

СПЕКТРЫ RYDMR ТУШЕНИЯ ВОЗБУЖДЕННЫХ ТРИПЛЕТНЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ СПИН-ДУБЛЕТНЫМИ АКЦЕПТОРАМИ В НАНОСТРУКТУРАХ

Кучеренко М.Г., Пеньков С.А.

**Центр лазерной и информационной биофизики,
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург**

Со времен первых теоретических [1-3] и экспериментальных работ [4-6], посвященных детектированию магнитного резонанса по выходу реакции (RYDMR), было проведено большое количество исследований, посвященных развитию данного направления. Параллельно совершенствовались оптические методы регистрации магнитного резонанса (ODMR) – такие как FDMR (детектирование магнитного резонанса по флуоресценции), PhDMR (детектирование магнитного резонанса по фосфоресценции) и другие.

С развитием спинтроники, нанофотоники и смежных с ними направлений стали особенно востребованными методы оптически детектируемого магнитного резонанса, которые позволяют не только изучать промежуточные состояния частиц-реагентов, но и дают информацию о характере их взаимодействия, движения спиновых центров и временах жизни этих промежуточных состояний.

В работе [7] было исследована эволюция синглетного спинового состояния пары двух триплетных (Т) молекул, локализованных в области наноячейки с двуюмным потенциалом, в условиях надбарьерных прыжков одной из молекул, при различных величинах индукции внешнего магнитного поля. Установлен характер влияния параметров двуюмного потенциала на скорость межъямных прыжков и результирующую населенность реакционноспособного состояния двух триплетов. Определены условия, при которых может быть осуществлено регулирование выходом триплет-триплетной аннигиляции посредством внешнего магнитного поля.

В работе [8] проведено исследование влияние внешнего магнитного поля на спин-селективное тушение триплетного (Т) возбужденного состояния молекулы невозбужденной молекулой с электронным спином $S=1/2$ (спиновым дублетом D). Анализ магниточувствительной кинетики населенности Т-состояния проведен на основе решения уравнения для спиновой матрицы плотности Т-D-пары, учитывающего обменное взаимодействие между молекулами, внутритриплетное спин-спиновое взаимодействие и зеемановское взаимодействие, а также в предположении об отсутствии процессов спиновой релаксации. Исследованы зависимости величины магнитного эффекта спин-селективного Т-D- тушения фосфоресценции от характерных частотных параметров системы и константы скорости реакции. При больших значениях величины индукции внешнего магнитного поля (больше 0,1 Т) наблюдался положительный эффект в интенсивности свечения (4-6 %), то есть скорость Т-D-тушения фосфоресценции в магнитном поле уменьшалась, тогда как в

слабых полях (до 0,1 Т) эффективность тушения незначительно возрастала (1-2%).

В данной работе, помимо решения задачи спиновой динамики когерентных пар реагентов, большое внимание уделено учету характера движения входящих в эти пары триплетных (Т) электронно-возбужденных молекул, относительно спин-дублетных (D) молекул-тушителей, в структурированной, на нанометровом масштабе, среде. Рассмотрены различные вариации пространственно-неоднородной среды с двукратной конфигурацией, формирующие специфические функции распределения встреч реагентов. Построение этих функций осуществлялось методом накопления статистических данных о времени первого достижения возбужденного центра молекулой-тушителем. Для решения этой задачи использовалось уравнение Ланжевена для броуновской частицы в потенциале с двукратной конфигурацией. Предполагалось, что иммобилизованный возбужденный триплетный центр локализован в одной из потенциальных ям, тогда как дублетный тушитель является мобильным. При этом было использовано ранее найденное точное аналитическое решение задачи о спиновой динамике когерентных Т-D-пар в условиях магнитного резонанса [8].

Спин-гамильтониан Т-D-пары во внешнем постоянном магнитном поле $\mathbf{B}_0$, и переменном поле амплитуды $\mathbf{B}_1$, с учетом внутритриплетного спин-спинового взаимодействия записывается в виде:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & g_T \mu_B \mathbf{B}_0 \hat{\mathbf{S}}_{Tz} + g_D \mu_B \mathbf{B}_0 \hat{\mathbf{S}}_{Dz} - \hat{\mathbf{S}}_T \tilde{\mathbf{D}} \hat{\mathbf{S}}_T + \\ & + 2g_T \mu_B B_1 \cos(\omega t) \hat{S}_{Tx} + 2g_D \mu_B B_1 \cos(\omega t) \hat{S}_{Dx} \end{aligned} \quad (1)$$

Два первых слагаемых правой части (1) определяют энергию зеемановского взаимодействия триплетной и дублетной молекул с внешним магнитным полем индукции $\mathbf{B}_0$, соответственно; третье слагаемое учитывает внутритриплетное спин-спиновое взаимодействие, а два последних определяют энергию взаимодействия молекул с переменным магнитным полем.

Для удобства расчета спектров ODMR использовался спин-гамильтониан Т-D-пары в системе координат, вращающейся с частотой ω :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{rot} = & (g_T \mu_B B_0 - \omega) \hat{S}_{Tz} + (g_D \mu_B B_0 - \omega) \hat{S}_{Dz} - \\ & - \hat{\mathbf{S}}_T \tilde{\mathbf{D}} \hat{\mathbf{S}}_T + g_T \mu_B B_1 \hat{S}_{Tx} + g_D \mu_B B_1 \hat{S}_{Dx} \end{aligned}, \quad (2)$$

Матрица плотности Т-D-пары во вращающейся системе координат будет эволюционировать согласно уравнению, аналогичному уравнению, предложенному авторами [9] для описания эффекта магнитного поля в аннигиляции Т-экситонов:

$$\frac{d}{dt}\hat{\rho}_{rot}(t) = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}_{rot}, \hat{\rho}_{rot}(t)] - \frac{k_D}{2}(P_D\hat{\rho}_{rot}(t) + \hat{\rho}_{rot}(t)P_D). \quad (3)$$

Правая часть уравнения (3) состоит из двух слагаемых, первое из которых отвечает за спиновую эволюцию системы, а второе – учитывает процесс спин-селективного тушения в Т-D-паре, который протекает, согласно правилу спинового отбора, только из дублетного состояния пары молекул.

Формальное решение уравнения для матрицы плотности (3) может быть записано в операторном виде [7-8]:

$$\hat{\rho}_{rot}(t) = \hat{U}_{rot}(t)\hat{\rho}_{rot}(0)\hat{U}_{rot}^*(t), \quad (4)$$

где, $\hat{U}_{rot}(t) = \exp(K_{rot}t)$ – оператор эволюции во вращающейся системе координат, $\hat{U}_{rot}^*(t)$ – оператор, комплексно сопряженный $\hat{U}_{rot}(t)$,

$$K_{rot} = -\frac{i}{\hbar}\left(\hat{H}_{rot} - i\frac{\hbar}{2}\Lambda\right),$$

– кинетический оператор или новый «гамильтониан» пары, Λ представляет собой реакционный оператор, и определяется через проектор $P_D = \sum_{M=\pm 1/2} |D_M\rangle\langle D_M|$ на дублетное состояние Т-D-пары и фиксированную скорость k_D на радиусе реакции r_D . Тогда $\Lambda = k_D \sum_{M=\pm 1/2} |1/2, M\rangle\langle 1/2, M|$.

Оператор эволюции $\hat{U}_{rot}(t)$ может быть представлен в виде матричной экспоненты. Разложение данного оператора можно произвести, используя теорему Сильвестра, например, как это было сделано в [10].

Спектры RYDMR (ODMR) определяются выражением [3]:

$$\gamma(B) = \frac{W(B,0) - W(B,B_1)}{W(B,0)} \quad (5)$$

Здесь

$$W(B,0) = \int_0^\infty \text{Tr}\{P_D, \hat{\rho}_{rot}(t|0)\} f(t) dt, \quad W(B,B_1) = \int_0^\infty \text{Tr}\{P_D, \hat{\rho}_{rot}(t|B_1)\} f(t) dt$$

– вероятности тушения, $f(t)$ – плотность вероятности или функция распределения первых встреч для Т- и D-частиц.

Функция $f(t)$ характеризует относительное движение спиновых центров в среде. Для различных, с точки зрения влияния на движение молекул (парамагнитных центров), сред зависимость распределения по времени первых встреч реагентов будет различной. Таким образом, каждая среда характеризуется своей функцией распределения. Это означает, что спектры RYDMR и ODMR, как и эффекты магнитного поля будут давать информацию о

структурных особенностях строения среды. Иначе говоря, и форма спектров RYDMR и выходные параметры магнитопольевых эффектов зависят от характера относительного движения спиновых центров в среде [3].

Нахождение вида функции распределения первых встреч $f(t)$ является важной задачей молекулярной динамики жидкого состояния. Традиционным способом нахождения данной функции является решение уравнения Фоккера-Планка. Однако не всегда удается получить аналитический вид распределения для нетривиальных сред, таких как наноструктурированные среды.

Другой метод решения данной задачи состоит в накоплении статистических данных времени достижения подвижной частицей неподвижного центра. Преимущество этого метода состоит в том, что в этом случае могут быть учтены повторные и последующие контакты без существенного изменения алгоритма вычисления. Для решения данной задачи мы использовали уравнение Ланжевена (6) для броуновской частицы в потенциале двумного вида (рис. 1):

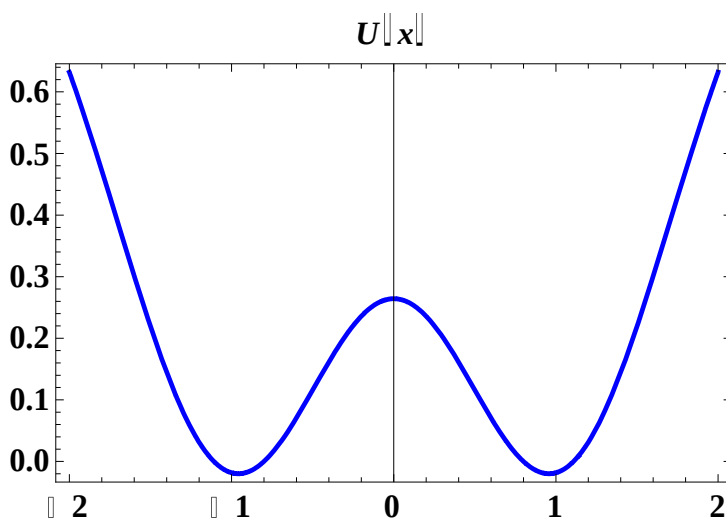


Рис. 1. Модельный двумный потенциал, локализирующий броуновскую частицу.

$$\ddot{x} = -\gamma\dot{x} + F_0 \cdot \xi(t) - \frac{dU(x)}{dx}, \quad (6)$$

где γ - удельный коэффициент трения, имеющий также смысл частоты столкновений броуновской частицы, $F_0 \xi(t)$ - случайная сила, равная произведению амплитуды F_0 на белый шум $\xi(t)$, $-\frac{dU(x)}{dx}$ - потенциальная сила.

На рис. 2 в качестве примера представлена типичная реализация случайного процесса в виде x -координаты броуновской частицы в двумном потенциале. На рис. 3 отражено распределение линейной плотности вероятности для броуновской частицы в двумном потенциале. Можно заметить, что это распределение качественно носит больцмановский характер.

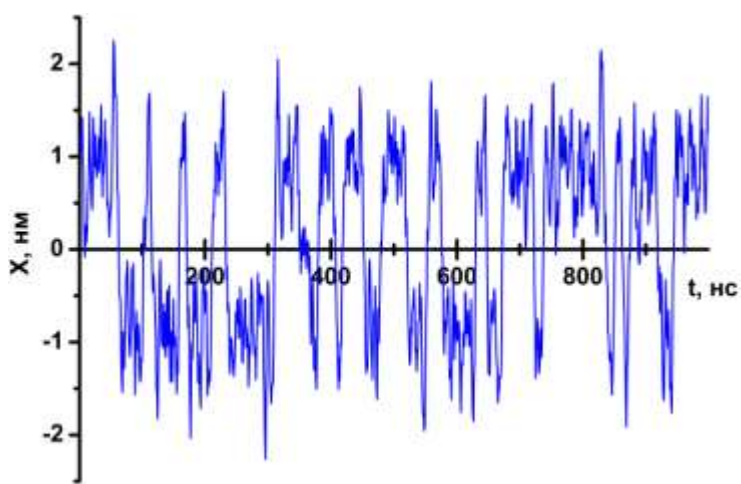


Рис. 2. Реализация одномерной траектории броуновской частицы в двуюмном потенциале.

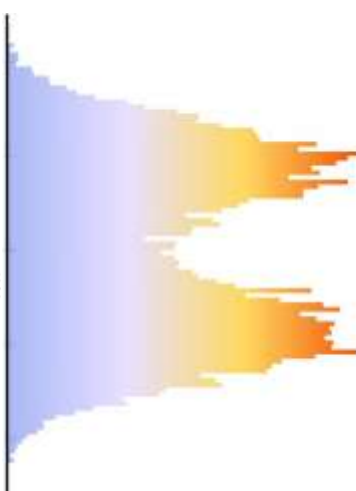


Рис. 3. Пространственная плотность распределения для броуновской частицы в двуюмном потенциале.

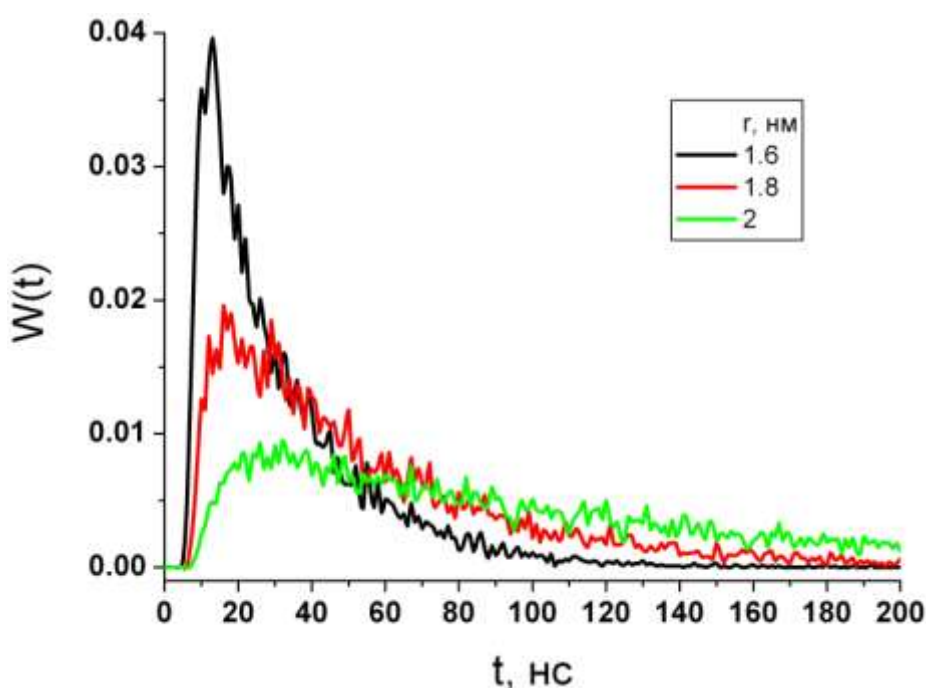


Рис. 4. Временные распределения первых встреч для броуновской частицы в двуюмном потенциале при различных значениях расстояния между точками минимумов ям.

На рис.4 представлены функции распределения первых встреч реагентов для различных значений расстояния между ямами при условии, что движение молекулы начинается не в реакционной яме (яме, где расположен неподвижный тушитель). Из рисунка видно, что при увеличении расстояния между ямами, максимум функции распределения сдвигается в сторону больших времен. Точка максимума является тем минимальным временем, которое требуется для достижения броуновской частицей противоположенной ямы. При увеличении расстояния между ямами от 1.6 нм до 2 нм, наиболее вероятное время достижения возрастает соответственно от 10 нс до 30 нс, а значение плотности вероятности уменьшается примерно в 4 раза.

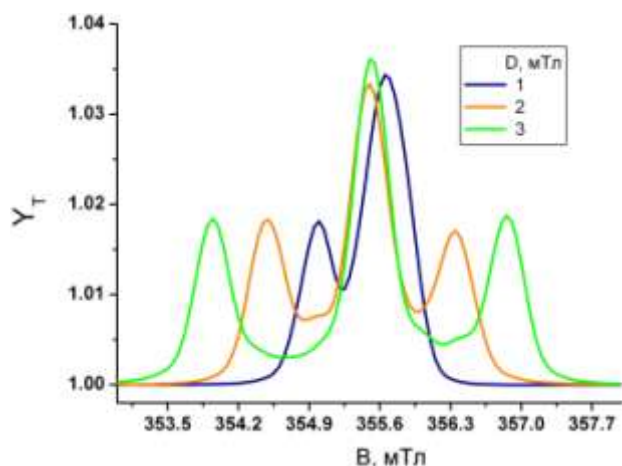


Рис. 5. Спектры ODMR триплет-дублетных пар молекул в наночайках с бистабильными состояниями при варьировании параметра тензора тонкой структуры.

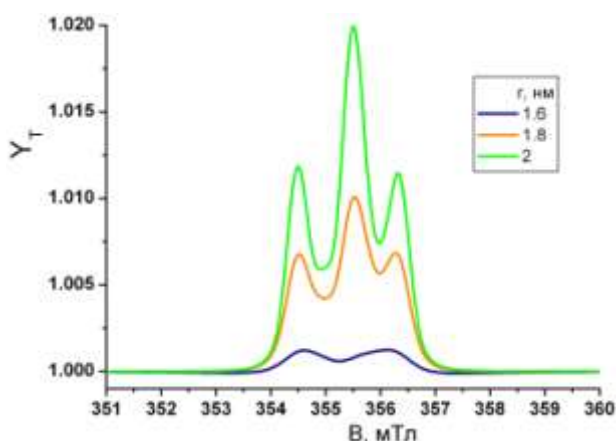


Рис. 6. Спектры ODMR триплет-дублетных пар молекул в наночайках с бистабильными состояниями при варьировании расстояния между ямами.

На рисунках 5 и 6 представлены результаты моделирования спектров ODMR триплет-дублетных пар молекул в наночайках с бистабильными состояниями, полученные на основе спин-гамильтониана (2) и решения (4), выраженные в форме (5): $Y_T \equiv \gamma(B)$. На рис. 5 отражены изменения в спектрах ODMR T-D-пар, вызванные вариациями параметра тонкого расщепления, связанного с внутритриплетным электронным спин-спиновым взаимодействием. С ростом величины расщепления наблюдаются сдвиги боковых спектральных полос в противоположные стороны («разбегание» линий).

На рис. 6 можно видеть, что с увеличением расстояния между потенциальными ямами происходит сужение линий ODMR спектров. Детали структуры спектра становятся более отчетливыми, а амплитудные значения сигналов возрастают. Данный эффект напрямую связан с изменением функции распределения первых встреч при изменении расстояния между потенциальными ямами. Если собственные средние времена жизни T и D центров достаточно велики (больше характерных времен для функции распределения), то распределения вероятности первых встреч подвижной спин-дублетной молекулы и триплетного центра будут определять времена жизни T-D-пары. Таким образом T-D-комплекс будет «жить» в различных средах разное время. Из рис. 4 можно видеть, что «время жизни» для конфигурации потенциального поля с расстоянием между ямами равным 1.6 нм меньше чем для конфигурации потенциального поля с расстоянием между ямами 2 нм. На наш взгляд, именно этим обстоятельством и объясняется сужение спектральных линий для случая, показанного на рис.6.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и правительства Оренбургской области (проект № 16-42-560671), а также благодаря гранту Оренбургской области для поддержки научных работ аспирантов (С.А.П.).

Список литературы

1. Kubarev, S.I The effect of high frequency magnetic fields on the recombination of radicals / S.I. Kubarev, E.A. Pschenichnov // Chem. Phys. Lett., 1974.- V. 2. - № 1. - P. 66 – 67.
2. Kubarev, S.I Behavior of correlated radical pairs in constant and oscillating magnetic fields / S.I. Kubarev, E.A. Pschenichno., A.S. Shustov // Theoretical and experimental chemistry, 1977.-V. 12.- № 4.-P. 329 – 335.
3. Kubarev, S.I. Resonance effect of a high-frequency magnetic field on the recombination probability of radical pairs in a liquid / S.I. Kubarev, S.V. Sheberstov and A.S. Shustov // Chem. Phys. Lett., 1980.- V. 73. - № 2. - P. 370-374.
4. Франкевич, Е.Л. Магнитный резонанс возбужденных комплексов с переносом заряда, регистрируемый по флуоресценции при комнатной температуре / Е.Л. Франкевич, А.И. Приступа // Письма в ЖЭТФ, 1976.-Т.24.- № 7.- С. 397 – 400.
5. Lesin, V.I. Reaction yield detected magnetic resonance spectra of intermediate pairs of triplet excitons evolution of spectra during degeneracy of energy levels / V.I. Lesin, V.P. Sakun, A.J. Pristupa, E.L. Frankevich // Phys. Status solidi (b), 1977.- V. 84.-P. 513 – 520.
6. Frankevich, E.L. Magnetic resonance of short-lived intermediate complexes in the reaction of quenching of triplet excitons by radicals / E.L. Frankevich, V.I. Lesin, A.I. Pristupa // Journal of Experimental and Theoretical Physics, 1978.- V. 75.- № 2.-P. 415 – 426.
7. Кучеренко, М.Г. Влияние внешнего магнитного поля на скорость взаимной аннигиляции триплетных электронных возбуждений в наноструктурах с бистабильными пространственными состояниями / М.Г. Кучеренко, С.А. Пеньков // Химическая физика и мезоскопия. 2014. -Том 16. - №4. – С. 574-587.
8. Кучеренко, М.Г. Спиновая динамика когерентных триплет-дублетных пар селективно реагирующих молекул во внешнем магнитном поле / М.Г. Кучеренко, С.А. Пеньков // Химическая физика и мезоскопия. - 2015.- Т. 17.- №3.- С. 437-448.
9. Johnson, R.C Effects of magnetic fields on the mutual annihilation of triplet excitons in anthracene crystals/ R.C .Johnson, R.E .Merrifield // Phys. Rev. B. 1970. -V.1. -N2. -P. 896-902.
10. Kucherenko, M.G. Positive magnetic field effect on mutual triplet triplet annihilation of mixed molecular pairs: Magnetosensitive geterofusion induced by difference of g-factors / M.G. Kucherenko, R.N. Dusembaev // Chem. Phys. Lett. 2010. –V. 487. P. 58-61.

