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, Набережночелнинский институт ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

ДИФФУЗИОННАЯ ТЕОРИЯ ХПЯ В СИЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ С УЧЕТОМ δ-ОБРАЗНОГО ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Аннотация. В работе в рамках метода диффузионных кинетических уравнений в аналитическом виде решена задача расчета химической поляризации ядер (ХПЯ) в продуктах рекомбинации радикальных пар (РП) с одним магнитным ядром со спином I=1/2 в сильных магнитных полях с учетом δ-образного обменного взаимодействия.

Ключевые слова: электронный спин, магнитное ядро, вероятность рекомбинации, поляризация ядер, диффузионные кинетические уравнения.

В сильных магнитных полях с напряженностью $\mathrm{H}_0 \geq 10^3$ э спиновые и магнитные взаимодействия в РП вызывают переходы между синглетным S и одним из трех триплетных состоянийT_0неспаренных электронов РП.

Спин-гамильтониан, отвечающий за зеемановское, сверхтонкое и обменное взаимодействия, записывается в виде [1, с.118]:

$$\widehat{\mathrm{H}} = \hbar\omega_1 \hat{\mathrm{S}}_1^z + \hbar\omega_2 \hat{\mathrm{S}}_2^z + \hbar\, A\, \hat{\mathrm{S}}_1^z\, \hat{I}^z - \hbar\, J(r)\left(\frac{1}{2} + 2\cdot \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2\right), \qquad (1)$$

гдеω_1, ω_2 – ларморовские частоты процессии первого и второго электронных спинов РП во внешнем магнитном поле H_0, направленном вдоль оси Z, A – константа сверхтонкого взаимодействия магнитного ядра с электронным спином первого радикала пары, $J(r)$ – обменный интеграл, зависящий от расстояния r между радикалами пары.

Учитывая короткодействующий характер обменного взаимодействия между неспаренными электронами радикалов пары, обменный интеграл выбираем в виде:

$$J(r) = J_0 \cdot \frac{\delta(r - r_{0)}}{4\,\pi r^2}, \tag{2}$$

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

В рамках диффузионной модели рекомбинации изменение матрицы плотности спинов двух неспаренных электронов и одного магнитного ядра РП описывается следующим кинетическим уравнением [1, с.44]:

$$\frac{\partial \rho(r,t)}{\partial t} = -i\hbar^{-1}\left[\widehat{H}, \rho(r,t)\right] + D\Delta\rho(r,t), \tag{3}$$

где D- коэффициент взаимной диффузии радикалов пары, Δ – оператор Лапласа.

В этой модели реакция рекомбинации радикалов пары в реакционной зоне задается через граничные условия в точке $r=r_0$ для матричных элементов матрицы плотности:

$$\begin{aligned}
&D \cdot \left.\frac{\partial \rho_{SS}(r,t)}{\partial r}\right|_{r=r_0} = Ka \cdot \rho_{SS}(r_0,t),\\
&D \cdot \left.\frac{\partial \rho_{\mathrm{T}_0\mathrm{T}_0}(r,t)}{\partial r}\right|_{r=r_0} = 0,\\
&D \cdot \left.\frac{\partial \rho_{S\mathrm{T}_0}(r,t)}{\partial r}\right|_{r=r_0} = \frac{K}{2} a\rho_{S\mathrm{T}_0}(r_0,t),\\
&D \cdot \left.\frac{\partial \rho_{\mathrm{T}_0 S}}{\partial r}\right|_{r=r_0} = \frac{K}{2} a\rho_{\mathrm{T}_0 S}(r_0,t),
\end{aligned} \tag{4}$$

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

$$\rho\ (r\to\infty,\ t) = 0. \tag{5}$$

Вероятность рекомбинации РП с определенной ориентацией ядерного спина относительно направления внешнего магнитного поля (α – по полю, β – против поля) равна:

$$\rho_\alpha = 4\pi r_0^2 Ka\overline{\rho}_{s_\alpha, s_\alpha}(r_0), \tag{6}$$

$$\rho_\beta = 4\pi r_0^2 Ka\overline{\rho}_{s_\beta,s_\beta}(r_0);$$

где $\overline{\rho}(r_0) = \int_0^\infty \rho(r_0,t)\,dt$

Поляризация ядра в продукте рекомбинации РП определяется разностью вероятностей рекомбинации с α и β проекциями ядерного спина:

$$x = \mathrm{p}_\alpha - \mathrm{p}_\beta \tag{7}$$

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

$$-\rho(r,0) = -i\hbar^{-1}\left[\widehat{H},\overline{\rho}(r)\right] + D\Delta\overline{\rho}(r), \tag{8}$$

где ρ (r,0) – начальная матрица плотности РП, выбираемая в виде дельта функции с начальным расстоянием R между радикалами пары:

$$\rho(r,0) = \begin{pmatrix} \gamma_S & 0 \\ 0 & \gamma_{T_0} \end{pmatrix} \cdot \frac{\delta(r-\mathrm{R})}{4\,\pi r^2}, \tag{9}$$

Коэффициенты γ_s и γ_{T_0} зависят от исходного предшественника РП:

$\gamma_S = 1$ и $\gamma_{T_0} = 0$ для синглетного предшественника, $\gamma_{T_0} = \frac{1}{3}$ и $\gamma_S = 0$ для триплетного предшественника РП. С учетом двух состояний ядерного спина I= $1/2$, в нашей задаче будут использованы следующие значения:

для синглетного предшественника: $\gamma_{S_\alpha} = \gamma_{S_\beta} = \frac{1}{2}$ и $\gamma_{\mathrm{T}_{0\propto}} = \gamma_{\mathrm{T}_{0\beta}} = 0;$

для триплетного предшественника: $\gamma_{\mathrm{T}_{0\propto}} = \gamma_{\mathrm{T}_{0\beta}} = \frac{1}{6}$ и $\gamma_{S_\alpha} = \gamma_{S_\beta} = 0$

Для реализации поставленной задачи расчетов p_α и p_β в нашей работе была использована следующая методика. Сначала решали задачу нахождения собственных функций и собственных значений суммарной энергии зеемановского и сверхтонкого взаимодействий. В этом базисе собственных функций находили общие решения кинетического уравнения (8) для диагональных и недиагональных элементов матрицы плотности $\overline{\rho}$ (r). Потом эти общие решения переводили в синглет-триплетной базис, в котором их удовлетворяли граничным условиям (4) в точке $r = r_0$.

При этом для простоты полагали, что начальное расстояние R и радиус рекомбинации r_0 совпадают: $R = r_0$.

Опуская эту довольно длительную процедуру, мы получили следующую окончательную систему из 4 алгебраических уравнений для матричных элементов усредненной матрицы плотности в синглет-триплетном базисе

$\bar{\rho}_{s_\alpha,s_\alpha}(r_0) = x_1$; $\bar{\rho}_{T_{0\alpha},T_{0\alpha}}(r_0) = x_2$; $\bar{\rho}_{S_\alpha,T_{0\alpha}}(r_0) + \bar{\rho}_{T_{0\alpha},S_\alpha}(r_0) = x_3$; $i\left(\bar{\rho}_{S_\alpha,T_{0\alpha}}(r_0) - \bar{\rho}_{T_{0\alpha},S_\alpha}(r_0)\right) = x_4$:

$$\left[2\left(1+\frac{1}{q}\right)+\delta_\propto\right]\cdot x_1 - \delta_\propto \cdot x_2 - \delta_\propto \cdot x_4 = \frac{2\gamma_{s\propto}}{4\pi r_0 D}$$

$$-\delta_\alpha \cdot x_1 + (2+\delta_\alpha)\cdot x_2 + \delta_\propto \cdot x_4 = \frac{2\gamma_{T0\propto}}{4\pi r_0 D} \qquad (10)$$

$$\left(1+\frac{1}{2q}\right)\cdot x_3 + 2J\cdot x_4 = 0$$

$$\delta_\propto \cdot x_1 - \delta_\propto \cdot x_2 + \left(1+\frac{1}{2q}+\delta_\alpha\right)\cdot x_4 - 2J\cdot x_3 = 0$$

Здесь использованы следующие обозначения:

$$\delta_\alpha = \sqrt{\frac{1}{2}\left|\Delta\omega + \frac{A}{2}\right|\cdot\tau_D}, \quad \Delta\omega = \omega_1 - \omega_2 = \Delta g\cdot\beta\hbar^{-1}H_0, \tau_D = \frac{r_0^2}{D};$$

$$J = \frac{J_0}{4\pi r_0 D}; q = \frac{1}{K\tau_p}; \ \tau_p = \frac{a r_0}{D}.$$

Как видно из (10), для расчета вероятности рекомбинации с α-проекцией ядерного спина достаточно из системы (10) найти величину x_1. Решение этой системы для x_1 и последующий расчет вероятности рекомбинации p_α привели к следующим результатам:

1) для синглетного предшественника РП:

$$^{s}p_\alpha = \frac{1}{2}\cdot\frac{1}{1+q(1+\Gamma_\alpha)}, \qquad (11а)$$

2) для триплетного предшественника РП:

$$^{T_0}p_\alpha = \frac{1}{6}\cdot\frac{\Gamma_\alpha}{1+q(1+\Gamma_\alpha)}; \qquad (11б)$$

где $\Gamma_\alpha = \frac{\delta_\alpha}{\delta_\alpha + 2\lambda_\alpha}$;

$$\lambda_\alpha = \frac{4J^2 + (1+1/2q)\cdot\left(1+\frac{1}{2q}+\delta_\alpha\right)}{4J^2+(1+1/2q)\cdot\left(1+\frac{1}{2q}+2\delta_\alpha\right)}$$

Реализация задачи расчета вероятности рекомбинации с β-проекцией ядерного спина приводит к аналогичной системе уравнений (10) с той лишь разницей, что вместо параметра δ_α там фигурирует параметр

$$\delta_\beta = \sqrt{\frac{1}{2}\left|\Delta\omega - \frac{A}{2}\right| \cdot \tau_D}. \tag{12}$$

Фактически, эти два параметра δ_α и δ_β характеризуют эффективности S-T_0 переходов в подансамблях РП с α и β - проекциями ядерного спина, соответственно. Поэтому результаты расчетов для p_β запишутся в виде:

1) для синглетного предшественника РП:

$$^{s}p_\beta = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{1+q(1+\Gamma_\beta)}, \tag{13а}$$

2) для триплетного предшественника РП:

$$^{T_0}p_\beta = \frac{1}{6} \cdot \frac{\Gamma_\beta}{1+q(1+\Gamma_\beta)}. \tag{13б}$$

где $\Gamma_\beta = \frac{\delta_\beta}{\delta_\beta + 2\lambda_\beta}$;

$$\lambda_\beta = \frac{4J^2 + (1+1/2q)\cdot\left(1+\frac{1}{2q}+\delta_\beta\right)}{4J^2+(1+1/2q)\cdot\left(1+\frac{1}{2q}+2\delta_\beta\right)}$$

Из (11 а, б) и (13 а, б) с учетом (7) получаем следующие окончательные результаты для ядерной поляризации:

$$^{s}x = \frac{1}{2} \cdot \frac{q(\Gamma_\beta - \Gamma_\alpha)}{[1+q(1+\Gamma_\alpha)]\cdot[1+q(1+\Gamma_\beta)]}; \tag{14а}$$

$$^{T_0}x = \frac{1}{6} \cdot \frac{(1+q)(\Gamma_\alpha - \Gamma_\beta)}{[1+q(1+\Gamma_\alpha)]\cdot[1+q(1+\Gamma_\beta)]}. \tag{14б}$$

Из последних формул видно, что знаки поляризации (положительная или отрицательная) противоположны для синглетного и триплетного предшественников РП. Более того, что из (14 а, б) вытекает простая связь между ними:

$$^{T_0}x = -\frac{(1+q)}{3q} \cdot {}^{s}x. \tag{15}$$

Что касается соотношения между абсолютными величинами $\left|{}^{T_0}x\right|$ и $\left|{}^{S}x\right|$, то из (15) получаем:

$$\begin{cases} \left|{}^{T_0}x\right| > {}^{S}x \text{ при } q < 1, \\ \left|{}^{T_0}x\right| = {}^{S}x \text{ при } q = 0{,}5, \\ \left|{}^{T_0}x\right| < {}^{S}x \text{ при } q > 1, \end{cases} \qquad (16)$$

Развернутое выражение для величины $\Gamma_\alpha - \Gamma_\beta$, входящей в (14а) и (14б), записывается в виде:

$$\Gamma_\alpha - \Gamma_\beta = \frac{2(\delta_\alpha - \delta_\beta)\cdot\left[\Delta^2 + 2\Delta\left(1+\frac{1}{2q}\right)(\delta_\alpha + \delta_\beta) + 2\left(1+\frac{1}{2q}\right)^2 \delta_\alpha\delta_\beta\right]}{\left[\Delta(2+\delta_\alpha) + 2\left(1+\frac{1}{2q}\right)\delta_\alpha(1+\delta_\alpha)\right]\left[\Delta(2+\delta_\beta) + 2\left(1+\frac{1}{2q}\right)\delta_\beta(1+\delta_\beta)\right]}, \qquad (17)$$

где $\Delta = 4J^2 + \left(1 + \frac{1}{2q}\right)^2$

Выражение $\Gamma_\alpha - \Gamma_\beta$, как видно из (17), в свою очередь, зависит от величины $\delta_\alpha - \delta_\beta$, которая равна

$$\delta_\alpha - \delta_\beta = \sqrt{\frac{1}{2}\left|\Delta\omega + \frac{A}{2}\right| \cdot \tau_D} - \sqrt{\frac{1}{2}\left|\Delta\omega - \frac{A}{2}\right| \cdot \tau_D}. \qquad (18)$$

Отсюда видно, что для появления поляризации ядра ${}^{S}x \neq 0$, необходимо одновременное наличие величин $\Delta\omega$ и A. Это означает, что ядерная поляризация в сильном магнитном поле является результатом интерференции зеемановского $\Delta\omega \neq 0$ (Δg - механизм) и сверхтонкого $A \neq 0$ (СТВ-механизм) взаимодействий в РП. Поэтому знак ядерной поляризации зависит от знака произведения $\Delta\omega \cdot A$:

при $\Delta\omega \cdot A > 0$ имеем ${}^{S}x < 0$ (отрицательная поляризация);

при $\Delta\omega \cdot A < 0$ имеем ${}^{S}x > 0$ (положительная поляризация).

Что касается роли обменного взаимодействия в формировании ядерной поляризации в сильном магнитном поле, то оно, как видно из (17), не влияет на знак поляризации. Обменное взаимодействие изменяет только величину поляризации.

В случае сильного обменного взаимодействия при близком контакте радикалов пары в реакционной зоне, т.е. при $J \to \infty$ выражение для ${}^{S}x$ сильно упрощается и принимает следующий вид:

$$^{S}x = \frac{q(\delta_\beta - \delta_\alpha)}{[2(1+q)+(1+2q)\delta_\alpha]\cdot[2(1+q)+(1+2q)\delta_\beta]} \qquad (19)$$

Следует отметить, что аналогичное выражение для ядерной поляризации ранее было получено в [1, с.101], где использовалось простое граничное условие $\overline{\rho_{ST_0}}(r_0) = \overline{\rho_{T_0S}}(r_0) = 0$ при решении кинетических уравнений. Это означает, что сильное обменное взаимодействие, в принципе, можно учесть выбором граничных условий для недиагональных матричных элементов матрицы плотности РП, связывающих синглетное S и триплетное T_0 состояния. На этот факт мы обращали внимание и в работе [2, с.28].

Разность ларморовских частот электронов РП $\Delta\omega$ зависит от напряженности внешнего магнитного поля H_0:

$\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2 = g_1\beta\hbar^{-1}H_0 - g_2\beta\hbar^{-1}H_0 = \Delta g\beta\hbar^{-1}H_0$, где g_1, g_2 - g-факторы электронов РП, β - магнетон Бора. Зависимость ХПЯ от H_0 имеет экстремальный характер: как видно из (18), при условии $\Delta\omega = \frac{A}{2}$ или в магнитном поле $H_0 = \frac{A}{2\Delta g\beta\hbar^{-1}}$ поляризация ^{S}x принимает максимальное значение. Это хорошо видно, например из (19), когда $\delta_\beta = 0$:

$$^{S}x_{max} = \frac{\delta_\alpha^*\cdot q}{2(1+q)\cdot[2(1+q)+(1+2q)\delta_\alpha^*]}, \qquad (20)$$

где $\delta_\alpha^* = \sqrt{|\Delta\omega|\cdot\tau_D} = \sqrt{\frac{1}{2}|A|\cdot\tau_D}$.

При постоянном значении δ_α^* величина $^{S}x_{max}$ зависит только от $q = \frac{1}{K\cdot\tau_p}$. При этом зависимость $^{S}x_{max}$ от q имеет экстремум при q=1 или при $K\tau_p = 1$, причем в этой точке $^{S}x_{max} = -\frac{\delta_\alpha^*}{4(4+3\delta_\alpha^*)}$. (21)

Для иллюстрации этого, на рис.1 представлен график зависимости $^{S}x_{max}$ от величины q при фиксированном значении $|A|\tau_D = 10$ или $\delta^* = \sqrt{5} = 2{,}2$:

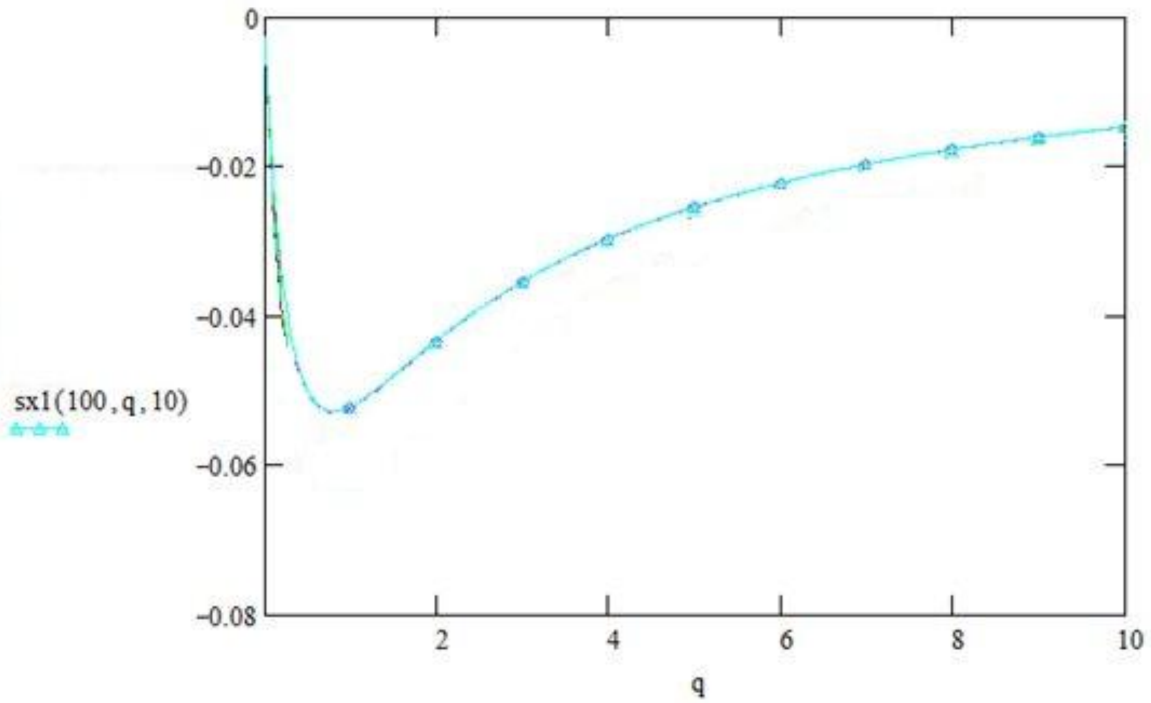

Рис. 1. Зависимость ${}^{S}x_{max}$ от q при $\Delta\omega\cdot\tau_D = \frac{\mathrm{A}\cdot\tau_D}{2} = 5$

Ниже представлены зависимости поляризации ядра ${}^{S}x(J, q, \mathrm{A}\cdot\tau_D, \Delta\omega\cdot\tau_D)$ от напряженности внешнего магнитного поля $\Delta\omega\cdot\tau_D \sim \mathrm{H}_0$ при различных фиксированных значениях трех остальных параметров $J, q, \mathrm{A}\cdot\tau_D$

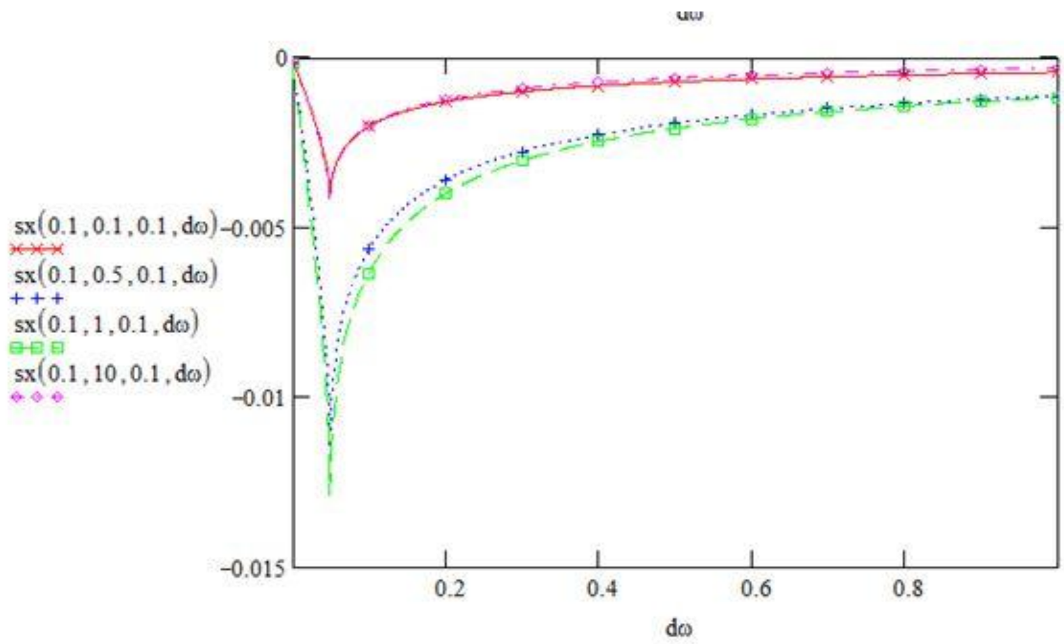

Рис. 2. Зависимость S_x от $\Delta\omega \cdot \tau_D \sim H_0$ при J = 0,1; $A\tau_D$ =0,1 для различных значений q=0,1; 0,5; 1; 10

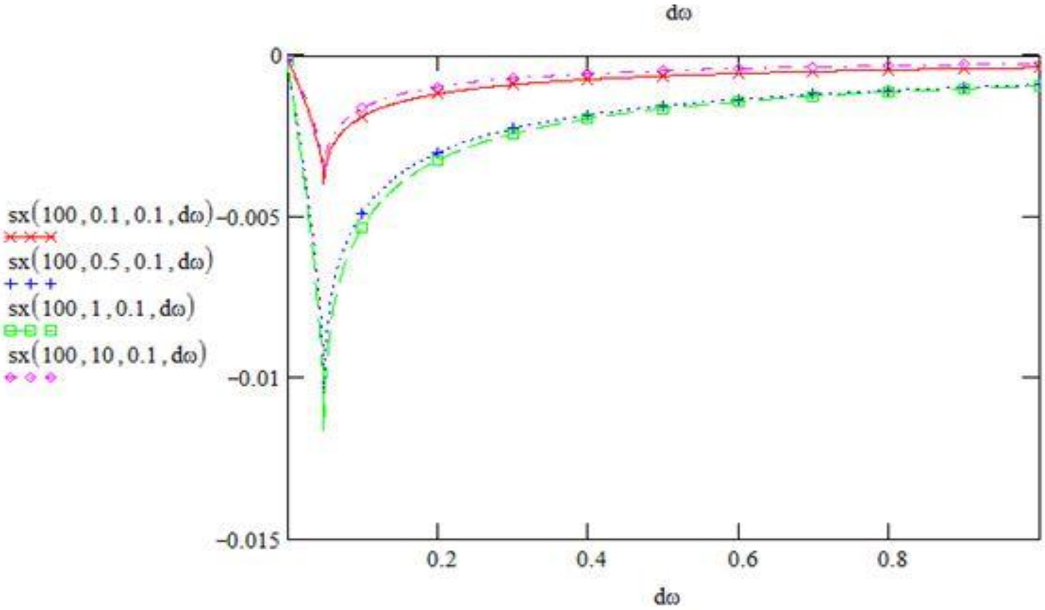

Рис. 3. Зависимость S_x от $\Delta\omega \cdot \tau_D \sim H_0$ при J = 100; $A\tau_D$ =0,1 для различных значений q=0,1; 0,5; 1; 10

Из рис.2 и 3 видно, что полевая зависимость S_x имеет экстремум при

$\Delta\omega = \frac{A}{2}$, причем обменное взаимодействие J практически не влияет на ход полевой зависимости поляризации ядра. Также видно, что на величину поляризации заметно влияет параметр $q = \frac{1}{K \cdot \tau_p}$. Однако, в очень сильном магнитном поле $\Delta\omega \gg A$, независимо от значения q, поляризация исчезает. Это объясняется тем, что необходимая для поляризации интерференция между $\Delta\omega$ и A ослабляется в очень сильном магнитном поле.

С ростом величины $A \cdot \tau_D$ положение экстремума в полевой зависимости поляризации смещается вправо. Это хорошо видно на рис.4.

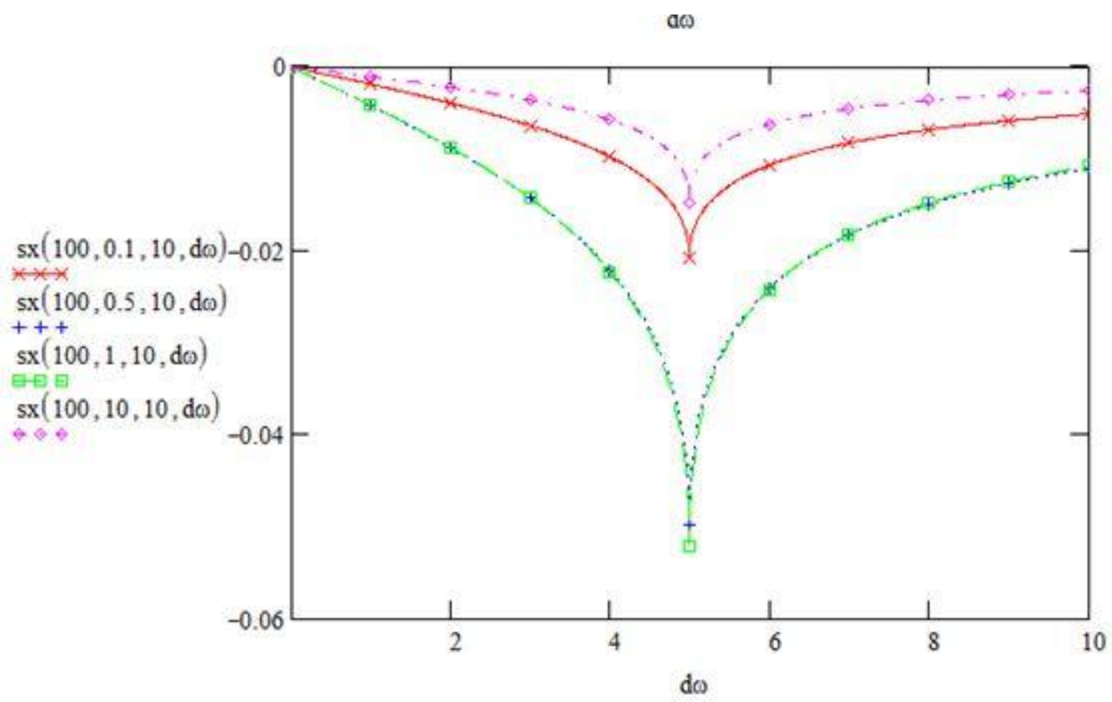

Рис. 4. Зависимость ${}^{S}\chi$ от $\Delta\omega \cdot \tau_D \sim \mathrm{H}_0$ при J = 100; $\mathrm{A}\tau_D$ =10 для различных значений q=0,1; 0,5; 1; 10.

Для триплетного предшественника РП поляризация ядра ${}^{T_0}\chi$ меняет знак и полевая зависимость ${}^{T_0}\chi$ в магнитном поле $\Delta\omega \sim \frac{\mathrm{A}}{2}$ имеет ярко выраженный максимум. Это иллюстрирует рис.5:

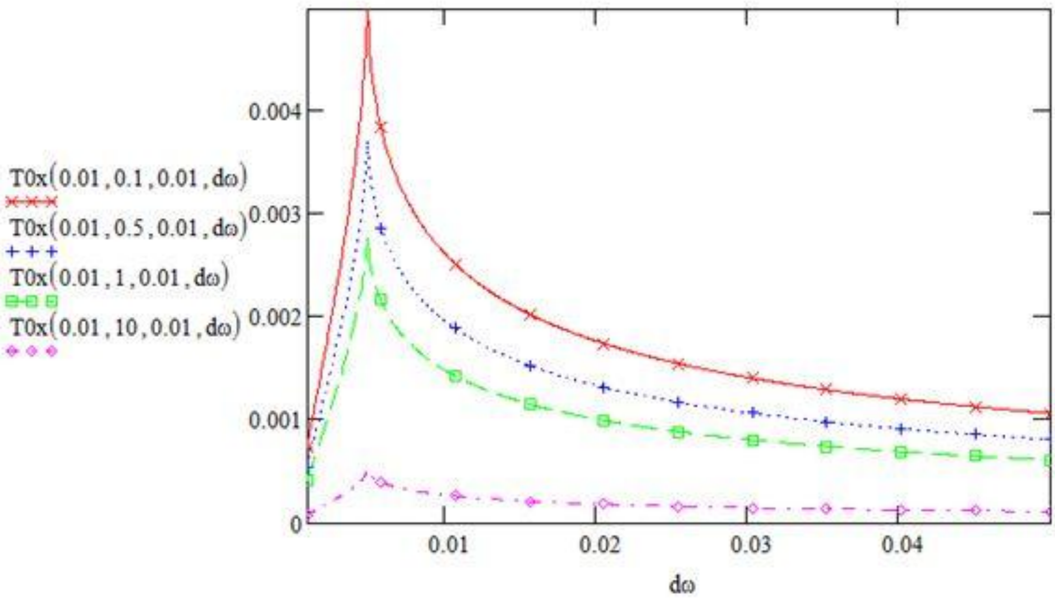

Рис. 4. Зависимость ${}^{T_0}x$ от $\Delta\omega \cdot \tau_D \sim \mathrm{H}_0$ при J = 0,01; A =0,01 для различных значений q=0,1; 0,5; 1; 10.

Результаты работы:

1. В рамках диффузионной модели рекомбинации получено точное аналитическое решение задачи расчета химической поляризации ядра в продукте рекомбинации РП с одним магнитным ядром со спином I = ½ в сильных магнитных полях с учетом δ-образного обменного взаимодействия.

2. Показано, что:

- полевая зависимость поляризации ядра имеет ярко выраженный экстремум в магнитном поле $H_0 = \frac{\mathrm{A}}{2\Delta g\beta\hbar^{-1}}$,связанный с различными эффективностями S-T_0 переходов в подансамблях с разной проекцией ядерного спина;

- обменное взаимодействие практически не влияет на величину ядерной поляризации в сильных магнитных полях;

- величина максимальной поляризации экстремально зависит от константы скорости реакции рекомбинации в случае синглетного предшественника РП.

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. Associate Professor, 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. Associate Professor, candidate of technical Sciences, Naberezhnye Chelny Institute of Kazan (Volga region) Federal University

DIFFUSION THEORY OF CIDNP IN STRONG MAGNETIC FIELDS WITH ALLOWANCE δ-SHAPED EXCHANGE INTERACTION

Abstract. In analytical form the method of diffusion kinetics equations solved the problem of calculating the nucleas polarization of radical pairs with one magnetic nucleas with spin I=1/2 in strong magnetic fields taking into account the δ- shaped exchange interaction.

Key words: electron spin, magnetic core, the probability of recombination, nucleas polarization, diffusion kinetic equations.