

УДК 538+541.51

*Сарваров Ф.С., кандидат физико-математических наук, доцент, Набережночелнинский институт ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»;*

*Гришкин В.В., старший преподаватель, Набережночелнинский институт ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»;*

*Рамазанов Ф.Ф., кандидат технических наук, доцент, Набережночелнинский институт ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»*

## ДИФФУЗИОННАЯ ТЕОРИЯ РЕКОМБИНАЦИИ РАДИКАЛОВ В НУЛЕВОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ С УЧЕТОМ $\delta$ -ОБРАЗНОГО ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

*Аннотация. В работе впервые, в аналитическом виде в рамках метода диффузионных кинетических уравнений решена задача расчета вероятности рекомбинации радикальных пар с одним магнитным ядром со спином  $I=1/2$  в нулевом магнитном поле с учетом  $\delta$ -образного обменного взаимодействия.*

*Ключевые слова. Электронный спин, магнитные ядра, вероятность рекомбинации, диффузионные кинетические уравнения.*

В нулевом магнитном поле спиновые взаимодействия в радикальной паре (РП) вызывают переходы между синглетным S и тремя триплетными состояниями  $T_0$ ,  $T_{+1}$  и  $T_{-1}$  неспаренных электронов. Спин-гамильтониан, отвечающий за сверхтонкое и обменное взаимодействия, записывается в виде [1, с.118]:

$$\hat{H} = A \left( \hat{S}_1 \cdot \hat{I} \right) J(r) \left( \frac{1}{2} + 2 \hat{S}_1 \hat{S}_2 \right), \quad (1)$$

где  $A$  – константа сверхтонкого взаимодействия магнитного ядра с электронным спином первого радикала пары,  $J(r)$  – обменный интеграл, зависящий от расстояния  $r$  между радикалами. Учитывая короткодействующий характер обменного взаимодействия между неспаренными электронами радикалов пары, обменный интеграл выбираем в виде:

$$J(r) = J_0 \frac{\delta(r - r_0)}{4 \pi r^2}, \quad (2)$$

где  $r_0$  – радиус рекомбинации РП,  $\delta(r - r_0)$  – дельта функция.

В рамках диффузионной модели рекомбинации изменение матрицы плотности спинов РП описывается следующим кинетическим уравнением [1, с.44]:

$$\frac{\partial \rho(r, t)}{\partial t} = i^{-1} [\hat{H}, \rho(r, t)] + D \Delta \rho(r, t), \quad (3)$$

где  $D$  – коэффициент взаимной диффузии радикалов,  $\Delta$  – оператор Лапласа.

Реакция рекомбинации радикалов учитывается через граничные условия в точке  $r_0$  для матричных элементов матрицы плотности:

$$\begin{aligned} D \left. \frac{\partial \rho_{SS}(r, t)}{\partial r} \right|_{r_0} &= Ka \cdot \rho_{SS}(r_0, t), \\ D \left. \frac{\partial \rho_{TT'}(r, t)}{\partial r} \right|_{r_0} &= 0, \\ D \left. \frac{\partial \rho_{ST'}(r, t)}{\partial r} \right|_{r_0} &= \frac{K}{2} a \rho_{ST'}(r_0, t), \end{aligned} \quad (4)$$

где  $K$  – константа скорости рекомбинации синглетных РП,  $a$  – толщина реакционной зоны. На больших расстояниях между радикалами используется второе граничное условие:

$$\rho(r \rightarrow \infty, t) = 0. \quad (5)$$

Вероятность рекомбинации радикалов равна:

$$\rho = 4\pi r_0^2 Ka \bar{\rho}_{SS}(r_0), \quad (6)$$

$$\text{где } \bar{\rho}_{SS}(r_0) = \int_0^\infty \rho_{SS}(r_0, t) dt$$

Интегрируя (3) по времени, получаем уравнение для усредненной по времени матрицы плотности  $\bar{\rho}(r)$  с заданным расстоянием  $r$  между радикалами:

$$\rho(r, 0) = i^{-1} [\hat{H}, \bar{\rho}(r)] + D \Delta \bar{\rho}(r), \quad (7)$$

где  $\rho(r, 0)$  – начальная матрица плотности, выбираемая в виде дельта функции с начальным расстоянием  $r_0$  между радикалами пары:

$$\rho(r, 0) = \begin{pmatrix} \gamma_S & 0 \\ 0 & \gamma_T \end{pmatrix} \frac{\delta(r - r_0)}{4 \pi r^2}, \quad (8)$$

Коэффициенты  $\gamma_S$  и  $\gamma_T$  зависят от исходного предшественника РП.

Рассмотрим модель радикальной пары с одним магнитным ядром со спином  $I = 1/2$ . Полный базис спиновых функций для такой системы из трех спинов  $S_1 = 1/2$ ,  $S_2 = 1/2$ ,  $I = 1/2$  состоит из 8 спиновых функций и в зависимости от значения проекции полного спина  $M_z$  разбивается на независимые друг от друга четыре подгруппы:

$$M_z = +\frac{3}{2} \rightarrow |\alpha_1 \alpha_2 \alpha_N \rangle$$

$$M_z = -\frac{3}{2} \rightarrow |\beta_1 \beta_2 \beta_N \rangle$$

$$M_z = +\frac{1}{2} \rightarrow |\alpha_1 \alpha_2 \beta_N \rangle, |\beta_1 \alpha_2 \alpha_N \rangle, |\alpha_1 \beta_2 \alpha_N \rangle$$

$$M_z = -\frac{1}{2} \rightarrow |\beta_1 \beta_2 \alpha_N \rangle, |\alpha_1 \beta_2 \beta_N \rangle, |\beta_1 \alpha_2 \beta_N \rangle$$

Рассмотрим подгруппу с  $M_z = +\frac{1}{2}$ . Сначала решаем задачу нахождения собственных функций и собственных значений энергии сверхтонкого взаимодействия. В этом базисе собственных функций записываем общие решения кинетического уравнения (7) для диагональных и недиагональных элементов матрицы плотности  $\bar{\rho}(r)$ . Потом эти общие решения переводим в синглет-триплетный базис, в котором их удовлетворяем граничным условиям (4) в точке  $r = r_0$ . Опуская эту довольно длительную процедуру, получаем следующую окончательную систему из 9 алгебраических уравнений для матричных элементов  $\bar{\rho}_{ij}(r_0)$  в синглет-триплетном базисе:

$$\begin{aligned} \left[ 2 \left( 1 + \frac{1}{q} \right) + \frac{3}{4} \delta \right] x_1 - \frac{\delta}{4} x_2 - \frac{\delta}{2} x_3 + \frac{\delta}{2} x_4 + 0 x_5 - \frac{\delta}{4} x_6 - \frac{\delta}{2} x_7 + \frac{\delta}{2} x_8 + \delta x_9 &= \frac{2\gamma_S}{4\pi_0 r D} \\ \frac{\delta}{4} x_1 + \left( 2 + \frac{3}{4} \delta \right) x_2 - \frac{\delta}{2} x_3 - \frac{\delta}{2} x_4 - \delta x_5 - \frac{\delta}{4} x_6 + \frac{\delta}{2} x_7 - \frac{\delta}{2} x_8 + 0 x_9 &= \frac{2\gamma_T}{4\pi_0 r D} \\ \frac{\delta}{4} x_1 - \frac{\delta}{4} x_2 + \left( 1 + \frac{\delta}{2} \right) x_3 + 0 x_4 + \frac{\delta}{2} x_5 + \frac{\delta}{4} x_6 + 0 x_7 + 0 x_8 - \frac{\delta}{2} x_9 &= \frac{\gamma_T}{4\pi_0 r D} \\ \frac{\delta}{2} x_1 - \frac{\delta}{2} x_2 + 0 x_3 + \left( 2 + \frac{\delta}{2} \right) x_4 + \frac{\delta}{2} x_5 + 0 x_6 - \frac{\delta}{2} x_7 + \frac{\delta}{2} x_8 + \frac{\delta}{2} x_9 &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
0 \cdot x_1 + \delta \cdot x_2 - \delta \cdot x_3 + \frac{\delta}{2} \cdot x_4 + \left(2 + \frac{3}{2} \delta\right) \cdot x_5 - \frac{\delta}{2} \cdot x_6 - \frac{\delta}{2} \cdot x_7 - \frac{\delta}{2} \cdot x_8 - \frac{\delta}{2} \cdot x_9 &= 0 \quad (9) \\
\frac{\delta}{4} \cdot x_1 - \frac{\delta}{4} \cdot x_2 + \frac{\delta}{2} \cdot x_3 + 0 \cdot x_4 + \frac{\delta}{2} \cdot x_5 + \left(1 + \frac{1}{2q} + \frac{\delta}{4}\right) \cdot x_6 + 0 \cdot x_7 + 0 \cdot x_8 - \frac{\delta}{2} \cdot x_9 &= 2J \cdot x_7 \\
\frac{\delta}{2} \cdot x_1 - \frac{\delta}{2} \cdot x_2 + 0 \cdot x_3 + \frac{\delta}{2} \cdot x_4 - \frac{\delta}{2} \cdot x_5 + 0 \cdot x_6 + \left(1 + \frac{1}{2q} + \frac{\delta}{2}\right) \cdot x_7 + \frac{\delta}{2} \cdot x_8 - \frac{\delta}{2} \cdot x_9 &= 2J \cdot x_6 \\
\frac{\delta}{2} \cdot x_1 + \frac{\delta}{2} \cdot x_2 + 0 \cdot x_3 - \frac{\delta}{2} \cdot x_4 - \frac{\delta}{2} \cdot x_5 + 0 \cdot x_6 + \frac{\delta}{2} \cdot x_7 - \left[2\left(1 + \frac{1}{2q}\right) + \frac{\delta}{2}\right] \cdot x_8 - \frac{\delta}{2} \cdot x_9 &= 4J \cdot x_9 \\
\delta \cdot x_1 + 0 \cdot x_2 - \delta \cdot x_3 + \frac{\delta}{2} \cdot x_4 + \frac{\delta}{2} \cdot x_5 - \frac{\delta}{2} \cdot x_6 + \frac{\delta}{2} \cdot x_7 + \frac{\delta}{2} \cdot x_8 - \left[2\left(1 + \frac{1}{2q}\right) + \frac{3}{2} \delta\right] \cdot x_9 &= 4J \cdot x_8
\end{aligned}$$

Здесь использованы следующие обозначения:

$$\begin{aligned}
x_1 &= \bar{\rho}_{s\alpha_N, s\alpha_N}; \quad x_2 = \bar{\rho}_{T_0\alpha_N, T_0\alpha_N}; \quad x_3 = \bar{\rho}_{T_+\beta_N, T_+\beta_N}; \\
x_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\bar{\rho}_{T_0\alpha_N, T_+\beta_N} + \bar{\rho}_{T_+\beta_N, T_0\alpha_N}); \quad x_5 = \frac{i}{\sqrt{2}} (\bar{\rho}_{T_0\alpha_N, T_+\beta_N} - \bar{\rho}_{T_+\beta_N, T_0\alpha_N}); \\
x_6 &= \bar{\rho}_{s\alpha_N, T_0\alpha_N} + \bar{\rho}_{T_0\alpha_N, s\alpha_N}; \quad x_7 = i (\bar{\rho}_{s\alpha_N, T_0\alpha_N} - \bar{\rho}_{T_0\alpha_N, s\alpha_N}); \\
x_8 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\bar{\rho}_{s\alpha_N, T_+\beta_N} + \bar{\rho}_{T_+\beta_N, s\alpha_N}); \quad x_9 = \frac{i}{\sqrt{2}} (\bar{\rho}_{s\alpha_N, T_+\beta_N} - \bar{\rho}_{T_+\beta_N, s\alpha_N}); \\
\delta &= \sqrt{\frac{|A| \cdot T_D}{2}}; \quad \tau_D = \frac{r_0^2}{D}; \quad J = \frac{J_0}{4\pi r_0 D}; \quad q = \frac{1}{K\tau_p}; \quad \tau_p = \frac{ar_0}{D}.
\end{aligned}$$

Как видно из (6), для расчета вероятности рекомбинации с  $\alpha$ -проекцией ядерного спина достаточно из системы уравнений (9) найти величину  $x_1$ . Решение этой системы для  $x_1$  и последующий расчет вероятности рекомбинации  $p_\alpha$  для исходного синглетного предшественника РП ( $\gamma_s = 1/2$ ,  $\gamma_t = 0$ ) приводят к следующему результату:

$$\begin{aligned}
p_\alpha &= \frac{1/2}{1+q\Gamma}, \\
\text{где} & \\
\Gamma &= 1 + \frac{3\delta \left[4J^2 + (1+1/2q) \left(1 + \frac{1}{2q} + 2\delta\right)\right]}{(8+3\delta)[4J^2 + (1+1/2q)^2] + 2\delta[2\delta + 8J + (1+1/2q)(5+3\delta)]} \quad (10)
\end{aligned}$$

Аналитическое рассмотрение подгруппы с  $M_z = \frac{1}{2}$  для вероятности рекомбинации РП с  $\beta$ -проекцией ядерного спина дает такой же результат:

$$p_\beta = p_\alpha.$$

Поэтому полная вероятность рекомбинации РП с одним магнитным ядром со спином  $I = 1/2$  равна  $p = p_\alpha + p_\beta = 2 p_\alpha$  или  $p = \frac{1}{1+q\Gamma}$  (11)

Используя точное решение задачи, рассмотрим некоторые предельные случаи.

1. Обменное взаимодействие отсутствует:  $J = 0$ . Тогда

$$p_0 = \frac{1}{1+q \cdot \Gamma_0},$$

где

$$\Gamma_0 = 1 + \frac{3\delta \left(1 + \frac{1}{2q}\right) \left(1 + \frac{1}{2q} + 2\delta\right)}{(8+3\delta) \left(1 + \frac{1}{2q}\right)^2 + 4\delta^2 + 2\delta(5+3\delta) \left(1 + \frac{1}{2q}\right)} \quad (12)$$

2. Сильное обменное взаимодействие:  $J \rightarrow \infty$ .

$$p_\infty = \frac{1}{1+q \cdot \Gamma_\infty},$$

где

$$\Gamma_\infty = 1 + \frac{3\delta}{8+3\delta} \quad (13)$$

Изменение вероятности рекомбинации за счет обменного взаимодействия равно:

$$p = p_\infty \quad p_0 = \frac{q (\Gamma_0 - \Gamma_\infty)}{(1+q \Gamma_0)(1+q \Gamma_\infty)} \quad (14)$$

Анализ выражения  $\Gamma_0 - \Gamma_\infty$  показывает, что знак  $p$  зависит от соотношения между  $3 \left(1 + \frac{1}{2q}\right)$  и  $2\delta$ :

$$\begin{aligned} \text{если } 3 \left(1 + \frac{1}{2q}\right) > 2\delta, \text{ то } \Gamma_0 > \Gamma_\infty, \text{ т.е. } p_\infty > p_0; \\ \text{если } 3 \left(1 + \frac{1}{2q}\right) < 2\delta, \text{ то } \Gamma_0 < \Gamma_\infty, \text{ т.е. } p_\infty < p_0; \\ \text{если } 3 \left(1 + \frac{1}{2q}\right) = 2\delta, \text{ то } \Gamma_0 = \Gamma_\infty, \text{ т.е. } p_\infty = p_0 \end{aligned} \quad (15)$$

Следует отметить, что точно такой же результат (13) для  $p$  получается [2, с.28], если вместо граничного условия  $D \frac{\partial \bar{\rho}_{ST}(r)}{\partial r} \Big|_{r_0} = \frac{K}{2} a \bar{\rho}_{ST}(r_0)$  использовать более простое граничное условие  $\bar{\rho}_{ST}(r_0) = 0$ . Это означает, что сильное обменное взаимодействие  $J \rightarrow \infty$  неявно учитывается через граничное условие  $\bar{\rho}_{ST}(r_0) = 0$ .

3. S-T переходы в РП отсутствуют:  $\delta=0$ .

$$\text{Тогда } p = \frac{1}{1+q} = \frac{K\tau_p}{1+K\tau_p} \quad (16)$$

Это выражение совпадает с результатом бесспиновой теории рекомбинации радикалов.

4. Сильные S-T переходы в РП:  $\delta \rightarrow \infty$ .

$$\text{Тогда } \Gamma = 1 + \frac{3\left(1 + \frac{1}{2q}\right)}{2 + 3\left(1 + \frac{1}{2q}\right)} = 1 + \frac{6 + 3K\tau_p}{10 + 3K\tau_p} \quad (17)$$

Для предельных ситуаций  $K\tau_p < 1$  и  $K\tau_p > 1$ , из (17) имеем:

$$\Gamma = \begin{cases} 1,6 & \text{при } K\tau_p < 1 \\ 2 & \text{при } K\tau_p > 1 \end{cases} \quad (18)$$

Анализ зависимости  $p$  от  $J$  показывает, что графики  $p$  от  $J$  проходят через экстремум: при  $J > 0$  имеется максимум, при  $J < 0$  - минимум. Положения этих экстремальных точек определяются из условия  $\Gamma'_J = 0$  и равны:

$$\begin{cases} p = p_{max} & \text{при } J = 1 + \frac{1}{2q} \\ p = p_{min} & \text{при } J = \frac{1}{4}\left(1 + \frac{1}{2q}\right) \frac{\delta}{2} \end{cases} \quad (19)$$

Ниже на рисунках 1 и 2 в качестве иллюстрации приведены графики зависимости вероятности рекомбинации  $p$  от величины обменного интеграла при  $J >$  и  $J < 0$ .

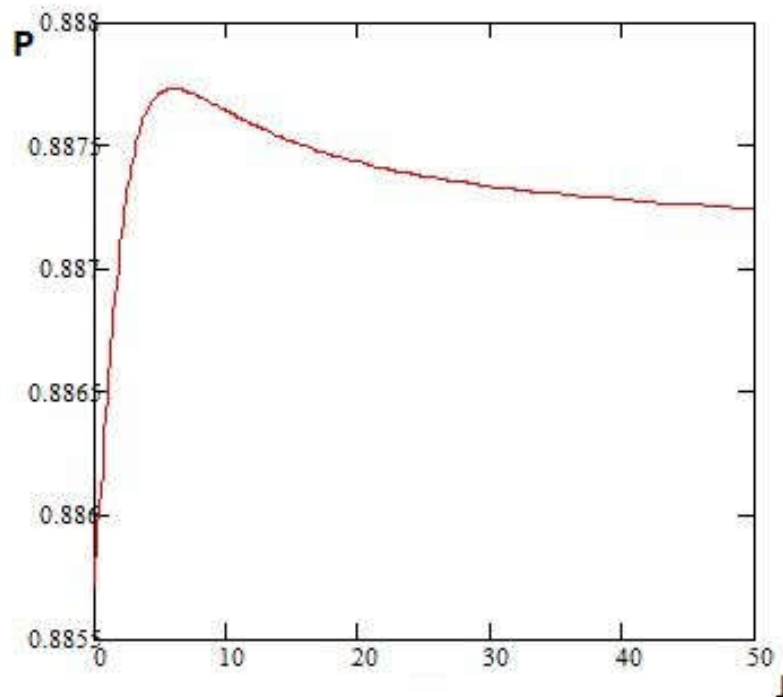


Рис. 1. Зависимость  $p$  от  $J$  для положительного обменного интеграла при значениях  $q = 0,1$ ;  $\delta = 1$

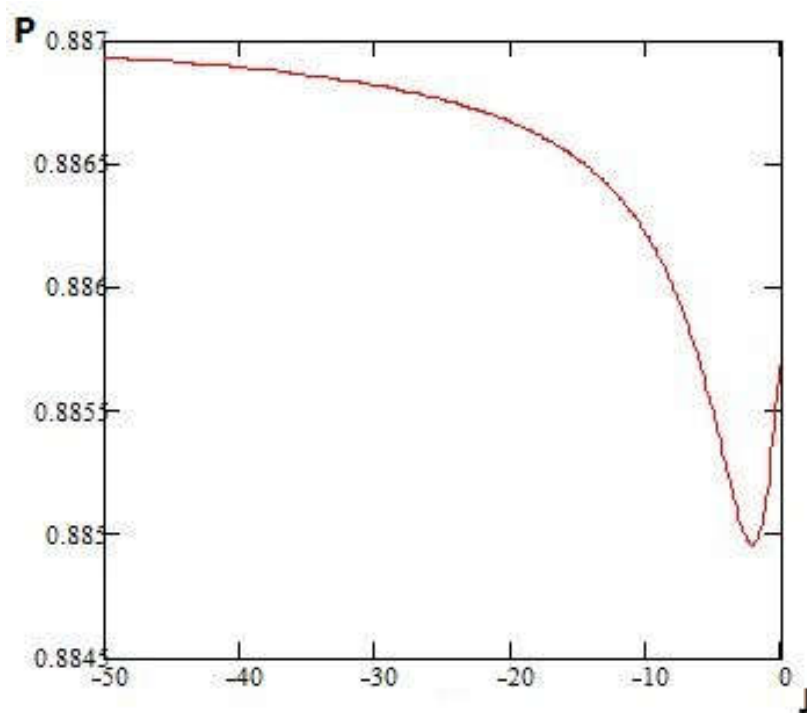


Рис. 2. Зависимость  $p$  от  $J$  для отрицательного обменного интеграла при значениях  $q = 0,1$ ;  $\delta = 1$

Как видно из рис.1 и 2, вероятность рекомбинации при малых значениях  $J$  изменяется линейным образом, проходит через экстремум и далее монотонно изменяется до значения  $p(J \rightarrow \infty)$ .

Результаты работы:

1. В рамках диффузионной модели рекомбинации получено точное аналитическое решение задачи расчета вероятности рекомбинации РП с одним магнитным ядром со спином  $I = \frac{1}{2}$  в нулевом магнитном поле с учетом  $\delta$ -образного обменного взаимодействия.

2. Показано, что влияние обменного взаимодействия на вероятность рекомбинации радикалов имеет экстремальный характер по причине расщепления уровней S и T и изменения эффективности S-T переходов.

3. Показано, что сильное обменное взаимодействие в реакционной зоне можно учитывать через граничное условие  $\bar{\rho}_{ST}(r_0)$ .

## Литература

1. Бучаченко А.Л. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях / А.Л.Бучаченко, Р.З.Сагдеев, К.М.Салихов–Новосибирск: Наука, 1978.– 296 с.
2. Сарваров Ф.С., Гришкин В.В., Рамазанов Ф.Ф. Диффузионная теория рекомбинации РП в нулевом магнитном поле // Проектирование и исследование технических систем. Выпуск 5 (19). – Набережные Челны, 2012. – С. 21-29.

---

*Sarvarov F.S., candidate of physical and mathematical Sciences, assistant professor, Naberezhnye Chelny Institute of Kazan (Volga region) Federal University;*

*Grishkin V.V., senior Lecturer, Naberezhnye Chelny Institute of Kazan (Volga region) Federal University;*

*Ramazanov F.F., candidate of technical Sciences, associate Professor, Naberezhnye Chelny Institute of Kazan (Volga region) Federal University.*

### DIFFUSION THEORY OF RADICAL RECOMBINATION IN ZERO MAGNETIC FIELD WITH ALLOWANCE $\delta$ -SHAPED EXCHANGE INTERACTION

*Abstract. For the first time, in analytical form, the method of diffusion kinetic equations solved the problem of calculating the probability of recombination of radical pairs with one magnetic nucleus with spin  $I=1/2$  in zero magnetic field taking into account the  $\delta$ -shaped exchange interaction.*

*Key words. Electron spin, magnetic core, the probability of recombination, diffusion kinetic equations.*