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_{\text{react}} = -\frac{K_S}{2} (\rho_S \rho + \rho \rho_S - 2\rho_S \rho \rho_S). \quad (23)$$

В статье [16] предложен несколько другой вариант:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_{\text{react}} = -K_S (2\rho_S \rho + 2\rho \rho_S - 2\rho_S \rho \rho_S). \quad (24)$$

В наших предыдущих работах на примере точно решаемой модели была продемонстрирована справедливость уравнения (3). Однако в этих работах была рассмотрена только рекомбинация из синглетного состояния. Хотя общие соотношения позволяли рассмотреть общий случай. В настоящей работе такой общий случай проанализирован. Радикальная пара вступает в контакт в смешанном синглет-триплетном состоянии и рекомбинация идет как из синглетного, так и из триплетного состояния. Полученный результат полностью согласуется с результатами феноменологической модели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Salikhov K.M., Molin Yu.N., Sagdeev R.Z., Buchachenko A.L. // Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions. Ed. Molin Yu.N. Amsterdam: Elsevier, 1984.
2. Polyakov N.E., Purtov P.A., Leshina T.V., Salikhov K.M., Sagdeev R.Z. // Chem. Phys. Lett. 1986. V. 129. № 4. P. 357.
3. Steiner U.E., Ulrich T. // Chem. Rev. 1989. V. 89. P. 51.
4. Purtov P.A., Doktorov A.B. // Chem. Phys. 1993. V. 178. P. 47.

5. *Fedin M.V., Bagryanskaya E.G., Purtov P.A.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. № 11. P. 5491.
6. *Bagryanskaya E., Yashiro H., Fedin M., Purtov P., Forbes M.D.E.* // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. P. 2820.
7. *Kipriyanov Jr. A.A., Purtov P.A.* // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. 044518.
8. *Magin I.M., Polyakov N.E., Kruppa A.I. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V.18. P. 901.
9. *Purtov P.A.* // Chem. Phys. Lett. 2010. V. 496. P. 335.
10. *Sosnovsky D.V., Purtov P.A.* // Chem. Phys. Lett. 2014. V. 608. P. 136.
11. *Purtov P.A.* // Zeitschrift fur Physikalische Chemie. 2017. V. 231. P. 225.
12. *Facchi P., Pascazio S.* // Fortschr. Phys. 2001. V. 49. P.941.
13. *Harris A.* // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. P. 978.
14. *Mover L.* // Phys. Rev. 1966. V. 142. P. 799.
15. *Kominis I.K.* // Phys. Rev. E. 2009. V. 80. 056115.
16. *Jones J.A., Hore P.J.* // Chem. Phys. Lett. 2010. V. 488. P. 90.

REACTION OPERATOR IN THE MAIN EQUATION OF SPIN CHEMISTRY

P. A. Purtov^{1,2*}

¹*Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Siberian Branch,
Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia*

²*Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia*

*E-mail: purtov@kinetics.nsc.ru

In our previous works, using an exactly solvable model as an example, we demonstrated the validity of the reaction operator in the basic equation of spin chemistry. However, in these works, only recombination from the singlet state was considered. Although the general relations allowed us to consider the general case. In the present paper, such a general case is analyzed. The radical pair comes into contact in a mixed singlet-triplet state, and recombination proceeds from both the singlet and triplet states. The result obtained fully corresponds to the basic equation of spin chemistry.

Keywords: singlet-triplet transitions, radical pair, recombination, density matrix, projection operator, spin Hamiltonian.

REFERENCES

1. Salikhov K.M., Molin Yu.N., Sagdeev R.Z., Buchachenko A.L. // Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions. Ed. Yu.N. Molin. Elsevier. Amsterdam. 1984.
2. Polyakov N.E., Purtov P.A., Leshina T.V., Salikhov K.M., Sagdeev R.Z. // Chem. Phys. Letters. 1986. V. 129. № 4. P. 357.
3. Steiner U.E., Ulrich T. // Chem. Rev. 1989. V. 89. P. 51
4. Purtov P.A., Doktorov A.B. Chem. Phys. // 1993. V. 178. P. 47.
5. Fedin M.V., Bagryanskaya E.G., P.A. Purtov P.A. // J. Chem. Phys. 1999. V.111, № 11. P. 5491.
6. Bagryanskaya E., Yashiro H., Fedin M., Purtov P., Forbes M.D.E. // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. P. 2820.
7. Kipriyanov Jr. A.A., Purtov P.A. // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. 044518.
8. Magin I.M., Polyakov N.E., Kruppa A.I., Purtov P.A., Leshina T.V., Kiryutin A.S., Miranda M.A., Nuin E. and Marin M.L. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V.18. P. 901.
9. Purtov P.A. // Chem. Phys. Letters. 2010. V. 496. P. 335.
10. Sosnovsky D.V., Purtov P.A. // Chem. Phys. Letters. 2014. V. 608. P. 136
11. Purtov P.A. // Zeitschrift fur Physikalische Chemie. 2017. V. 231. P. 225.
12. Facchi P., Pascazio S. // Fortschr. Phys. 2001. V. 49. P. 941.
13. Harris A. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. P. 978.
14. Mover L. // Phys. Rev. 1966. V. 142. P. 799.
15. Kominis I.K. // Phys. Rev. E. 2009. V. 80. 056115.
16. Jones J.A., Hore P.J. // Chem. Phys. Letters. 2010. V. 488. P. 90.