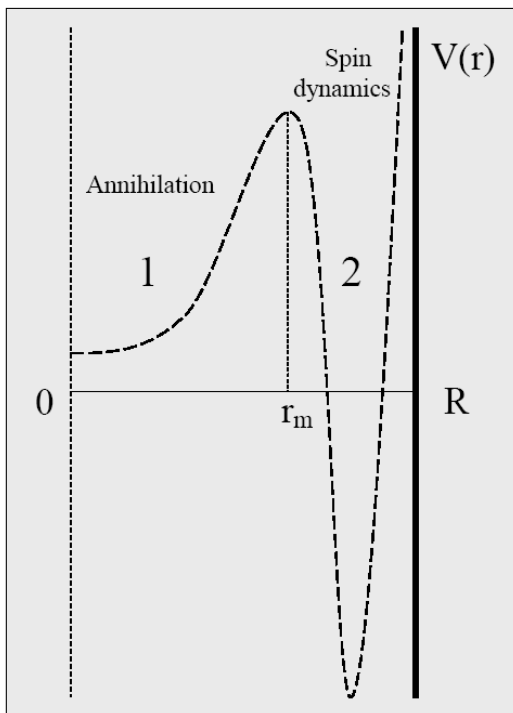


МАГНИТОПОЛЕВОЕ ИЗМЕНЕНИЕ СКОРОСТИ ТРИПЛЕТ-ТРИПЛЕТНОЙ АННИГИЛЯЦИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В НАНОСТРУКТУРАХ С БИСТАБИЛЬНЫМИ ПРОСТРАНСТВЕННЫМИ СОСТОЯНИЯМИ

Кучеренко М.Г.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Протекание спин-селективных реакций к числу которых относится и аннигиляция триплетных (Т) экситонов или локализованных на молекулах Т-электронных возбуждений, осуществляется по-разному, в зависимости от того, как происходит миграция реагентов в когерентной Т-Т-паре [1-5]. В наноструктурированных системах подвижность участвующих в реакции молекул существенно зависит от особенностей строения таких систем, а механизм пространственного перемещения частиц-реагентов отражает либо динамику конформационных перестроек структурных субъединиц (в случае «soft- systems») [2], либо особенности потенциального поля [3-4], сформированного системой, либо и то и другое вместе.



В данной работе рассматривается сферическая наноячейка-реактор радиуса R , внутри объема которой находится пара двух триплетных молекул разного сорта. Предполагается, что один Т-центр когерентной Т-Т-пары локализован в центре ячейки (полости), а другой способен перемещаться внутри объема, попадая то в одну, то в другую потенциальную яму радиально-зависящего поля $V(r)$. Спиновая эволюция пары возможна лишь при размещении молекул пары в разных ямах – когда межмолекулярное обменное взаимодействие «выключено». Наоборот, акт Т-Т-слияния возбуждений возможен лишь при нахождении молекул в одной –

центральной яме, при условии наличия ненулевого синглетного компонента в парном спиновом состоянии [1-2].

Спин-гамильтониан Т-Т-пары может быть записан в виде [1-5]

$$H = g^{(1)} \mu_B B S_Z^{(1)} + g^{(2)} \mu_B B S_Z^{(2)} - 2J_{exc}(r) \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_1 \mathbf{D}(\Omega_1) \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 \mathbf{D}(\Omega_2) \mathbf{S}_2 \quad (1)$$

Первые два слагаемых определяют зеемановское взаимодействие одиночных триплетов (с различными g-факторами) Т-Т-пары с внешним магнитным полем индукции B , третье – межтриплетное обменное взаимодействие с обменным интегралом $J_{exc}(r)$, зависящим от расстояния r между триплетными парами, а два последних – внутритриплетное спин-спиновое взаимодействие. Операторы $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2$ – векторные операторы электронных спинов молекул 1 и 2; $\mathbf{D}(\Omega_{1(2)})$ – тензор диполь-дипольного взаимодействия. На больших межмолекулярных расстояниях r обменный интеграл $J_{exc}(r) \rightarrow 0$ зануляется.

Оператор обменного взаимодействия диагонален в парном базисе $|JM\rangle$

$$H_{exc}|JM\rangle = J_{exc}(\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_1^2 - \mathbf{S}_2^2)|JM\rangle = J_{exc}[J(J+1) - 4]|JM\rangle. \quad (2)$$

Здесь $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ – векторный оператор суммарного электронного спина Т-Т-пары, J, M – суммарный спиновый момент и его z-проекция. Гамильтониан спин-спинового взаимодействия учитывает только магнитодипольное внутримолекулярное взаимодействие $H_{ss} = -\mathbf{S}_1\mathbf{D}_1\mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2\mathbf{D}_2\mathbf{S}_2$, межтриплетное взаимодействие этого типа полагается малым.

Спиновая динамика Т-Т-пары, случайные блуждания и аннигиляция в поле с двукратным потенциалом

Описание кинетики спин-селективной реакции аннигиляции триплетных электронных возбуждений в двукратном потенциальном поле $V(r)$ может быть произведено на основе оператора плотности $\rho(\mathbf{r}, t)$, удовлетворяющего следующему уравнению со спин-гамильтонианом Т-Т-пары (1) и транспортным оператором Фоккера-Планка (оператором диффузии с коэффициентом D_T в потенциальном поле $V(r)$)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\rho(\mathbf{r}, t) = & -\frac{i}{\hbar}[H, \rho(\mathbf{r}, t)] + D_T \operatorname{div}\left(\nabla + \frac{1}{k_B T} \frac{dV}{dr}\right)\rho(\mathbf{r}, t) - \\ & -\frac{1}{2}U(r)\{\rho(\mathbf{r}, t)P_s + P_s\rho(\mathbf{r}, t)\} \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь функция $U(r)$ – дистанционно-зависящая скорость аннигиляции; $P_s = |00\rangle\langle 00|$ проекционный оператор на синглетное состояние Т-Т-пары.

Однако описание квантовой эволюции на основе общего уравнения (3) сопряжено со значительными сложностями, поэтому данная проблема может быть достаточно успешно исследована на основе упрощенного подхода, основанного на описании дискретных переходов (прыжков) подвижного Т-возбуждения (например, молекулы сорта 2) между ямами и квантовой эволюции Т-Т-пары при нахождении мобильного реагента в одной из потенциальных ям 1 или 2 (см. рис.).

Дискретные состояния в описании спиновой динамики T-T-пар

В зависимости от того в какой пространственной конфигурации находится T-T-пара (в «плотном» или «рыхлом» состоянии) введем соответствующие операторы плотности $\rho_1(t)$ и $\rho_2(t)$. Таким образом, нижний индекс будет обозначать принадлежность подвижной T-молекулы к потенциальной яме 1 или 2. Скорости прыжков Γ_1 и Γ_2 между ямами будем полагать различными и постоянными. Тогда вместо операторного уравнения (3) можем записать следующую систему уравнений

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} \rho_1(t) = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho_1(t)] - \frac{1}{2} \{ \rho_1 \Lambda + \Lambda \rho_1 \} - K_{-1} \rho_1(t) - \Gamma_1 \rho_1(t) + \Gamma_2 \rho_2(t) \\ \frac{d}{dt} \rho_2(t) = -\frac{i}{\hbar} [H_0, \rho_2(t)] - K_{-2} \rho_2(t) + \Gamma_1 \rho_1(t) - \Gamma_2 \rho_2(t) \end{cases}, \quad (4)$$

где спин-гамильтониан H_0 «рыхлой» T-T-пары не содержит обменного взаимодействия

$$H_0 = g^{(1)} \mu_B B S_Z^{(1)} + g^{(2)} \mu_B B S_Z^{(2)} - \mathbf{S}_1 \mathbf{D}(\Omega_1) \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 \mathbf{D}(\Omega_2) \mathbf{S}_2. \quad (5)$$

Аннигиляционный оператор Λ в (4) определяется через проектор на синглетное состояние T-T-пары и фиксированную скорость $U(r_{ann}) = K_S$: $\Lambda = K_S |00\rangle\langle 00|$.

Раскрывая коммутатор и перегруппировав члены в уравнениях (4) получаем

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} \rho_1(t) = K \rho_1(t) + \rho_1(t) K^* - K_{-1} \rho_1(t) - \Gamma_1 \rho_1(t) + \Gamma_2 \rho_2(t) \\ \frac{d}{dt} \rho_2(t) = -\frac{i}{\hbar} H_0 \rho_2(t) + \frac{i}{\hbar} \rho_2(t) H_0 - K_{-2} \rho_2(t) + \Gamma_1 \rho_1(t) - \Gamma_2 \rho_2(t) \end{cases}, \quad (6)$$

где неэрмитов оператор K определен соотношениями

$$K = -\frac{i}{\hbar} \left(H - i \frac{\hbar}{2} \Lambda \right), \quad K^* = \frac{i}{\hbar} \left(H + i \frac{\hbar}{2} \Lambda \right). \quad (7)$$

Если переходы между ямами не имеют места, скорости прыжков Γ_1 и $\Gamma_2 \rightarrow 0$ и тогда уравнения системы (6) становятся независимыми, а их решения могут быть записаны в виде

$$\rho_1(t) = \exp(-K_{-1}t) \exp(Kt) \rho_1(0) \exp(K^*t), \quad (8)$$

$$\rho_2(t) = \exp(-K_{-2}t) \exp(-iH_0t / \hbar) \rho_2(0) \exp(iH_0t / \hbar). \quad (9)$$

Для построения решения уравнений (6) в общем случае ненулевых скоростей Γ_1 и Γ_2 введем новые операторы $\rho_I(t)$ и $\rho_{II}(t)$ соотношениями

$$\rho_1(t) = \exp[-\alpha_1 t] \exp(Kt) \rho_I(t) \exp(K^* t), \quad \alpha_1 = K_{-1} + \Gamma_1, \quad (10)$$

$$\rho_2(t) = \exp(-\alpha_2 t) \exp(-iH_0t / \hbar) \rho_{II}(t) \exp(iH_0t / \hbar), \quad \alpha_2 = K_{-2} + \Gamma_2. \quad (11)$$

Дифференцируя (10) по времени получаем

$$\frac{d}{dt} \rho_1(t) = -\alpha_1 \rho_1(t) + \mathcal{K} \rho_1(t) + \rho_1(t) \mathcal{K}^* + \exp(-\alpha_1 t) U(t) \left(\frac{d}{dt} \rho_I(t) \right) U^*(t),$$

где $U(t) = \exp(Kt)$, $U^*(t) = \exp(K^* t)$.

Подставляя это выражение в первое уравнение системы (6) получаем операторное равенство

$$U(t) \left(\frac{d}{dt} \rho_I(t) \right) U^*(t) = \Gamma_2 \rho_2(t) \exp(\alpha_1 t).$$

Домножая его слева и справа на соответствующие экспоненциальные операторы $\exp(-Kt)$ и $\exp(-K^* t)$, получаем уравнение для оператора $\rho_I(t)$

$$\frac{d}{dt} \rho_I(t) = \Gamma_2 \exp(\alpha_1 t) U(-t) \rho_2(t) U^*(-t). \quad (12)$$

Интегрируя (12) с учетом начального условия $\rho_1(0) = \rho_I(0)$ приходим к выражению

$$\rho_I(t) = \rho_I(0) + \Gamma_2 \int_0^t \exp(\alpha_1 t') U(-t') \rho_2(t') U^*(-t') dt'. \quad (13)$$

Возвращаясь к исходному оператору плотности $\rho_1(t)$ на основе (10) и из (13) получаем

$$\rho_1(t) = \exp(-\alpha_1 t) U(t) \left[\rho_1(0) + \Gamma_2 \left(\int_0^t \exp(-\alpha_1 t') U(-t') \rho_2(t') U^*(-t') dt' \right) \right] U^*(t). \quad (14)$$

Такие же преобразования позволяют получить аналогичное уравнение для оператора плотности $\rho_2(t)$

$$\rho_2(t) = \exp(-\alpha_2 t) U_0(t) \left[\rho_2(0) + \Gamma_1 \left(\int_0^t \exp(-\alpha_2 t') U_0^+(t') \rho_1(t') U_0(t') dt' \right) \right] U_0^+(t). \quad (15)$$

Введенные в (15) унитарные операторы $U_0(t) = \exp(-iH_0 t / \hbar)$ и $U_0^+(t) = \exp(iH_0 t / \hbar)$ связаны с гамильтонианом H_0 , определяющим эволюцию Т-Т-пары в «рыхлой» ее конфигурации (когерентные Т-возбуждения разнесены по разным ямам 1 и 2).

Подставляя (15) в (14) получаем точное интегральное уравнение для оператора плотности $\rho_1(t)$ ($\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_2$)

$$\begin{aligned} U(-t) \rho_1(t) U^*(-t) = \\ \exp(-\alpha_1 t) \left[\rho_1(0) + \Gamma_2 \left(\int_0^t \exp(\Delta\alpha t') U(-t') U_0(t') \rho_2(0) U_0^+(t') U^*(-t') dt' \right) + \right. \\ \left. \Gamma_1 \Gamma_2 \left(\int_0^t \exp(\Delta\alpha t') U(-t') U_0(t') \left(\int_0^{t'} \exp(\alpha_2 t'') U_0^+(t'') \rho_1(t'') U_0(t'') dt'' \right) U_0^+(t') U^*(-t') dt' \right) \right] \end{aligned} \quad (16)$$

Для построения приближений решений базового интегрального уравнения (16) можно организовать итерационную процедуру следуя по одному из двух путей:

- 1) Для интегрального члена в качестве оператора $\rho_1^{(0)}(t)$ нулевого приближения можно использовать первое слагаемое правой части (16)

$$\rho_1^{(0)}(t) = \exp(-\alpha_1 t) U(t) \rho_1(0) U^*(t). \quad (17)$$

- 2) В качестве оператора $\rho_1^{(0)}(t)$ нулевого приближения можно использовать сумму двух первых слагаемых правой части (16)

$$\begin{aligned} \rho_1^{(0)}(t) = \exp(-\alpha_1 t) \times \\ U(t) \left[\rho_1(0) + \Gamma_2 \left(\int_0^t \exp(\Delta\alpha t') U(-t') U_0(t') \rho_2(0) U_0^+(t') U^*(-t') dt' \right) \right] U^*(t). \quad (18) \end{aligned}$$

Представляется, что второй путь может обеспечить более быструю сходимость итерационного процесса, поэтому на первом итерационном шаге заменяем $\rho_1(t)$ под интегралом в правой части (16) двумя первыми членами правой части. Тогда решение первого приближения принимает вид

$$\begin{aligned}
& U(-t)\rho_1(t)U^*(-t) = \\
& \exp(-\alpha_1 t) \left[\rho_1(0) + \Gamma_2 \left(\int_0^t \exp(\Delta\alpha t') U(-t') U_0(t') \rho_2(0) U_0^+(t') U^*(-t') dt' \right) + \right. \\
& \left. \Gamma_1 \Gamma_2 \left(\int_0^t \exp(\Delta\alpha t') U(-t') U_0(t') \left(\int_0^{t'} \exp(\alpha_2 t'') U_0^+(t'') \rho_1^{(0)}(t'') U_0(t'') dt'' \right) U_0^+(t') U^*(-t') dt' \right) \right]
\end{aligned}$$

где функция $\rho_1^{(0)}(t)$ нулевого приближения определена формулой (18).

Каждое из слагаемых выражения (19) допускает простую интерпретацию:

- (i) Первый интегральный член правой части с множителем Γ_2 учитывает переход $1 \leftarrow 2$.
- (ii) Второй член с множителем $\Gamma_1 \Gamma_2$ учитывает уход из ямы 1 в результате череды переходов $1 \leftarrow 2 \leftarrow 1$.
- (iii) Наконец, скрытый третий член с множителем $\Gamma_1 (\Gamma_2)^2$ учитывает возврат в яму 1 в результате цепочки переходов $1 \leftarrow 2 \leftarrow 1 \leftarrow 2$.

Выражение для матричного элемента $\rho_{SS}(t) = \langle 00 | \rho_1(t) | 00 \rangle$, определяющего динамику населенности парного синглетного состояния в первой яме, можно записать, также, в виде

$$\langle 00 | \rho_1(t) | 00 \rangle = \exp(-\alpha_1 t) \sum_{JJ'} \langle 0 | \exp(Kt) | J \rangle \langle J | (\rho_1(0) + \dots) | J' \rangle \langle J' | \exp(K^* t) | 0 \rangle. \quad (20)$$

В другом типичном варианте начального условия $\rho_2(0) = 0$ из (19), в приближении однократных возвратов в яму 1, получаем решение в виде

$$\begin{aligned}
\rho_1(t) = & \rho_1^{(0)}(t) + \Gamma_1 \Gamma_2 \exp(-\alpha_1 t) \times \\
& U(t) \left(\int_0^t e^{\Delta\alpha t'} U(-t') U_0(t') \left(\int_0^{t'} e^{\alpha_2 t''} U_0^+(t'') \rho_1^{(0)}(t'') U_0(t'') dt'' \right) U_0^+(t') U^*(-t') dt' \right) U^*(t), \quad (21)
\end{aligned}$$

где $\rho_1^{(0)}(t)$ определено формулой (17).

Второе слагаемое в (21) учитывает квантовую эволюцию системы в период ее нахождения в яме 2 с выключенным обменным взаимодействием и заблокированным каналом аннигиляционного распада Т-Т-пары. При отсутствии возврата из 2 в 1 второе слагаемое в (21) исчезает и динамика системы определяется ранее исследованным в [4-5] решением $\rho_1^{(0)}(t)$, определяемым (17).

Проведем, далее, анализ совместной пространственно-спиновой динамики системы в приближение сильного магнитного поля, когда три спиновых состояния $|J0\rangle$ в рыхлой паре квазивырождены, а состояния с ненулевой проекцией спина выведены из резонанса в результате зеемановского взаимодействия. Внешнее магнитное поле эффективно влияет на спиновую динамику лишь «рыхлой» пары, поскольку в «тесной» паре обменное взаимодействие велико. Будем учитывать различия g-факторов различных триплетов, а также внутримолекулярное спин-спиновое взаимодействие то есть все виды магнитных взаимодействий определяющих тонкую структуру энергетического спектра. На больших межмолекулярных расстояниях, когда обменное взаимодействие мало, энергии состояний $|00\rangle, |10\rangle$ и $|20\rangle$ совпадают, то есть уровень трехкратно вырожден. В качестве начальных условий для операторов плотности принимаем ($|J0\rangle = |J\rangle$)

$$\rho_1(0) = \frac{1}{9} [|1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2|], \quad \rho_2(0) = \frac{1}{9} [|0\rangle\langle 0| + |1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2|]. \quad (22)$$

Заметим, что в квадратных скобках правой части второго выражения (22) записан единичный оператор, что означает некоррелированность спиновых состояний пары, если в начальный момент времени молекулы находились в разных ямах 1 и 2. Матричного элемент $\rho_{SS}(t) = \langle 00 | \rho_1(t) | 00 \rangle$, определяющий динамику населенности парного синглетного состояния, можно вычислить на основе (19)-(20) и теоремы Сильвестра для матричных экспонент [5].

Матричные элементы оператора K , заданного формулами (7) в базисе $|J0\rangle = |J\rangle$ принимают вид

$$\langle J | K | J' \rangle = \begin{pmatrix} i4\omega_{exc} - K_S / 2 & -i\sqrt{\frac{2}{3}}\Delta\omega & -i\frac{\sqrt{2}}{3\hbar} [D^{(1)} + D^{(2)}] \\ -i\sqrt{\frac{2}{3}}\Delta\omega & i2\omega_{exc} - \frac{i}{3\hbar} [D^{(1)} + D^{(2)}] & \frac{i}{\sqrt{3}}\Delta\omega \\ -i\frac{\sqrt{2}}{3\hbar} [D^{(1)} + D^{(2)}] & \frac{i}{\sqrt{3}}\Delta\omega & -i2\omega_{exc} + \frac{i}{3\hbar} [D^{(1)} + D^{(2)}] \end{pmatrix} \quad (23)$$

Здесь $\Delta\omega = \Delta g \mu_B B / \hbar$ - разница частот ларморовской прецессии; K_S - константа скорости элементарного акта Т-Т-слияния, проходящего через состояние $|00\rangle$; обменная частота $\omega_{exc} = J_{exc} / \hbar$; константы $D^{(1)}$ и $D^{(2)}$ описывают тонкую структуру энергетического спектра отдельной триплетной молекулы. Из матрицы $\langle J | K | J' \rangle$ (23) видно следующее: смесь спиновых состояний $|00\rangle$ и $|10\rangle$ является следствием различия g-факторов возбуждений и, кроме того, связь между спиновыми состояниями $|00\rangle$ и $|20\rangle$ появляется как результат внутримолекулярного спин-спинового

взаимодействия. Конфигурационные углы Ω_1 и Ω_2 выбраны в (1) и (5) для простейшего случая идентичной ориентации главных осей тензора тонкой структуры. Переход к матричным элементам гамильтониана H_0 осуществляется на основе (23) с помощью преобразования $H_0 = i\hbar K$, кроме того, положив $K_s = 0$, $J_{exc} = 0$.

Расчет величины γ магнитного эффекта Т-Т-аннигиляции может быть произведен на основе следующего выражения

$$\gamma \sim \int_0^{\infty} [\rho_{ss}(t|B) - \rho_{ss}(t|0)] dt,$$

поскольку кинематика встреч-расхождений партнеров по аннигиляции уже учтена в ходе построения решений для оператора плотности $\rho_1(t)$.

В случае высокого барьера $\Delta E_i \gg k_B T$ и режима сильного трения частоты переходов Γ_1 и Γ_2 между ямами определяются формулой Крамерса

$$\Gamma_i = \frac{\omega_i \omega_b m D_i}{2\pi k_B T} \exp\left[-\frac{\Delta E_i}{k_B T}\right], \quad i = 1, 2$$

где m – масса молекулы; D_i – коэффициент ее диффузии в i -й яме; ΔE_i – высота потенциального барьера относительно дна i -й ямы; ω_i – частота гармонических колебаний молекулы в i -й яме; ω_b – частота гармонических колебаний молекулы «на дне перевернутого барьера».

Список литературы

1. **Кучеренко М.Г., Дюсембаев Р.Н., Измоденова С.В.** Влияние магнитного поля на аннигиляцию триплетных электронных возбуждений, мигрирующих в сферических нанопорах. Объемные и поверхностные блуждания // Вестник ОГУ. 2009. -№9. С. 125-131.
2. **Kucherenko M.G., Dusembaev R.N.** Spin dynamics and kinematics peculiarities of triplet excitations annihilation in solid adsorbent nanopores and soft nanostructures // Proc. IV Russian-Japanese Seminar “Molecular and Biophysical Magnetoscience”. Orenburg: OSU. 2009. P. 89-91.
3. **Кучеренко М.Г., Дюсембаев Р.Н.** Зависимость скорости спин-селективной аннигиляции электронных возбуждений от внешнего магнитного поля в наноструктурированных системах // Химическая физика и мезоскопия. 2010. Том 12. -№1. –С. 112-119.
4. **Кучеренко М.Г., Дюсембаев Р.Н.** Магнитные эффекты в наноструктурированных молекулярных системах // Сборник материалов международной научной конференции: «Наука и образование: фундаментальные основы, технологии, инновации». Часть 5. Оренбург: ОГУ. 2010. – 369 с. – С. 303-307.

5. **Kucherenko M.G., Dusembaev R.N.** *Positive magnetic field effect on mutual triplet triplet annihilation of mixed molecular pairs: Magnetosensitive heterofusion induced by difference of g-factors // Chem. Phys. Lett. 2010. –V. 487. P. 58-61.*