

RYDMR СПЕКТРЫ КОГЕРЕНТНЫХ ПАР ТРИПЛЕТНЫХ МОЛЕКУЛ, УЧАСТВУЮЩИХ В АННИГИЛЯЦИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ

Кучеренко М.Г., Налбандян В.М.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Когерентное состояние пары двух триплет-возбужденных (Т) молекул, возникающее в результате спин-селективного акта взаимной аннигиляции, испытывает динамические изменения за счет внутримолекулярных магнитных взаимодействий, а также при воздействии на Т-Т-пары внешними постоянными и переменными магнитными полями. Отклик системы на переменное поле, зависит от частоты ω каждой из гармонических составляющих этого поля. При некоторых – резонансных – значениях ω , константа $K_{ann}(\omega_{res})$ скорости Т-Т- аннигиляции (ТТА) возбуждений испытывает достаточно заметные изменения, что позволяет регистрировать магнитный резонанс в системе по выходу реакции, в данном случае – ТТА. Данное явление, известное в литературе как метод RYDMR (Reaction Yield Detected Magnetic Resonance) [1-2], было подробно исследовано, теоретически и экспериментально, как в случаях радикальных реакций [1], так и в случае ТТА [3-4]. Например, в [3-4], изучалось влияние спиновой релаксации Т-экситонов в молекулярных кристаллах на форму линии RYDMR их аннигиляции. Было показано, что уширение линии RYDMR в монокристаллах обусловлено собственной спин-решеточной релаксацией (СРР) триплетных возбуждений. С помощью RYDMR оказывается возможным получить информацию о спиновой и пространственной динамике когерентной Т-Т-пары, испытывающей случайную модуляцию радиуса в ходе относительного перемещения возбуждений. В молекулярных кристаллах со сложной решеткой быстрая СРР обусловлена перескоками экситона между неэквивалентными молекулами в элементарных ячейках. Тогда этот процесс, как и в случае маловязких жидкостей [5], будет определяющим в изменении спинового состояния Т-Т-пары. Однако в случае систем с замороженной СРР (пористые стекла с внедренными молекулами органических люминофоров, допированные полимерные пленки и макромолекулярные растворы), основным источником изменений выступает регулярный – динамический – временной режим спиновой подсистемы, и на смену СРР приходит динамическая эволюция спина Т-Т-пар.

В данной работе мы анализируем формирование спектра RYDMR при динамическом режиме эволюции спиновой системы когерентных Т-Т-пар на основе простой теоретической модели, предложенной в [5] для анализа магнитных эффектов в жидких растворах в постоянном поле. Ранее эта модель в динамической ее модификации использовалась нами в работах [6-7] при исследовании эффектов постоянного магнитного поля ТТА в жестких структурированных растворах. Для изучения сигналов RYDMR в таких системах мы подвергаем здесь эту модель дальнейшей трансформации с тем,

чтобы не привнося существенных усложнений в процедуру описания спиновой динамики Т-Т-пар в переменном поле, т.е. оставляя модель простой и удобной для анализа, добавить в теорию необходимые элементы, отвечающие за возникновение RYDMR-сигнала.

Девять высокополевых спиновых состояний $|JM\rangle$ Т-Т-пары образуются из одиночных триплетных состояний отдельных молекул 1 и 2: $|m_1m_2\rangle$

$$|00\rangle = |S\rangle = 3^{-1/2} (|00\rangle - |1-1\rangle - |-11\rangle) \quad (1)$$

$$|10\rangle = |T_0\rangle = 2^{-1/2} (|1-1\rangle - |-11\rangle) \quad (2)$$

$$|20\rangle = |Q_0\rangle = 6^{-1/2} (2|00\rangle + |1-1\rangle + |-11\rangle) \quad (3)$$

$$|1\pm 1\rangle = |T_{\pm 1}\rangle = 2^{-1/2} (|\pm 10\rangle - |0\pm 1\rangle) \quad (4)$$

$$|2\pm 1\rangle = |Q_{\pm 1}\rangle = 2^{-1/2} (|\pm 10\rangle + |0\pm 1\rangle) \quad (5)$$

$$|2\pm 2\rangle = |Q_{\pm 2}\rangle = |\pm 1\pm 1\rangle \quad (6)$$

Если имеет место быстрое вращение Т-молекул в маловязком растворе, энергия внутритриплетного спин-спинового взаимодействия $\langle H_{SS}^{(1)} \rangle$ усредняется до нуля. Тогда на больших межмолекулярных расстояниях, когда обменное взаимодействие мало, энергии состояний (1)-(3), то есть $|00\rangle, |10\rangle$ и $|20\rangle$ совпадают, то есть уровень трехкратно вырожден.

Гамильтониан $H = H_0 + W(t)$ ТТ-пары в постоянном и СВЧ-поле имеет вид

$$H = g^{(1)}\mu_B B S_Z^{(1)} + g^{(2)}\mu_B B S_Z^{(2)} - 2J_{exc}(r)\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_1\mathbf{D}(\Omega_1)\mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2\mathbf{D}(\Omega_2)\mathbf{S}_2 + V(t), \quad (7)$$

$$H_0 = g^{(1)}\mu_B B S_Z^{(1)} + g^{(2)}\mu_B B S_Z^{(2)} - 2J_{exc}(r)\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2, \quad (7a)$$

$$W(t) = H_{SS} + V(t) = H_{SS}^{(1)} + H_{SS}^{(2)} + V(t). \quad (7б)$$

$$H_{SS} = H_{SS}^{(1)} + H_{SS}^{(2)} = -\mathbf{S}_1\mathbf{D}(\Omega_1)\mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2\mathbf{D}(\Omega_2)\mathbf{S}_2, \quad (7в)$$

$$V(t) = \hbar\omega_1 \{S_+ \exp(-i\omega t) + S_- \exp(i\omega t)\} \quad (7г)$$

Первые два слагаемых в (7) и (7а) определяют зеемановское взаимодействие одиночных триплетов (с одинаковыми или различными g-факторами), третье – межтриплетное обменное взаимодействие с обменным интегралом $J_{exc}(r)$, зависящим от расстояния r между триплетами пары. Два слагаемых в (7в) – внутримолекулярные спин-спиновые взаимодействия. Оператор $V(t)$ в (7г) представляет собой взаимодействие магнитной составляющей

монохроматического радиочастотного поля с частотой ω с магнитным моментом Т-Т-пары.

Оператор обменного взаимодействия $H_{exc} = 2J_{exc}(r)\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2$ диагонален в парном базисе $|JM\rangle$

$$H_{exc}|JM\rangle = J_{exc}(\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_1^2 - \mathbf{S}_2^2)|JM\rangle = J_{exc}[J(J+1) - 4]|JM\rangle \quad (8)$$

Тогда из (8) получаем

$$H_{exc}|00\rangle = -4J_{exc}|00\rangle, \quad H_{exc}|1M\rangle = -2J_{exc}|1M\rangle, \quad H_{exc}|2M\rangle = 2J_{exc}|2M\rangle. \quad (9)$$

Матричные элементы оператора $V(t)$ в парном базисе $|JM\rangle$ определяются на основе соотношений

$$\begin{aligned} \langle J'M'|S_+|JM-1\rangle &= \sqrt{(J+M)(J-M+1)/2} \delta_{JJ'}\delta_{MM'}, \\ \langle J'M'-1|S_-|JM\rangle &= \sqrt{(J+M)(J-M+1)/2} \delta_{JJ'}\delta_{MM'}. \end{aligned} \quad (10)$$

Тогда матричные элементы оператора взаимодействия с переменным магнитным полем можем записать в виде

$$\begin{aligned} \langle JM|V(t)|JM'\rangle &= \hbar\omega_1 \times \\ &\times \left\{ \exp(-i\omega t) \langle JM|S_+|JM'\rangle \delta_{M-1,M'} + \exp(i\omega t) \langle JM|S_-|JM'\rangle \delta_{M,M'-1} \right\} = \\ &= \hbar\omega_1 \sqrt{(J+M)(J-M+1)/2} \left\{ \exp(-i\omega t) \delta_{M-1,M'} + \exp(i\omega t) \delta_{M,M'-1} \right\} \end{aligned} \quad (11)$$

Если аннигиляция возбуждений не представляет собой высокоэффективный канал распада на временах порядка спиновой эволюции системы, уравнение для спинового оператора $\rho(t)$ плотности Т-Т-пары сводится к интегро-дифференциальному динамическому уравнению Неймана-Лиувилля. Тогда в представлении взаимодействия операторы принимают вид

$$\sigma(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}H_0t\right)\rho(t)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}H_0t\right). \quad (12)$$

$$W_I(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}H_0t\right)W(t)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}H_0t\right), \quad W(t) = H_{SS} + V(t). \quad (13)$$

$$\dot{\sigma}(t) = -\frac{i}{\hbar}[W_I(t), \sigma(0)] - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t [W_I(t)[W_I(\tau), \sigma(\tau)]] d\tau. \quad (14)$$

Произведем анализ проблемы на основе теории возмущений по слабым по сравнению с зеемановским взаимодействиям H_{SS} и $V(t)$. В грубом приближении, оправданном для описания магнитного эффекта ТТА в постоянном магнитном поле [6-7], в правой части (14) в подинтегральном выражении производится замена $\sigma(\tau) \rightarrow \sigma(0)$. Это дает возможность построения простой в обращении и наглядной математической модели спиновой динамики Т-Т-пар в постоянном магнитном поле. Однако, при исследовании эффектов радиочастотного воздействия (7г) на спиновую систему такая замена приводит к слишком сильному упрощению модели, в которой не остается места СВЧ-индуцированным эффектам в ТТА. По этой причине, мы будем осуществлять более деликатное упрощение выражений для синглетного матричного элемента оператора плотности, с тем, чтобы интересующие нас эффекты радиочастотного инициирования (подавления) скорости ТТА оставались охваченными в рамках реализуемого простого подхода в описании.

Используя базис (1)-(6) высокополевых спиновых состояний Т-Т-пары $|JM\rangle$ и уравнение Неймана-Лиувилля (14) для скорости $\dot{\rho}_s(t)$ изменения населенности $p_s(t) = \langle 00 | \rho(t) | 00 \rangle$ синглетного состояния $|00\rangle$ Т-Т-пары можем записать

$$\begin{aligned} \dot{p}_s(t) &= \langle 00 | \dot{\rho}(t) | 00 \rangle = \\ &= -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t d\tau 2 \operatorname{Re} \left\{ \sum_{J, J', M, M'} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} (E_{JM} - E_{00}) (t - \tau) \right\} \langle 00 | W(t) | JM \rangle \times \right. \\ &\quad \left. \times (\langle JM | W(\tau) | JM' \rangle \langle JM' | \rho(\tau) | 00 \rangle - \langle JM | \rho(\tau) | JM' \rangle \langle JM' | W(\tau) | 00 \rangle) \right\} \end{aligned} \quad (15)$$

С учетом соотношений (10)-(11) матричные элементы $\langle 00 | V(t) | JM \rangle = 0$, и тогда в (15) может быть произведена замена $\langle 00 | W(t) | JM \rangle = \langle 00 | H_{SS} | JM \rangle$. Триплетные состояния $|1M\rangle$ не смешиваются с синглетным $|00\rangle$ и квинтиплетными $|2M\rangle$ в результате взаимодействия $W(t)$, поэтому из суммы правой части (15) можно исключить все слагаемые, связанные с состояниями $|1M\rangle$. Кроме того, $\langle 00 | H_{SS} | 00 \rangle = 0$, в силу чего индексы суммирования J и J' в (15) принимают одно значение $J = J' = 2$.

Используем теперь то обстоятельство, что спин-спиновое взаимодействие носит характер возмущения и матричные элементы $\langle JM' | H_{SS} | JM \rangle$ малы. Тогда матрица плотности $\langle JM' | \rho(\tau) | JM \rangle$ может быть приближенно заменена на $\langle JM' | \rho(\tau) | JM \rangle \rightarrow \langle JM | \rho(0) | JM \rangle$ – диагональную начальную матрицу. Эта процедура эквивалентна пренебрежению заселением в результате спин-спинового взаимодействия недиагональных элементов $\langle JM' | \rho(\tau) | JM \rangle$ в первом приближении. Заметим, что аналогичная замена

матрицы плотности $\langle J'M'|\rho(\tau)|JM\rangle \rightarrow \langle JM|\rho(0)|JM\rangle$ при матричных элементах $\langle J'M'|V(\tau)|JM\rangle$ недопустима, поскольку приводит к исчезновению эффекта СВЧ-поля в Т-Т-аннигиляции. Таким образом, с учетом того, что

$$\langle J'M'|\rho(0)|2M\rangle = \frac{1}{9}\delta_{2J'}\delta_{MM'},$$

из (15) получаем

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_s(t) = \langle 00|\dot{\rho}(t)|00\rangle = \frac{2}{\hbar^2} \operatorname{Re} \int_0^t d\tau \left\{ \sum_{M=0,\pm 1,\pm 2} \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}(E_{2M} - E_{00})(t - \tau)\right\} \times \right. \\ \left. \times \left(\frac{1}{9} |\langle 00|H_{SS}|2M\rangle|^2 - \langle 00|H_{SS}|2M\rangle \langle 2M|V(\tau)|2M \pm 1\rangle \langle 2M \pm 1|\rho(\tau)|00\rangle \right) \right\} \end{aligned} \quad (16)$$

Последнее слагаемое в правой части (16) отвечает за эффекты СВЧ-поля в ТТА. Оно может увеличивать или уменьшать скорость заселения парного синглета – в зависимости от знака, определяемого произведением трех матричных элементов. Таким образом, задача об индуцированном заселении аннигиляционного состояния $|00\rangle$ в результате действия на систему переменного внешнего поля $V(t)$ сведена к определению времязависящих недиагональных элементов матрицы плотности $\langle 2M|\rho(t)|00\rangle$. Для их определения в первом приближении теории возмущений по $W(t)$ будем исходить из базового операторного уравнения (14), учитывая теперь, что первое слагаемое правой части (14) не обращается в нуль при расчете динамики недиагональных элементов матрицы плотности

$$\langle 2M|\rho(t)|00\rangle = \frac{1}{9} \frac{\langle 2M|H_{SS}|00\rangle}{(E_{2M} - E_{00})} \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_{2M} - E_{00})t\right] \right\}. \quad (17)$$

В результате тех же упрощений, которые были использованы при выводе выражения (16), можно получить, также, следующее выражение для скорости изменения недиагональных элементов матрицы плотности с учетом членов только второго порядка по взаимодействию

$$\begin{aligned}
\langle 2M' | \rho(t) | 00 \rangle &= \frac{1}{\hbar^2} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (E_{2M'} - E_{00}) t \right] \times \\
&\times 2 \operatorname{Re} \int_0^t dt' \int_0^{t'} d\tau \left\{ \sum_{M=0, \pm 1, \pm 2} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} (E_{2M} - E_{00}) (t' - \tau) \right\} \times \right. \\
&\left. \times \frac{1}{9} \left[\langle 2M' | H_{SS} | 2M \rangle + \langle 2M' | V(t') | 2M' \pm 1 \rangle \right] \langle 2M | H_{SS} | 00 \rangle \right\} \quad (18)
\end{aligned}$$

Таким образом, выражение (17) определяет вклад членов первого порядка по спин-спиновому взаимодействию. Правая часть формулы (18) – интегральные слагаемые – отвечают вкладу членов второго порядка, причем в отличие от (17) во втором порядке в формировании (18) участвуют и члены взаимодействия с внешним переменным полем.

Учитывая (11) и ограничиваясь учетом членов первого порядка (17) из (16) получаем

$$\begin{aligned}
\dot{p}_S(t) &= \frac{2}{\hbar^2} \operatorname{Re} \int_0^t d\tau \left\{ \sum_{M=0, \pm 1, \pm 2} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} (E_{2M} - E_{00}) (t - \tau) \right\} \left(\frac{1}{9} |\langle 00 | H_{SS} | 2M \rangle|^2 - \right. \right. \\
&- \langle 00 | H_{SS} | 2M \rangle \hbar \omega_1 \sqrt{(2+M)(3-M)/2} \left\{ \exp(-i\omega\tau) \delta_{M-1, M'} + \exp(i\omega\tau) \delta_{M, M'-1} \right\} \times \\
&\left. \left. \times \frac{1}{9} \frac{\langle 2M \pm 1 | H_{SS} | 00 \rangle}{(E_{2M \pm 1} - E_{00})} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (E_{2M \pm 1} - E_{00}) \tau \right] \right\} \right) \right\} \quad (19)
\end{aligned}$$

Расчеты матричных элементов $\langle 2M | H_{SS} | 00 \rangle$ показали, что отличными от нуля являются только те из них, для которых $M = \pm 2$ или $M = 0$. То есть связь синглетного состояния $|00\rangle$ Т-Т-пары возможна посредством взаимодействия H_{SS} только с Q-состояниями с четными значениями M . Отсюда следует вывод о том, что вклад в (19) переменного магнитного поля отсутствует в случае представления (17) недиагональных элементов матрицы плотности в первом порядке по взаимодействию. Действительно, совместить требование четности квантовых чисел M и $M \pm 1$ в произведении двух матричных элементов $\langle 00 | H_{SS} | 2M \rangle \langle 2M \pm 1 | H_{SS} | 00 \rangle$, фигурирующих в (19) невозможно.

Для учета ненулевого вклада в динамику населенности $p_S(t)$ переменного магнитного поля необходимо осуществлять описание динамики недиагональных элементов матрицы плотности во втором порядке по взаимодействию. Тогда вместо (19) для скорости заселения синглетного состояния $|00\rangle$ получаем

$$\begin{aligned}
\dot{p}_S(t) = & \frac{2}{\hbar^2} \text{Re} \int_0^t d\tau \left\{ \sum_{M, M'} \exp[-i\omega_{2M,00}(t-\tau)] \left(\frac{1}{9} |\langle 00 | H_{SS} | 2M \rangle|^2 - \right. \right. \\
& - \langle 00 | H_{SS} | 2M \rangle \langle 2M | V(\tau) | 2M' \rangle \frac{2}{\hbar^2} \exp(-i\omega_{2M',00}\tau) \text{Re} \int_0^\tau dt' \int_0^{t'} dt'' \\
& \frac{1}{9} \sum_{M''} \exp[-i\omega_{2M'',00}(t'-t'')] [\langle 2M' | H_{SS} | 2M'' \rangle + \langle 2M' | V(t') | 2M'' \rangle] \times \\
& \left. \left. \times \langle 2M'' | H_{SS} | 00 \rangle \right\} \right\} \quad (20)
\end{aligned}$$

Матричный элемент $\langle 2M' | H_{SS} | 2M'' \rangle$ в правой части (20) не дает вклада в результирующую скорость $\dot{p}_S(t)$ заселения, поскольку в силу отмеченных ранее причин квантовое число M' может принимать только нечетные значения, а квантовое число M'' – только четные, также как и M . В результате в принятых приближениях второго порядка по взаимодействиям тонкой структуры и переменного поля получаем, что за эффект RYDMR отвечают следующие сомножители-матричные элементы

$$\sum_{M, M', M''} \langle 00 | H_{SS} | 2M \rangle \langle 2M | V(\tau) | 2M' \rangle \langle 2M' | V(t') | 2M'' \rangle \langle 2M'' | H_{SS} | 00 \rangle.$$

Таким образом, в результате проведенных построений обнаруживается некоторая привлекательная физика рассматриваемых явлений.

1. После первого сближения Т-молекул до расстояний на которых возможна аннигиляция возбуждений парное синглетное состояние $|00\rangle$ опустошается.

2. В дальнейшем триплетные состояния $|1M\rangle$ Т-Т-пары никаким образом не участвуют в процессе, за исключением разве только тех случаев, когда возможны переходы из них в другие состояния за счет процессов внешней релаксации.

3. После первого контакта состояния $|2\pm 1\rangle$ Т-Т-пары заселены с весами 1/9, но они не смешиваются с синглетом $|00\rangle$ за счет спин-спинового взаимодействия ни напрямую, ни через Q-состояния с четной проекцией спина $|2\pm 2\rangle$ и $|20\rangle$. Такое смешивание осуществляется только за счет СВЧ-поля, индуцирующего переходы $|2\pm 1\rangle \rightarrow |2\pm 2\rangle$ и $|2\pm 1\rangle \rightarrow |20\rangle$, которые впоследствии пополняют парный синглет за счет спин-спиновой связи.

Для скорости (20) заселения синглетного состояния $|00\rangle$ получаем

$$\begin{aligned}
\dot{p}_s(t) = & \frac{2}{\hbar^2} \operatorname{Re} \int_0^t d\tau \left\{ \sum_{M,M'} \exp[-i\omega_{2M,00}(t-\tau)] \left(\frac{1}{9} |\langle 00 | H_{SS} | 2M \rangle|^2 - \right. \right. \\
& - \langle 00 | H_{SS} | 2M \rangle \langle 2M | V(\tau) | 2M' \rangle \frac{2}{\hbar^2} \exp(-i\omega_{2M',00}\tau) \frac{1}{9} \hbar \omega_1 \sqrt{(2+M')(3-M')/2} \times \\
& \sum_{M''} \langle 2M'' | H_{SS} | 00 \rangle \operatorname{Re} \int_0^\tau \left[\frac{\{\exp(-i\omega t') - \exp[-i(\omega_{2M'',00} + \omega)t']\}}{i\omega_{2M'',00}} \delta_{M'-1,M''} + \right. \\
& \left. \left. + \frac{\{\exp(i\omega t') - \exp[-i(\omega_{2M'',00} - \omega)t']\}}{i\omega_{2M'',00}} \delta_{M',M''-1} \right] dt' \right\} \quad (21)
\end{aligned}$$

Список литературы

1. **Кубарев С.И., Шеберстов С.В., Шустов А.С.** // *Химическая физика*. 1982. №6. –С. 784.
2. **Frankevich E.L., Pristupa A.I., Lesin V.I.** // *Chem. Phys. Letters*. 1977. –V. 47. – P. 304.
3. **Сакун В.П., Шушин А.И.** Форма линии RYDMR в молекулярных кристаллах в модели прыжковой миграции экситонов // *Химическая физика*. 1983. №9. –С. 1155-1164.
4. **Сакун В.П., Шушин А.И.** Влияние спиновой релаксации триплетов на форму линии RYDMR их аннигиляции // *Химическая физика*. 1985. №. –С. 348-355.
5. **Atkins P.W., Evans G. T.** *Magnetic field effects on chemiluminescent fluid solutions. - Molecular Physics. – 1975. - Vol. 29. -№ 3. P. 921-935.*
6. **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.*
7. **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.*