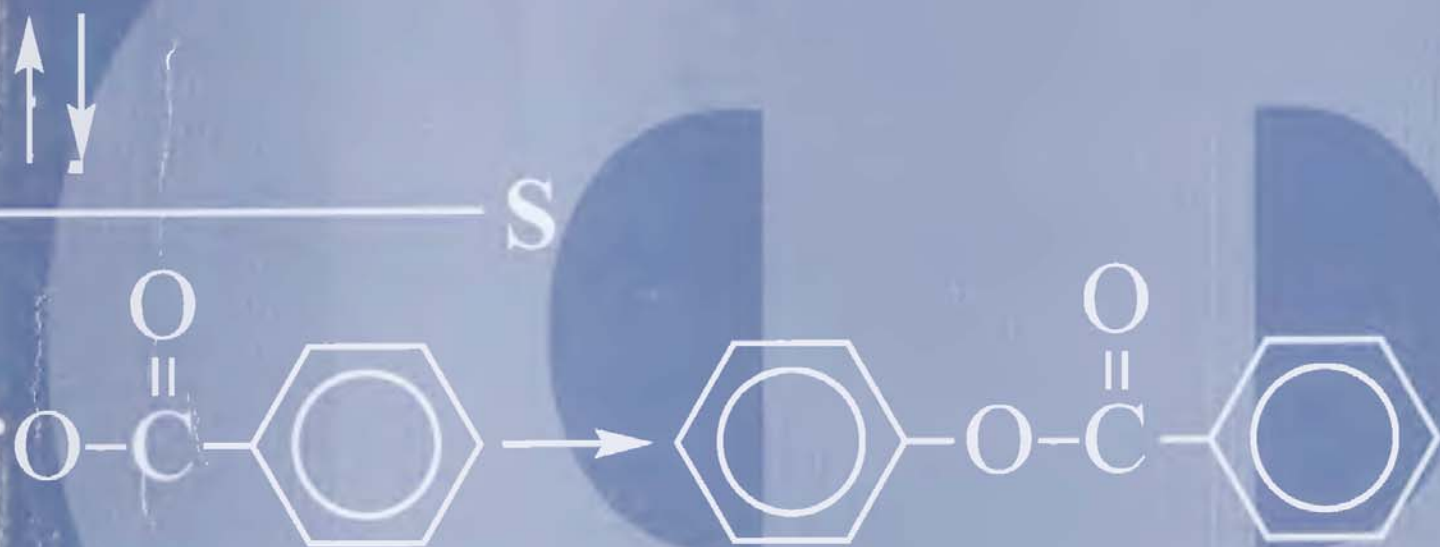
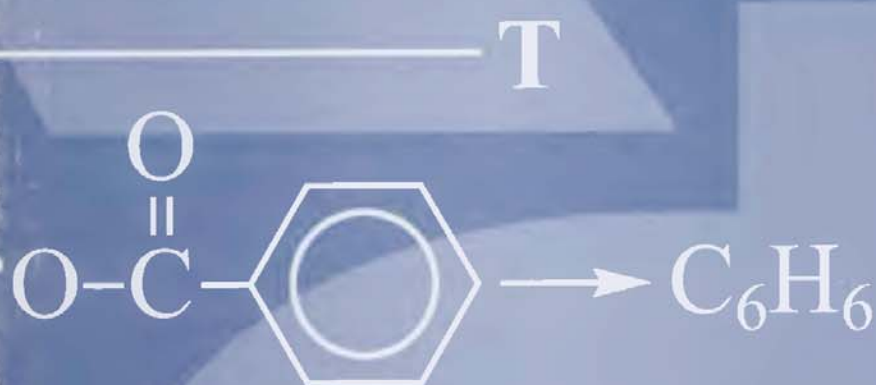


К. М. Салихов

# 10 лекций по спиновой химии



Салихов Кев Минуллович, профессор  
Казанский физико-технический институт КНЦ РАН  
Сибирский тракт 10/7, Казань  
420029, Республика Татарстан  
Российская Федерация

УДК 544  
ББК 24.5  
С16

Салихов К. М.  
С16 10 лекций по спиновой химии.  
– Казань: УНИПРЕСС, 2000. 152 с.

ISBN 5-900044-69-6

Печатается по решению Экспертного совета фонда НИОКР  
Республики Татарстан

Подготовлено к печати  
редакцией журнала “Applied Magnetic Resonance”  
Казанского физико-технического института КНЦ РАН

Издание осуществлено при финансовой поддержке  
фонда Научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ  
Республики Татарстан

Эта книга предназначена для знакомства широкого круга читателей с новым разделом науки – спиновой химией. В книге описаны методы спиновой химии, возможности их применения для исследования механизмов химических реакций и перспективность технологического использования магнитно-спиновых эффектов. Особый интерес она может представлять для студентов университетов, аспирантов и начинающих исследователей в области химической физики.

УДК 544  
ББК 24.5

ISBN 5-900044-69-6

© Салихов К. М., 2000

## Предисловие

*“Фундаментальная теоретическая химия – это, на самом деле, физика.”*

Р. Фейнман

Спиновая химия сформировалась как область химической физики в самое последнее время. Но она активно развивается. Достаточно сказать, что в этом году в сентябре состоялся уже шестой специализированный международный симпозиум по спиновой химии – магнитно-спиновым эффектам в химических реакциях и родственным явлениям. Российские ученые внесли весьма существенный вклад в становление и развитие этой новой области науки.

Я охотно откликнулся на предложение прочитать несколько лекций по спиновой химии в Казанском технологическом университете весной 1999 года. Эти лекции являются частью сотрудничества Казанского физико-технического института в рамках федеральной программы интеграции университетов и Российской Академии наук.

Цель лекций состояла в том, чтобы заинтересовать химиков возможностями этой новой области науки. Это была большая проблема – изложить основные идеи спиновой химии с минимальным привлечением квантовой механики. По мере крайней необходимости пришлось приводить некоторые начальные сведения из квантовой механики, так как динамика спинов в ходе элементарных химических реакций может быть правильно описана только в рамках квантовой механики.

Данные лекции не претендуют на исчерпывающее изложение современного состояния спиновой химии. В основном обсуждены радикальные реакции. Я надеюсь, что интересные магнитно-спиновые эффекты в фотохимических и фотофизических процессах в участии триплетных возбужденных состояний, которые не были детально обсуждены здесь, станут предметом следующего курса лекций. Вместе с тем, можно надеяться, что представленный материал поможет широкому кругу физиков и химиков получить представление о новом разделе науки. Для начинающих исследователей, студентов и аспирантов эти лекции

могут служить приглашением к занятиям по спиновой химии.

Рукопись прочитал профессор Юрий Николаевич Молин (Новосибирск). Его замечания я воспринял с благодарностью и учел при окончательном редактировании рукописи.

Я хочу также поблагодарить всех, кто слушал мои лекции. Их интерес к спиновой химии меня очень вдохновил. Ректор Казанского государственного технологического университета профессор Сергей Германович Дьяконов укрепил меня в мысли о том, что надо издать эти лекции. Подготовить иллюстрации к ним помог мне студент физического факультета Казанского государственного университета Ленар Рустемович Мурсалимов. Мои коллеги из редакции журнала "Applied Magnetic Resonance" Ляйля Васильевна Мосина, Сергей Михайлович Ахмин и Альбина Нашатовна Мусина весьма тщательно отредактировали рукопись, предложили оригинальный дизайн книги и подготовили ее макет к печати.

На базе Казанского физико-технического института КНЦ РАН Российским Фондом фундаментальных исследований создан и поддерживается центр коллективного пользования оборудованием "Спиновая химия". Это помогает развитию работ по спиновой химии.

Выход этой книги стал возможным благодаря финансовой поддержке фонда НИОКР Республики Татарстан.

Большое всем спасибо.

К. М. Салихов

Казань  
Ноябрь 1999

# Оглавление

<b>Лекция первая</b>		
Введение в спиновую химию		1
<b>Лекция вторая</b>		
Модель радикальных пар		13
<b>Лекция третья</b>		
Влияние магнитных полей на химические реакции		29
<b>Лекция четвертая</b>		
Магнитный изотопный эффект в радикальных реакциях		46
<b>Лекция пятая</b>		
Спиновый катализ		60
<b>Лекция шестая</b>		
Химическая поляризация ядерных спинов		75
<b>Лекция седьмая</b>		
Химическая поляризация электронных спинов. Реакции в растворах		90
<b>Лекция восьмая</b>		
Проявление поляризации электронных спинов в спектрах ЭПР состояний с разделенными зарядами в реакционном центре фотосинтеза		105
<b>Лекция девятая</b>		
Новые методы регистрации спектров ЭПР короткоживущих промежуточных состояний		119
<b>Лекция десятая</b>		
Химические реакции и квантовая когерентность. Некоторые перспективы спиновой химии		135

## Список физических констант

$e = 1.6021892 \cdot 10^{-19}$  Кл – заряд электрона  
 $k = 1.380662 \cdot 10^{-23}$  Дж·К<sup>-1</sup> – постоянная Больцмана  
 $a_0 = 0.529177 \cdot 10^{-10}$  м – радиус Бора  
 $\hbar = 1.0545887 \cdot 10^{-34}$  Дж·с – постоянная Планка  
 $\beta = 9.274078 \cdot 10^{-24}$  Дж·Тл<sup>-1</sup> – магнетон Бора  
 $\gamma = 2.6751965 \cdot 10^8$  рад·с<sup>-1</sup>·Тл<sup>-1</sup> – гиромагнитное отношение для протона

## Список употребляемых сокращений

МИЭ – магнитный изотопный эффект  
ОДЭПР – оптически детектируемый ЭПР  
РП – радикальная пара  
РЧ – радиочастотный  
СВЧ – сверхвысокочастотный  
СПЯ – стимулированная поляризация ядер  
СТВ – сверхтонкое взаимодействие  
СТС – сверхтонкая структура  
ХПЭ – химическая поляризация электронных спинов  
ХПЯ – химическая поляризация ядерных спинов  
ЭПР – электронный парамагнитный резонанс  
ЯМР – ядерный магнитный резонанс

# Лекция первая

## Введение в спиновую химию

В этой лекции дается представление о разделе химической физики, которая называется спиновой химией, приводятся некоторые важнейшие вехи в развитии спиновой химии, кратко излагаются основные направления исследований по спиновой химии в настоящее время. Более детально эти направления будут в дальнейшем рассмотрены в отдельных лекциях.

- 1 Что понимается под спиновой химией?
- 2 Краткая историческая справка о развитии спиновой химии.
- 3 Направления исследований по спиновой химии:
  - а) влияние внешних магнитных полей на химические реакции;
  - б) магнитный изотопный эффект;
  - в) спиновый катализ;
  - г) поляризация ядерных спинов в ходе элементарных химических актов;
  - д) поляризация электронных спинов.
- 4 Применение магнитно-спиновых эффектов:
  - а) магнитный контроль химических реакций;
  - б) изучение молекулярной динамики элементарных химических актов и механизма химических реакций;
  - в) новые (косвенные) высокочувствительные методы регистрации спектров ЭПР короткоживущих промежуточных состояний в ходе химических реакций.
- 5 Физическая природа проявления сравнительно слабых магнитных взаимодействий в химических реакциях.

*Спиновой химией называют область науки, в которой исследуются законы поведения спинов и магнитных моментов электронов и ядер в химических реакциях.*

То, что спины электронов и ядер проявляют себя в химических свойствах и поведении молекул в химических превращениях, было осознано с самого начала развития квантовой механики.

Ярким примером является теория валентной связи Гайтлера-Лондона. Согласно этой теории валентная связь создается двумя электронами в синглетном спиновом состоянии. Электрон имеет спин  $S = 1/2$ . Суммарный спин двух электронов может равняться нулю или единице ( $S = 0, 1$ ). Состояние с суммарным спином нуль ( $S = 0$ ) называется синглетным, в этом состоянии спины двух электронов ориентированы в противоположные стороны. Состояние с суммарным спином единица ( $S = 1$ ) называется триплетным, в этом состоянии спины двух электронов одинаково ориентированы. Суммарный спин двух валентных электронов жестко связан с пространственным распределением электронов. Действительно, согласно принципу Паули, в одной точке пространства не могут находиться одновременно два электрона в одинаковом спиновом состоянии. Это означает, что в синглетном состоянии два валентных электрона могут одновременно находиться в пространстве между двумя атомами, а в триплетном состоянии это запрещено принципом Паули. Теория валентной связи Гайтлера-Лондона продемонстрировала важную роль спина электронов в понимании природы химической связи, валентности.

Другой общеизвестный пример проявления спинов, в данном случае ядерных спинов, – это *орто*- и *пара*-водород. В молекуле водорода суммарный спин двух ядер (протонов) может быть нуль (*пара*-водород) или единица (*орто*-водород). В *пара*-водороде молекула может находиться только в состояниях с четными значениями вращательного квантового числа, в то время как в *орто*-водороде разрешены только нечетные значения вращательного квантового числа. Из этого следует, что молекула *орто*-водорода даже в основном состоянии, в состоянии с наименьшей энергией, на самом деле находится во вращательно-возбужденном состоянии. Тепловой эффект образования *пара*- и *орто*-водорода отличается на величину вращательного кванта, соответственно отличаются константы скорости реакции с участием *пара*- и *орто*-водорода.

Вигнер сформулировал правило сохранения спинового состояния реагентов в элементарном химическом акте. При этом предполагалось, что, как правило, спины валентных электронов, и тем более спины ядер, могут изменить свое состояние только на временах, которые существенно превосходят время элементарного химического акта. Одно из очевидных следствий правила Вигнера состоит в следующем. Представим себе раствор, содержащий свободные радикалы А и В. При случайной встрече двух радикалов в растворе их спины не коррелированы. К моменту встре-



чи суммарный спин двух неспаренных электронов радикалов может быть 0 или 1, причем состояние с  $S = 1$  трехкратно вырождено (возможны три проекции спина на ось квантования,  $S_z = +1, 0, -1$ ), а состояние с  $S = 0$  невырождено. В соответствии с этими степенями вырождения статистический вес встреч двух радикалов в синглетном состоянии равен  $1/4$ , а статистический вес встреч в триплетном состоянии равен  $3/4$ . В подавляющем большинстве случаев основное состояние продукта рекомбинации двух радикалов является синглетным, и поэтому в соответствии с правилом Вигнера следует ожидать, что только четверть встреч радикалов может дать продукт рекомбинации. В растворах скорость встреч радикалов дается формулой Смолуховского

$$Z_0 = 4\pi r_{AB} D_{AB} N_A N_B,$$

где  $r_{AB}$  – расстояние между радикалами, на котором они рекомбинируют,  $D_{AB}$  – коэффициент взаимной диффузии радикалов и  $N_A, N_B$  – концентрации радикалов А и В, соответственно. Правило Вигнера устанавливает спиновое правило отбора, т.е. спиновый запрет на рекомбинацию радикалов. Согласно приведенным выше рассуждениям следует ожидать, что скорость рекомбинации радикалов равна

$$Z_p = \frac{1}{4} Z_0 = \pi r_{AB} D_{AB} N_A N_B.$$

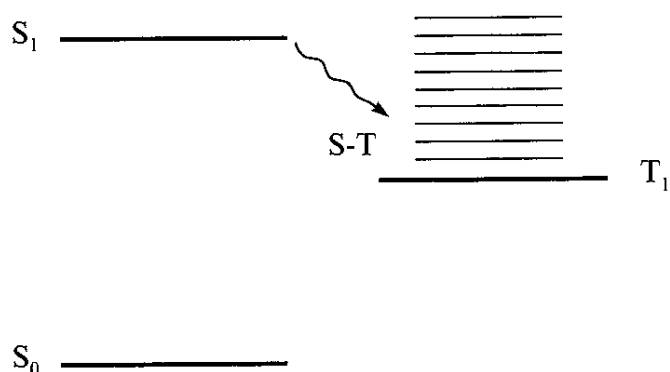
Эти хорошо известные примеры указывают на то, что электронные и ядерные спины могут играть важную роль в реакционной способности молекул. Но эти примеры не привели еще к созданию спиновой химии. Как раздел науки, спиновая химия сформировалась тогда, когда было установлено, что в ходе элементарных химических актов состояние спинов может изменяться и, что особенно важно, были найдены пути целенаправленного влияния на движение спинов в ходе элементарных химических процессов, были найдены возможности спинового, магнитного контроля химических реакций. Решающую роль сыграли открытие явления химической поляризации электронных и ядерных спинов (1967), открытие влияния внешнего магнитного поля на радикальные реакции (1972) и открытие магнитного изотопного эффекта в радикальных реакциях (1976). Отмеченные спиновые и магнитные эффекты связаны с синглет-триплетными переходами в спин-коррелированных радикальных парах (РП), индуцированных сверхтонким взаимодействием неспаренных электронов с магнитными ядрами и/или разностью зеемановских частот неспаренных электронов РП. Принципиально то, что эти эффекты возникают благодаря движению спинов в элементарном химическом акте. Таким образом, стало ясно, что в элементарных химических актах есть не только молекулярная динамика, а имеется еще и спиновая динамика. Спиновая динамика играет в элементарных химических актах двойную роль. С одной стороны, спиновая динамика активно влияет на механизм и кинетику реакции,

что проявляется, например, в эффектах магнитного поля и в магнитном изотопном эффекте, что открывает возможность спинового, магнитного контроля химических реакций. С другой стороны, спиновая динамика очень чутко реагирует на молекулярную динамику элементарного химического акта. Последнее обстоятельство позволяет решать обратную задачу: из экспериментальных данных по спиновой динамике получить информацию о весьма тонких деталях молекулярной динамики элементарного химического акта. В этом смысле исследование спиновой динамики стало одним из важных методов изучения механизма химических реакций и молекулярной динамики элементарных химических актов. Оба проявления спиновой динамики как фактора, управляющего химическим превращением, так и аккумулятора информации о молекулярной динамике, т.е. о движении системы вдоль координаты реакции, неразрывно связаны. Поэтому, когда говорят о спиновой химии как о разделе науки, имеют в виду всю совокупность проявлений спиновой динамики в элементарных химических актах.

Современная спиновая химия прошла довольно долгий путь развития. На протяжении нескольких десятилетий изучен ряд проявлений спиновой динамики в элементарных физико-химических процессах. Среди них отметим несколько.

Фотохимические превращения молекул в конденсированных средах происходят, как правило, с участием двух нижних электронно-возбужденных уровней: синглетного возбужденного уровня и триплетного возбужденного уровня. Здесь можно отметить схему Яблонского, которая широко применяется в молекулярной фотохимии (см. рис. 1).

В этой схеме обратим внимание на синглет-триплетный переход. Этот процесс называется *внутримолекулярным безизлучательным интеркомбинационным переходом* (intersystem crossing). Интеркомбинационный переход – это пример движения спинов на уровне элементарного акта. В принципе на этот процесс можно влиять внешними магнитными полями, магнитным изотопным замещением. Однако изучение внутримолекулярных синглет-триплетных переходов не привело к созданию новой области науки – спиновой химии. Внутримолекулярные синглет-триплетные переходы индуцируются, как правило, довольно значительной спин-орбитальной связью. Спин-орбитальная связь обеспечивает высокую скорость внутримолекулярных безизлучательных переходов, это происходит в пикосекундном диапазоне времен. Поэтому довольно трудно извне влиять на этот



**Рис. 1.** Схема Яблонского.  $S_0$ ,  $S_1$  – основное и нижнее возбужденное синглетные состояния молекулы, соответственно,  $T_1$  – нижнее возбужденное триплетное состояние молекулы. Волнистой линией показан безизлучательный интеркомбинационный переход. Для состояния  $T_1$  схематически показаны колебательные и вращательные состояния молекулы.

процесс, конкурируя с сильной внутримолекулярной спин-орбитальной связью. Но в принципе, это возможно. Введение в молекулу тяжелого атома увеличивает спин-орбитальную связь, что ускоряет внутримолекулярные интеркомбинационные переходы.

Отметим несколько очень интересных эффектов внешнего магнитного поля, которые непосредственно связаны со спиновой динамикой на элементарных стадиях физико-химических процессов.

*Тушение атомов позитрония во внешнем магнитном поле* [1]. Атом позитрония – это связанное состояние электрона и позитрона. Суммарный спин позитрония может быть 0 или 1. Синглетный и триплетный позитроний имеют разное время жизни по отношению к процессу аннигиляции. Во внешнем магнитном поле за счет разницы зеемановских частот электрона и позитрона происходят синглет-триплетные переходы. В итоге позитроний из долгоживущего триплетного состояния переходит в короткоживущее синглетное состояние, происходит тушение позитрония. Как мы увидим позже, это очень напоминает ситуацию, которая имеет место в спин-коррелированных радикальных парах.

Авакян П. и Меррифилд Р. исследовали влияние внешнего магнитного поля на *триплет-триплетную аннигиляцию экситонов в молекулярных кристаллах* [2]. При столкновении двух триплетных экситонов возможен перенос энергии с образованием одной синглетно-возбужденной молекулы. Образовавшаяся таким образом возбужденная молекула высвечивает квант света, и в эксперименте регистрируется именно эта задержанная флуоресценция. Физика магнитного полевого эффекта для этого процесса связана с тем, что два триплетных экситона встречаются в состояниях с суммарным спином  $S = 0, 1$  или  $2$ . Только пара триплетных экситонов с  $S = 0$  дает задержанную флуоресценцию. Но если при встрече двух экситонов происходит спиновая динамика, т.е. осуществляются переходы между состояниями с  $S = 0, 1, 2$ , то в итоге в задержанную флуоресценцию могут дать вклад все столкновения, столкновения с разными значениями суммарного спина в момент сближения экситонов друг к другу. Насколько эта спиновая динамика окажется эффективной, зависит от напряженности внешнего магнитного поля. Как мы увидим позже, формально схема влияния внешнего магнитного поля на аннигиляцию триплетных экситонов аналогична ситуации рекомбинации РП. Отличие прежде всего в том, что аннигиляция триплетных экситонов – это еще не химическая реакция, и в том, что в случае триплетных экситонов и в случае радикалов эффективны разные магнитные взаимодействия.

Еще один важный результат был получен Франкевичем Е. Л. с соавторами. Они открыли *влияние внешнего магнитного поля на фотопроводимость молекулярных кристаллов* (см. [3]). Суть эффекта состоит в следующем. При поглощении кванта света создается экситон – в данном случае связанное состояние электрона и дырки. В дальнейшем происходит термическая диссоциация экситона, появляются носители тока, электрон и дырка. С этим процессом диссоциации конкурирует процесс рекомбинации электрон-дырочной пары. Пара может рекомбинировать только в

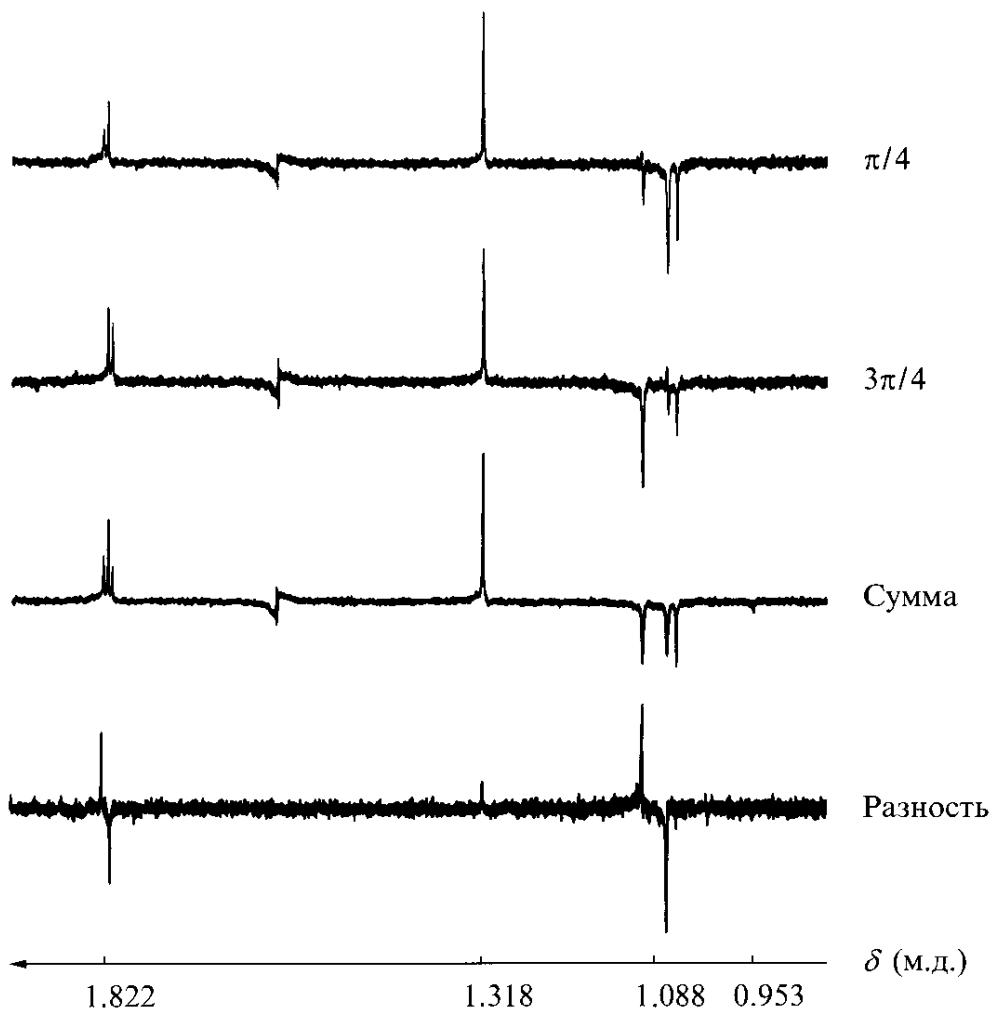
синглетном состоянии, в триплетном состоянии рекомбинация запрещена. Но если за время жизни электрон-дырочной пары успевают произойти спиновая динамика, т.е. успевают произойти переходы между триплетным и синглетным состояниями, то это повлияет на вероятность образования носителей тока. Это и наблюдалось экспериментально, и влияние магнитного поля на фотопроводимость было объяснено спиновой динамикой в электрон-дырочных парах. По существу, эта ситуация аналогична процессу распада молекул на два радикала.

Уже давно были сделаны интересные наблюдения, которые сейчас называют спиновым катализом. Возможно, один из первых изученных примеров спинового катализа – это *орто-пара* конверсия молекул водорода парамагнитными частицами. При столкновении с парамагнитной частицей молекула водорода оказывается в неоднородном магнитном поле, создаваемом парамагнитной частицей. Это поле, вообще говоря, разное в месте нахождения разных протонов. В результате динамики спинов протонов в неоднородном поле суммарный спин двух протонов не сохраняется, происходят синглет-триплетные (*орто-пара*) переходы. Таким образом, парамагнитные частицы ускоряют (катализируют) *орто-пара* конверсию водорода.

Примером спинового катализа является также тушение позитрония парамагнитными добавками. Было показано, что обменное взаимодействие электрона в атоме позитрония с электронами парамагнитных комплексов вызывает синглет-триплетные переходы (*орто-пара* конверсию) позитрония, и тем самым уменьшается время жизни атомов позитрония [4].

Говоря об открытиях и наблюдениях, которые привели к созданию новой области науки – спиновой химии, следует выделить открытие явления химически индуцированной поляризации ядерных и электронных спинов (ХПЯ и ХПЭ, соответственно).

Баргон И., Фишер Х. и Йонсен Ю., изучая спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) диамагнитных продуктов сразу после их образования, впервые наблюдали химически индуцированную неравновесную поляризацию ядерных спинов [5]: интенсивность линий в спектре существенно превосходила соответствующую величину в условиях термодинамического равновесия. Вскоре было показано, что химически индуцированная поляризация ядер может привести и к эмиссии на резонансных частотах ЯМР. В продуктах химических реакций спектры ЯМР обнаруживают два типа эффекта ХПЯ – интегральный и мультиплетный. Интегральный эффект характеризует суммарную интенсивность отдельных мультиплетов в спектре ЯМР, которые возникают благодаря спин-спиновому взаимодействию ядер. Мультиплетный эффект характеризует появление эмиссии и усиленного поглощения линий внутри мультиплетов. Для иллюстрации на рис. 2 приведены Фурье-образы спада сигнала свободной индукции, полученные после действия  $\pi/4$  и  $3\pi/4$  импульсов (два верхних спектра, соответственно). Эти результаты получены для фотолиза ди-tert-бутил кетона. Их сумма дает интегральный эффект ХПЯ, в то время как их разность (нижний спектр на рис. 2) дает мультиплетный эффект ХПЯ.



**Рис. 2.** Интегральный и мультиплетный эффекты ХПЯ при фотолизе ди-tert-бутил кетона  $(\text{CH}_3)_3\text{CCOC}(\text{CH}_3)_3$  [6].

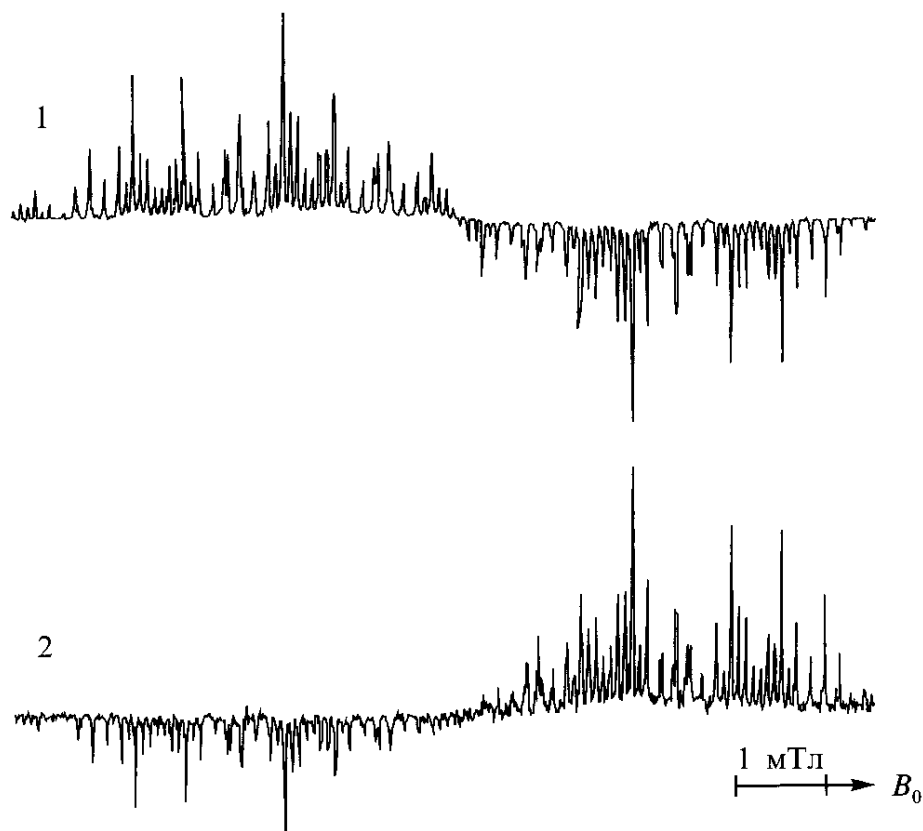
Аналогичные эффекты – усиление сигналов и/или появление эмиссии на резонансных частотах – наблюдались также и в спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) короткоживущих радикалов. Пример эффекта ХПЭ показан на рис. 3.

Эффекты ХПЯ и ХПЭ были объяснены Оостерхоффом Дж. Л., Каптейном Р., Клоссом Г. Л. в рамках модели спин-коррелированных радикальных пар. Эта модель будет подробно обсуждена в следующей лекции. Согласно этой модели, поляризация спинов возникает в результате спиновой динамики в радикальных парах, короткоживущих промежуточных состояниях (см., например, [8]).

Открытие эффектов ХПЯ и ХПЭ стало важнейшей предпосылкой появления спиновой химии. Эти эффекты дают возможность непосредственно изучать спиновую динамику элементарных химических актов.

Таким образом, к моменту, когда были открыты влияние внешнего магнитного поля на радикальные реакции, магнитный изотопный эффект, спиновый катализ, уже были созданы магнитно-резонансные методы исследования движения спинов в элементарных химических актах.

Первое наблюдение эффекта внешнего магнитного поля на радикальные реакции и его физическая интерпретация были получены в 1972 г. Изучалась реакция пентафторбензилхлорида с бутиллитием в гексане [9].



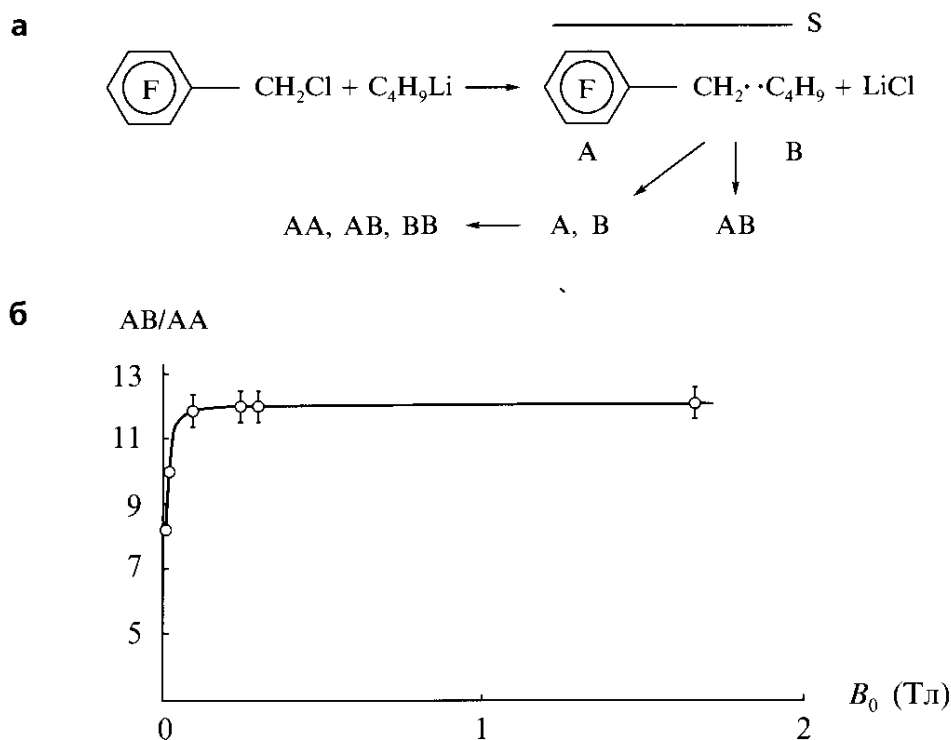
**Рис. 3.** Время-разрешенный спектр ЭПР кумильных радикалов, которые образуются при лазерном флеш-фотолизе транс-азокумена в бензоле через 3 (спектр 1) и 50 (спектр 2) микросекунд после действия лазерного импульса, соответственно [7].

Механизм реакции изображен на рис. 4а. Было показано, что отношение выхода продуктов АВ/АА растет с ростом индукции постоянного внешнего магнитного поля (рис. 4б).

На этом рисунке приведены экспериментальные точки и рассчитанная полевая зависимость выхода продуктов. Было показано, что наблюдаемый эффект обусловлен динамикой спинов неспаренных электронов радикалов во внешнем магнитном поле и в локальном магнитном поле, создаваемом магнитными ядрами. Физику этого эффекта мы обсудим в отдельной лекции. Важно подчеркнуть, что это наблюдение показало возможность управлять выходом продуктов с помощью внешнего магнитного поля. В 1976 году одновременно и независимо две группы исследователей наблюдали магнитный изотопный эффект: в Новосибирске Молин Ю. Н., Сагдеев Р. З. и соавторы наблюдали магнитный изотопный эффект на углероде ( $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$ ) при фотосенсибилизированном фотолизе перекиси бензоила [10], в Москве Бучаченко А. Л. и соавторы наблюдали магнитный изотопный эффект на углероде при фотолизе дибензилкетона [11].

Спиновая химия зародилась и развивается на стыке химической кинетики и радиоспектроскопии. Можно попытаться сформулировать некоторые основные направления исследований в области спиновой химии:

- а) влияние внешних магнитных полей на химические реакции;
- б) магнитный изотопный эффект;
- в) спиновый катализ;
- г) поляризация ядерных спинов в ходе элементарных химических актов;



**Рис. 4.** Схема реакции пентафторбензилхлорида с бутиллитием (**а**) и полявая зависимость отношения выхода продуктов в реакции бутиллития с пентафторбензилхлоридом (**б**) [9].

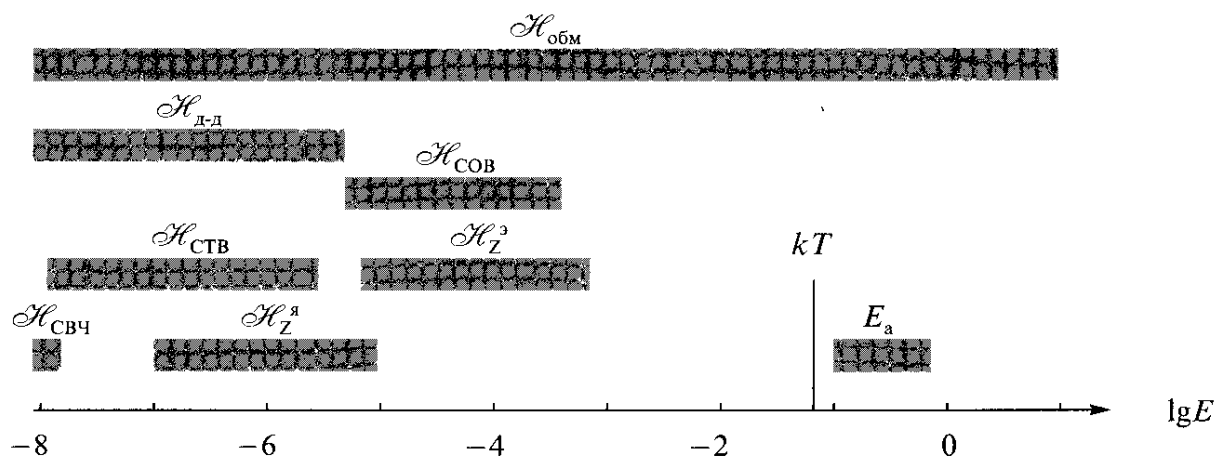
д) поляризация электронных спинов;

е) развитие новых (косвенных) высокочувствительных методов регистрации спектров ЭПР короткоживущих промежуточных состояний в ходе химических реакций. Такая возможность появляется благодаря тому, что переменные магнитные поля (сверхвысокочастотные, СВЧ, и радиочастотные, РЧ) также влияют на спиновую динамику спин-коррелированных пар, причем это влияние носит резонансный характер: переменное поле особенно сильно влияет на спиновую динамику РП в условиях резонанса, когда частота переменного поля совпадает с частотой перехода между спиновыми уровнями РП.

Эти направления в спиновой химии более подробно будут рассмотрены в следующих лекциях.

Магнитно-спиновые эффекты могут проявляться в радикальных реакциях с участием парамагнитных партнеров. Это реакции рекомбинации радикалов, реакции, протекающие с образованием бирадикалов, реакции радикалов с триплетными молекулами и с парамагнитными комплексами, реакции между триплетными молекулами и т.д. По-видимому, на сегодняшний день наиболее изучена рекомбинация радикалов. Поэтому в этих лекциях преимущественно обсуждается рекомбинация радикалов. Но это вовсе не означает, что магнитно-спиновые эффекты ожидаются только для радикальных реакций. Магнитно-спиновые эффекты могут проявляться в реакциях с участием и других парамагнитных частиц, например, возбужденных молекул в триплетном состоянии, триплетных экситонов.

Магнитные взаимодействия, которые могут быть ответственны за спиновую динамику в элементарных актах рекомбинации радикалов, сравнительно слабые. Диаграмма, приведенная на рис. 5, показывает масштаб



**Рис. 5.** Масштаб магнитных взаимодействий в сравнении с тепловой энергией  $kT$  и энергией активации молекулярных перегруппировок  $E_a$ . На этой диаграмме:  $\mathcal{H}_{\text{обм}}$  и  $\mathcal{H}_{\text{д-д}}$  характеризуют обменное и диполь-дипольное спин-спиновое взаимодействие неспаренных электронов двух радикалов (эти взаимодействия зависят от расстояния между радикалами),  $\mathcal{H}_{\text{СОВ}}$  – спин-орбитальное взаимодействие,  $\mathcal{H}_Z^э$  и  $\mathcal{H}_Z^я$  – зеемановская энергия взаимодействия электронов и ядер с постоянным внешним магнитным полем в существующих ЭПР и ЯМР спектрометрах,  $\mathcal{H}_{\text{СТВ}}$  – энергия сверхтонкого взаимодействия электронов и ядер,  $\mathcal{H}_{\text{СВЧ}}$  – энергия взаимодействия электронных спинов с переменными магнитными полями (энергия измеряется в электрон-вольтах).

различных магнитных взаимодействий. Из диаграммы видно, что магнитные взаимодействия в радикальных парах малы по сравнению с тепловой энергией при комнатных температурах.

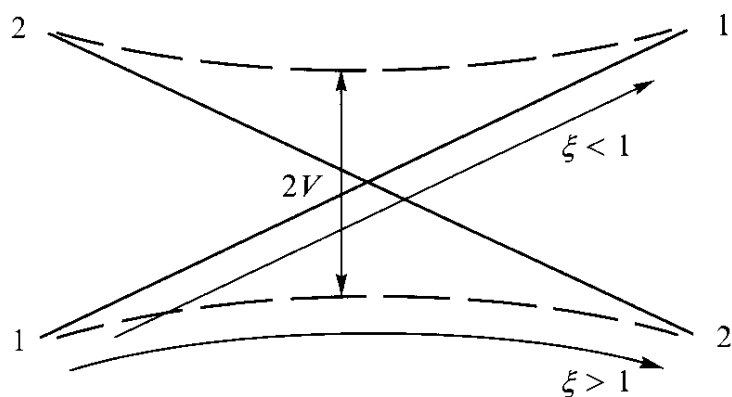
Может возникнуть вопрос, как могут весьма слабые взаимодействия заметным образом сказаться на кинетике химических реакций, на выходе продуктов реакций.

В принципе, могут быть разные механизмы такого влияния. Например, хорошо известно, что даже малые возмущения могут вызвать большие последствия в нелинейных системах. Часто химические реакции описываются нелинейными кинетическими уравнениями, и поэтому при определенных условиях малые возмущения вполне могут вызвать большие эффекты. В этих лекциях не обсуждаются такие нелинейные эффекты. Речь идет только об элементарных химических актах.

В элементарном химическом акте при движении вдоль координаты реакции молекулярная система очень часто проходит через вырожденные электронные состояния: два или больше электронных терма имеют одинаковую или близкие энергии. В точках вырождения уровней даже бесконечно малые возмущения  $V$  могут полностью перепутать разные состояния. Это становится только вопросом времени жизни реагентов в области вырождения состояний,  $\tau$ . Эта ситуация схематически изображена на рис. 6. На этом рисунке показано пересечение двух диабатических термов и их расталкивание возмущением  $V$ . Получающиеся в итоге адиабатические термы изображены штриховыми линиями.

Диабатическими называют электронные термы молекулярных систем, рассчитанные не в полном соответствии с адиабатическим приближением Борна-Оппенгеймера. Например, представим себе, что найдено элект-

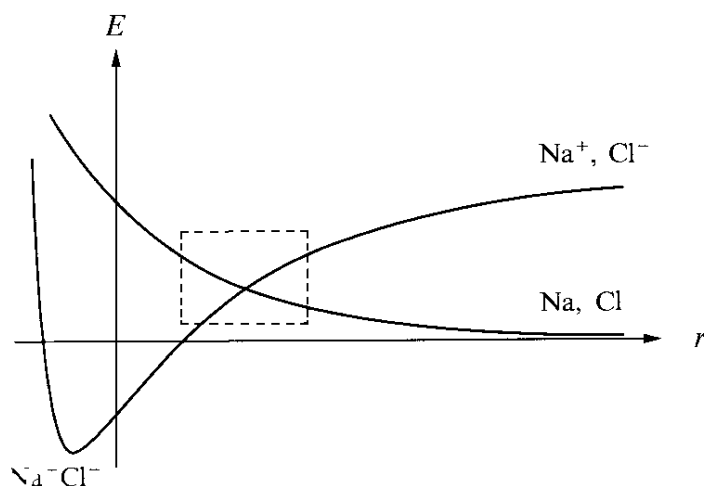




**Рис. 6.** Пересечение диабатических термов (сплошные кривые) и их расталкивание малым возмущением  $V$  (штриховые кривые).

ронное распределение для устойчивой конфигурации ядер в состоянии реагентов. Рассчитаем теперь электронную энергию для всех конфигураций ядер, предполагая, что электронное распределение не изменяется. В результате получатся диабатические термы. В отличие от адиабатических термов в диабатических термах не предполагается мгновенная подстройка распределения электронного распределения под конфигурацию ядер. По существу, диабатические термы являются некоторым грубым приближением для описания адиабатических термов. Различие в электронном распределении в диабатическом и адиабатическом приближении ответственно за смешивание диабатических термов и переходы между диабатическими термами. Эффективность переходов между вырожденными диабатическими термами определяется параметром Мессе:  $\xi = V\tau/\hbar$ . Состояния полностью перепутываются, осуществляется адиабатическая реакция, если  $\xi > 1$ . В противоположной ситуации  $\xi < 1$  реакция протекает неадиабатически, система переходит с одного адиабатического терма на другой.

Для иллюстрации на рис. 7 показаны электронные термы NaCl. Область пересечения диабатических термов выделена прямоугольником. В этом случае пересечение диабатических термов происходит на таком расстоянии между ядрами Na и Cl, где энергия кулоновского притяжения



**Рис. 7.** Диабатические термы NaCl, которые соответствуют ионной и ковалентной электронной структуре. Координатой реакции ( $r$ ) в данном случае является расстояние между атомами натрия и хлора.

$\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  компенсирует разницу в энергии ионизации натрия и энергии сродства электрона к хлору.

Таким образом, физический механизм магнитно-спиновых эффектов в химических реакциях состоит в том, что в элементарной стадии химической реакции при движении вдоль координаты реакции система проходит область вырождения адиабатических термов и в тех случаях, когда время пребывания в этой области достаточно велико, так что  $\xi \geq 1$ , даже очень малые магнитные возмущения могут изменить канал реакции, маршрут движения вдоль координаты реакции. Например, сверхтонкое взаимодействие неспаренных электронов с протонами в органических свободных радикалах порядка  $10^7$ – $10^9$  рад/с. Это означает, что в области вырождения состояний реагенты должны провести 1–100 наносекунд для того, чтобы сверхтонкое взаимодействие успело эффективно смешать электронные термы, вызвать синглет-триплетные переходы. Именно такие условия реализуются, например, в спин-коррелированных РП, в бирадикалах, электрон-дырочных парах. Об этом будет вторая лекция.

## Литература

1. Гольданский В.И.: Физическая химия позитрона и позитрония. Москва: Наука 1968.
2. Johnson R.C., Merrifield R.E.: Effects of Magnetic Field on the Mutual Annihilation of Triplet Excitons in Anthracene Crystals. *Phys. Rev. B* **1**, 896–902 (1970)
3. Франкевич Е.Л., Соколик И.А.: Влияние магнитных полей на фотопроцессы в органических твердых телах. *Усп. физ. наук* **111**, 261–288 (1973)
4. Докторов А.Б., Салихов К.М., Молин Ю.Н.: Обменная конверсия позитрония в разбавленных растворах парамагнитных комплексов. *Докл. АН СССР* **205**, 1385–1389 (1972)
5. Bargon J., Fischer H., Johnsen U.: Kernresonanz-Emissionlinien waerend rascher Radikalreaktionen. I. Aufnahmeverfahren und Beispiele. *Z. Naturforsch. A* **22**, 1551–1555 (1967)
6. Vollenweider J.-K., Fischer H.: Time-Resolved CIDNP in Laser Flash Photolysis of Di-tert-butyl Ketone. Multiplet Versus Net Effects. *Chem. Phys.* **108**, 365–372 (1986)
7. Savitsky A.N., Paul H.: Quantitative Time-Resolved EPR CIDEP Study of the Photodecomposition of Trans-azocumene in Solution. *Appl. Magn. Reson.* **12**, 449–464 (1997)
8. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М.: Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука 1976.
9. Сагдеев Р.З., Салихов К.М., Лешина Т.В., Камха М.А., Шейн М.И., Молин Ю.Н.: Влияние магнитного поля на радикальные реакции. *Письма в ЖЭТФ* **16**, 599–602 (1972)
10. Молин Ю.Н., Сагдеев Р.З.: Магнитные и изотопные эффекты в реакциях с участием свободных радикалов и возбужденных молекул. Доклад на Всесоюзной конференции по химической кинетике, посвященной 80-летию акад. Н. Н. Семенова. Москва: Институт химической физики РАН 1976.
11. Бучаченко А.Л., Галимов Э.М., Ершов В.В. и др.: Обогащение изотопов, индуцированное магнитными взаимодействиями в химических реакциях. *Докл. АН СССР* **228**, 379–382 (1976)

# Лекция вторая

## Модель радикальных пар

В этой лекции дается подробное описание одного из довольно часто встречающихся промежуточных состояний химических реакций – радикальных пар. Рассматривается молекулярная и спиновая динамика РП. Доказывается, что при типичных значениях молекулярно-кинетических параметров радикалов и их магнитно-резонансных параметров за время жизни РП может происходить заметное смещение синглетного и триплетного состояний РП.

- 1 Короткоживущие промежуточные состояния в химических реакциях:
  - а) активированный комплекс;
  - б) радикалы;
  - в) электронно-возбужденные состояния;
  - г) бирадикалы.
- 2 Радикальные пары:
  - а) модель РП;
  - б) клеточный эффект для квантового выхода фотораспада молекул в растворах;
  - в) влияние радиации на электропроводность, онзагеровский радиус;
  - г) геминальные пары, диффузионные пары.
- 3 Молекулярная динамика РП. Статистика двойных столкновений в растворах:
  - а) первые столкновения;
  - б) повторные столкновения;
  - в) эффективное время жизни РП.
- 4 Спиновое состояние РП. Модель РП с учетом их спинового состояния.
- 5 Динамика спинов радикальных пар. Синглет-триплетные переходы в РП:
  - а) зеемановское взаимодействие;

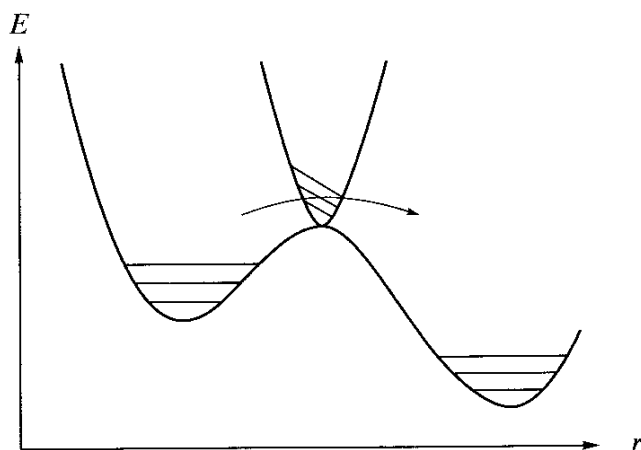
- б) взаимодействие с СВЧ и РЧ полями;
  - в) сверхтонкое взаимодействие;
  - г) обменное взаимодействие;
  - д) парамагнитная релаксация.
- 6** Кинетическое уравнение для спиновой матрицы плотности РП.
- 7** Обобщение на другие пары:
- а) электрон-дырочные пары в полупроводниках;
  - б) радикал + триплетное возбужденное состояние;
  - в) диамагнитные пары.

Путь от реагентов до продуктов сопряжен с образованием ряда промежуточных соединений или промежуточных состояний. Эти промежуточные образования можно разделить на две категории: те, которые имеют сравнительно большие времена жизни и их можно химически выделить как продукты, и те, которые имеют короткое время жизни, их нельзя выделить химически.

Хорошо известным примером промежуточного состояния, которое нельзя выделить химически, является так называемое активированное состояние (активированный комплекс) (см. рис. 1).

Теория активированного комплекса является важной частью теории химических реакций, она хорошо известна, и эта тема здесь не будет далее развиваться.

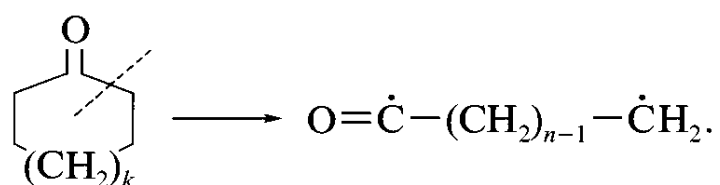
В фотохимических процессах и в радиационно-химических процессах важнейшую роль играют электронно-возбужденные состояния. Можно упомянуть трехуровневую схему Яблонского. Отметим, что ассимиляция солнечной энергии, превращение солнечной энергии в химическую также начинается с того, что появляются электронно-возбужденные молекулы. Триплетно-возбужденные молекулы нередко выступают в роли молекулярных аккумуляторов энергии, и т.д.



**Рис. 1.** Схематическое изображение изменения энергии электронного термина при движении вдоль координаты реакции ( $r$ ). Активированный комплекс соответствует седловой точке на энергетической поверхности.

Огромное количество химических реакций, в том числе большое количество технологически важных химических процессов, осуществляется с участием свободных радикалов. Химически весьма активные свободные радикалы играют важнейшую роль в цепных реакциях. Современную химическую кинетику невозможно представить без учета свободных радикалов. И тут уместно сказать, что именно в Казани было открыто явление электронного парамагнитного резонанса, на основе которого созданы методы исследования свободных радикалов. Это открытие было сделано в 1944 г. доцентом Казанского университета Завойским Е. К.

Интересным примером промежуточного состояния являются бирадикалы. В радикалах имеется одна свободная валентность. В бирадикалах есть две свободные валентности, причем два радикальных центра связаны между собой системой ковалентных химических связей. Как пример, можно представить образование бирадикала так. Рассмотрим циклическую молекулу. Разрыв одной валентной связи превращает циклическую молекулу в линейную с двумя валентными электронами на концах. Такую возможность иллюстрирует следующая схема:



Бирадикалы представляют собой некоторый предельный случай промежуточного состояния, известного как пары радикалов. Однако понятие радикальные пары не исчерпывается бирадикалами, оно гораздо более универсальное.

Рассмотрим обратимую реакцию распада молекулы на два радикала



Убедимся в том, что в конденсированной среде эта реакция протекает по несколько более сложной схеме, здесь обязательно надо добавить еще одно промежуточное состояние, так что схема примет вид:



Это промежуточное состояние, которое выделено скобками, и есть РП. Вот это довольно простое, казалось бы, положение прошло долгий путь утверждения, понадобилось несколько десятилетий развития, пока эта идея была доказана. Магнитно-спиновые эффекты в радикальных реакциях дают прямые доказательства таких РП.

Но необходимо вновь сказать, что и раньше уже были экспериментальные факты, которые указывали на эти промежуточные состояния. Еще в тридцатые годы было установлено, что квантовый выход фотораспада молекул в жидкости меньше, чем в газе. Для объяснения этого факта было введено понятие “клетки” в растворе. Имелось в виду следующее. Два ос-

колка распада молекулы находятся как бы в клетке, составленной из молекул растворителя. И прежде чем окончательно разойтись, эти два фрагмента (два радикала) могут вновь рекомбинировать и регенерировать исходную молекулу. Таким образом, часть распавшихся молекул вновь восстанавливается: клеточный эффект уменьшает квантовый выход распада молекул. При диссоциации молекулы два фрагмента начинают расходиться, но благодаря столкновениям с соседними молекулами эти два фрагмента могут сблизиться и регенерировать исходную молекулу. Были введены понятия первичных, вторичных, третичных и т.д. пар. Если партнер пары находится в первой координационной сфере, пару называли первичной. Если партнер находится во второй сфере, то пару называли вторичной и т.д. Такой подход очень метафизический. В действительности, все это одна пара.

Надо отметить, что клеточный эффект есть и тогда, когда можно пренебречь взаимодействием партнеров пары между собой. Но в принципе может быть и связанное состояние пары, обусловленное притяжением между ними. И тогда уже образование пары, клеточный эффект, обусловлены не только столкновениями с молекулами растворителя, повторными сближениями партнеров в процессе их диффузии, но и притяжением. Для иллюстрации рассмотрим квантовый выход ионизации молекул, вызванной радиацией. В результате ионизации образуется молекулярный катион и электрон. Между ними имеется кулоновское притяжение. Расстояние  $r_0$  между катионом и электроном, на котором кулоновское притяжение равно тепловой энергии  $kT$ , называется онзагеровским радиусом и оно находится из условия

$$\frac{e^2}{\epsilon r_0} = kT,$$

где  $e$  – заряд электрона,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды. Если в начальный момент катион и электрон оказались на расстоянии  $r$ , то с вероятностью

$$p = 1 - \exp\left(-\frac{r_0}{r}\right)$$

они вновь сближаются и могут рекомбинировать. Таким образом, катион и электрон после ионизации молекулы не обязательно расходятся, часть из них вновь сближается и может рекомбинировать. В воде, в полярной среде, онзагеровский радиус составляет доли нанометра, в неполярных растворителях (например, парафинах) онзагеровский радиус достигает десятков нанометров. Отсюда, в неполярных средах электрон может с достаточно большой вероятностью вернуться к материнскому иону, даже если он оказался на сотни ангстремов вдали от материнского иона.

Принципиально важно, что мы говорим о сближениях, столкновениях одних и тех же частиц. В предыдущем примере речь шла о сближении электрона с материнским катионом.

Если партнеры пары имеют общую материнскую молекулу, то они называются геминальными. Термин заимствован из биологии. Он подчеркивает родство этих партнеров. Например, при диссоциации молекулы на два радикала образуется геминальная пара. Но пара может возникнуть и при случайной встрече двух радикалов от разных материнских молекул. Такие пары называют диффузионными. В спиновой химии диффузионные пары еще называют F-парами (от английского слова free).

Перейдем к более детальному описанию этих пар [1, 2]. Для этого нам надо внимательнее посмотреть на статистику двойных столкновений частиц. Пусть дан раствор частиц А и В. Выберем одну молекулу А и проследим, как она сталкивается с молекулами В. Мы привыкли думать, что случайные столкновения выделенной молекулы с молекулами В описываются пуассоновским процессом. Вероятность того, что в интервале времени  $(0, t)$  не произошло ни одного столкновения и что в интервале  $(t, t + dt)$  произошло столкновение, в случае пуассоновского процесса равна

$$dp = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \frac{dt}{\tau}.$$

Среднее время между столкновениями  $\tau$  выделенной молекулы А с молекулами В и удельная частота столкновений  $Z$  связаны соотношением

$$Z = \frac{1}{\tau}.$$

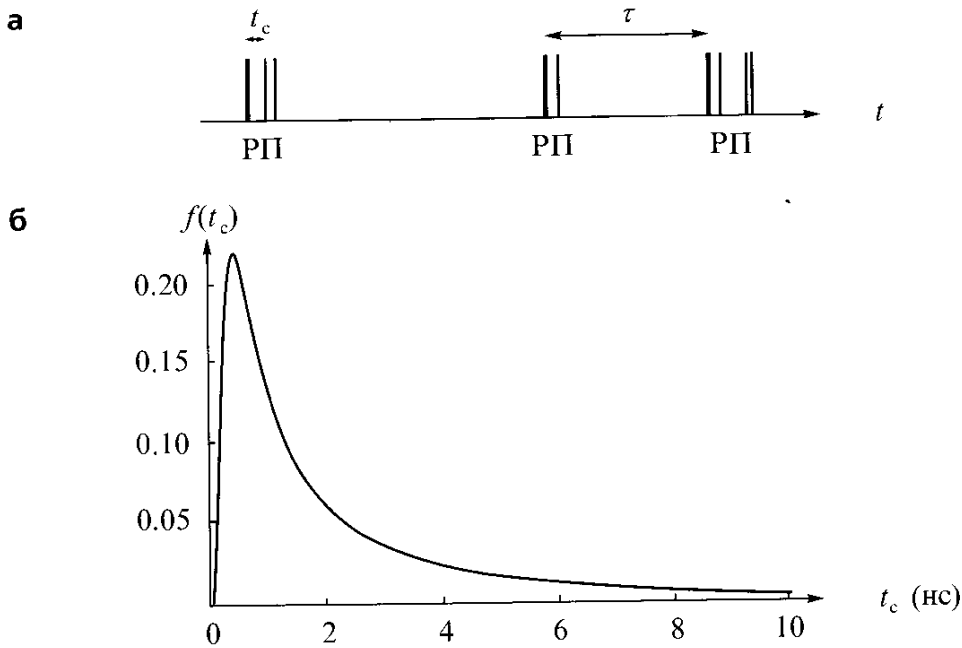
Из молекулярной физики мы знаем, что, например, в жидкости  $Z$  можно рассчитать с помощью формулы Смолуховского

$$Z = 4\pi r_{AB} D_{AB} N_B,$$

где  $N_B$  – концентрация молекул В,  $D_{AB}$  – коэффициент взаимной диффузии сталкивающихся частиц А и В,  $r_{AB}$  – радиус столкновения.

Но оказывается, что это пуассоновское распределение *не дает* всех столкновений. И эта формула Смолуховского тоже *не дает* всех возможных двойных столкновений. Смолуховский рассчитал частоту столкновений при условии, что столкновение *обязательно*, с вероятностью 1, дает продукт реакции. В действительности же, в результате столкновения реакция может и не произойти. Например, если два радикала сталкиваются в состоянии с суммарным спином 1 (в триплетном состоянии), они не рекомбинируют (как правило). Поэтому возможны повторные столкновения одной и той же пары партнеров. Рабиновичем Е. и Вудом В. К. [3] было впервые экспериментально показано, что двойные столкновения происходят цугами (см. рис. 2): внутри цуга повторно сталкиваются одни и те же партнеры, от цуга к цугу изменяется партнер по столкновению.

Первые столкновения цугов (отмечены жирными линиями на рис. 2а) подчиняются пуассоновскому распределению со средним временем  $\tau$  меж-



**Рис. 2.** Двойные столкновения частиц в конденсированной среде (а). Статистика повторных столкновений одних и тех же партнеров в паре (б). Распределение повторных столкновений по интервалу времени между повторными столкновениями описывается функцией вида  $f(t_c) \sim (1/t_c^{3/2}) \exp(-\tau/t_c)$ , где  $\tau_c$  – характерное время диффузии между повторными столкновениями [1].

ду цугами (между первыми встречами данной молекулы А с разными молекулами В). Статистика повторных столкновений одних и тех же партнеров внутри цуга ничего общего с пуассоновским распределением не имеет. Вероятность того, что данная пара испытает первое повторное столкновение через время  $t_c$ , описывается функцией, которая имеет вид функции Грина для задачи о диффузии (см. рис. 2б).

В выбранной паре может реализоваться разная ситуация: может не произойти ни одного повторного столкновения, а может произойти и много повторных столкновений. В этом смысле может создаться впечатление, что нет особого смысла говорить о каком-то определенном промежуточном состоянии – паре. Но это не так. Статистика повторных столкновений совершенно однозначным образом описывает пару. Можно вспомнить, что в квантовой механике, например, основное состояние атома водорода описывается волновой функцией вида  $\exp(-r/a_0)$ , где  $a_0$  – боровский радиус атома водорода, так что задана лишь вероятность найти электрон в той или иной области пространства. Но это не мешает нам воспринимать атом водорода как единый образ. Аналогично, точно определенная статистика повторных столкновений данной пары частиц однозначно определяет эту пару как некое единое образование. При этом очевидно, что введенные ранее первичные, вторичные, и т.д. пары надуманны, они включены в единую статистику повторных столкновений, их нельзя вычленять, это единая пара.

Статистика повторных столкновений очень сильно зависит от кинематики движения частиц. Вероятность повторных столкновений уменьшается с увеличением длины перемещения частиц в одном элементарном акте



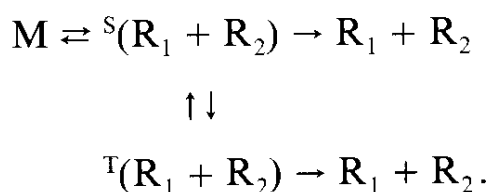
диффузии. Поэтому свойства пар, о которых идет речь, зависят не только от природы партнеров пары, но и в большой степени от растворителя, от окружающей среды.

Важным параметром этих пар является их характерное время жизни. Например, для пары незаряженных радикалов и при предположении, что их движение можно описать моделью так называемой перманентной диффузии, характерное время жизни пары равно

$$\tau_D = \frac{r_{AB}^2}{D_{AB}}.$$

Согласно этой формуле в воде время жизни РП порядка  $10^{-10}$  секунд. В воде вязкость 1 сП. Скажем, в сквалане вязкость порядка 50 сП. Значит, характерное время жизни РП в сквалане порядка 10 наносекунд. К оценке времени жизни пар надо относиться осторожно. Дело в том, что функция распределения пар по времени между повторными столкновениями такова, что среднее время между повторными столкновениями в паре стремится к бесконечности. Это связано с тем, что есть небольшая доля пар с очень большим временем между повторными столкновениями. Поэтому с точки зрения спиновой динамики существенными могут оказаться не все пары, а только доля пар с оптимальным временем жизни. Время жизни пары существенно возрастает в средах с ограниченной подвижностью. Например, в спиновой химии очень часто изучают реакции в мицеллах. Для пары радикалов мицелла может служить как некоторая суперклетка. Время жизни РП в мицелле может достигать микросекунд, это очень большое время с точки зрения спиновой динамики.

Обсуждаемая модель РП пока никак не отражала состояние спинов неспаренных электронов пары. Как уже отмечалось в первой лекции, РП может быть в состоянии с суммарным спином электронов 0 (синглет) или 1 (триплет). В этих состояниях вероятность рекомбинации может очень сильно отличаться. В большинстве случаев, например, для органических радикалов, рекомбинация разрешена только в синглетном состоянии пары. Поэтому следует несколько усложнить модель РП, введя в рассмотрение синглетные и триплетные пары. Магнитные взаимодействия вызывают движение спинов, изменяют их состояние. Поэтому обобщенная модель РП должна отражать и спиновую динамику в РП. В результате мы приходим к модели РП:



Процессы, обозначенные горизонтальными стрелками на схеме, связаны с молекулярным движением (диффузией) радикалов и химическими процессами – диссоциацией молекул и рекомбинацией пары. Способы опи-

сания этих движений мы знаем из молекулярной физики и химической кинетики; соответственно. Вертикальными стрелками на этой схеме обозначена спиновая динамика в РП, синглет-триплетные переходы. Именно с этими синглет-триплетными переходами и связаны магнитно-спиновые эффекты в радикальных реакциях. Способы описания спиновой динамики, экспериментального исследования спинового состояния радикалов хорошо разработаны в радиоспектроскопии, электронном и ядерном магнитных резонансах.

Представим состояние РП на диаграмме электронных термов. На рис. 3 показаны электронные термы основного синглетного состояния и первого возбужденного триплетного состояния как функции координаты реакции. Разница энергии РП в триплетном и синглетном состояниях ( $E_T$  и  $E_S$ , соответственно) связана с обменным взаимодействием

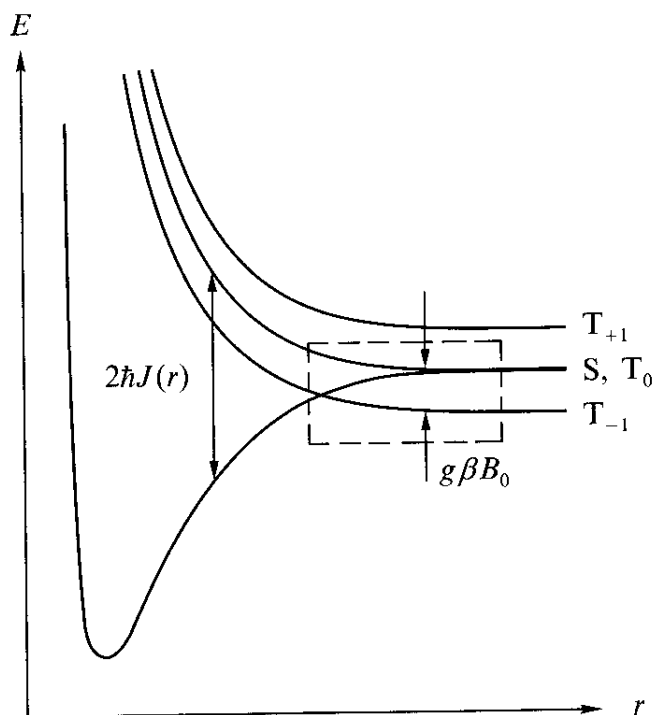
$$E_T - E_S = 2\hbar J(r),$$

где  $J(r)$  – обменный интеграл,  $\hbar$  – постоянная Планка.

Отметим также, что во внешнем магнитном поле триплетный терм расщепляется на три уровня, величина расщепления равна  $g\beta B_0$ , где  $\beta$  – магнетон Бора,  $g$  – фактор спектроскопического расщепления,  $B_0$  – индукция магнитного поля.

Штриховой линией на рис. 3 отмечена область, которая соответствует РП. Видно, что это область, в которой энергии синглетного и триплетного термов близки или равны в зависимости от расстояния между радикалами (координаты реакции). Такое вырождение уровней энергии РП создает предпосылки для того, чтобы сравнительно слабые магнитные взаимодействия эффективно смешали синглетное и триплетное состояния РП.

Геминальные радикальные пары возникают в состоянии с заданным состоянием спинов неспаренных электронов – синглет или триплет. По-



**Рис. 3.** Схема уровней энергии РП. На малых расстояниях между радикалами имеется большое расщепление уровней основного синглетного и возбужденного триплетного термов. На больших расстояниях между радикалами (порядка 1 нм) обменным взаимодействием радикалов можно практически пренебречь. Внешнее магнитное поле  $B_0$  расщепляет триплетные уровни энергии.

этому к ним еще применяется термин спин-коррелированные пары. Диффузионные пары образуются со всеми возможными спиновыми состояниями. Но синглетные пары в результате рекомбинации исчезают, и поэтому диффузионные пары оказываются преимущественно в триплетном состоянии, т.е. они тоже становятся частично спин-коррелированными.

Спиновую динамику РП можно описать только с помощью квантовой механики. Поэтому для дальнейшего изложения кратко суммируем самые необходимые сведения из квантовой механики применительно к ситуации РП. Приведем некоторые хорошо известные результаты квантовой механики.

Состояние спинов можно описать с помощью волновой функции  $\psi$ . Каждой физической величине сопоставляется оператор. Если оператор, действуя на некоторую функцию, дает ту же функцию, то такая функция называется собственной функцией данного оператора. Например, возьмем две функции:  $x^2$  и  $\exp(3x)$ . И пусть дан оператор дифференцирования  $A = \partial/\partial x$ . Имеем:

$$A x^2 = \frac{\partial x^2}{\partial x} = 2x,$$

$$A \exp(3x) = \frac{\partial \exp(3x)}{\partial x} = 3 \exp(3x).$$

Видно, что в первом примере в результате действия оператора получилась новая функция, так что  $x^2$  не является собственной функцией рассматриваемого оператора дифференцирования. А вот функция  $\exp(3x)$  является собственной для оператора дифференцирования. После дифференцирования вновь получается та же экспонента, умноженная на число (в данном примере 3). Это число называется собственным значением оператора. Собственные значения операторов играют важную роль в квантовой механике.

Приведем некоторые спиновые функции.

Оператор проекции спина электрона на некоторое направление  $z$  имеет две собственные функции, обозначим их как  $\alpha$  и  $\beta$  функции. Им соответствуют собственные значения  $+1/2$  и  $-1/2$

$$S_z \alpha = +\frac{1}{2} \alpha, \quad S_z \beta = -\frac{1}{2} \beta.$$

Любое состояние спина можно представить в виде линейной суперпозиции этих двух собственных состояний оператора  $S_z$

$$\psi = c_1 \alpha + c_2 \beta.$$

Суммарному спину двух электронов пары соответствует оператор  $S = S_A + S_B$ . Собственными состояниями оператора  $S^2$  являются синглетное состояние и триплетные состояния, соответственно:

$$\begin{aligned}\psi_S &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_A\beta_B - \beta_A\alpha_B), & S &= 0, \\ \psi_{T_{+1}} &= \alpha_A\alpha_B, & S &= 1, \quad S_z = +1, \\ \psi_{T_0} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_A\beta_B + \beta_A\alpha_B), & S &= 1, \quad S_z = 0, \\ \psi_{T_{-1}} &= \beta_A\beta_B, & S &= 1, \quad S_z = -1.\end{aligned}$$

Обратим внимание на одно замечательное свойство этих функций. В триплетных состояниях с проекцией суммарного спина  $+1$  и  $-1$  волновая функция двух спинов представляет собой произведение волновых функций партнеров пары. Но вот в синглетном состоянии  $S$  с волновой функцией  $\psi_S$  и в триплетном состоянии  $T_0$  с нулевой проекцией суммарного спина с волновой функцией  $\psi_{T_0}$  волновую функцию двух спинов никак нельзя представить в виде произведения функций двух спинов. Этот факт отражает наличие корреляции в состояниях двух электронов.

В геминальных парах начальное спиновое состояние является либо синглетным (в случае синглетного предшественника пары), либо триплетным (в случае триплетного предшественника пары). Начальное состояние РП не является собственным состоянием оператора энергии РП, волновая функция РП не остается без изменения. Ее изменение во времени дается уравнением Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \mathcal{H}\psi,$$

где  $\mathcal{H}$  – оператор энергии спинов, так называемый спин-гамильтониан РП.

Рассмотрим некоторые примеры. Предположим, что наибольший вклад в энергию спинов РП дает взаимодействие с внешним магнитным полем. Энергия магнитного момента  $\mu$  в поле с магнитной индукцией  $B_0$  равна

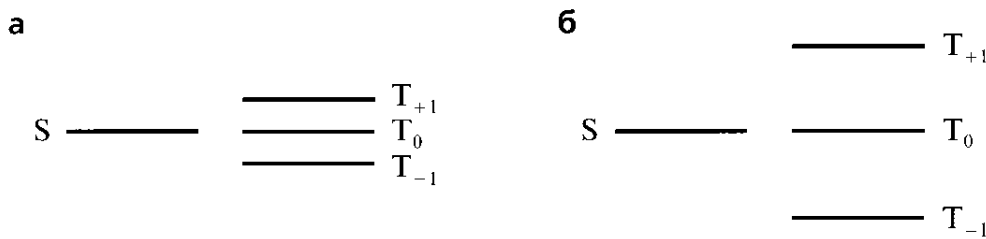
$$E = -\mu B_0.$$

Спиновый магнитный момент электрона равен

$$\mu = -g\beta S.$$

Используя эти соотношения, приходим к оператору взаимодействия неспаренных электронов с постоянным магнитным полем, оно называется зеемановским

$$\mathcal{H}_Z = g_A\beta B_0 S_{Az} + g_B\beta B_0 S_{Bz},$$



**Рис. 4.** Схема уровней энергии РП с гамильтонианом  $\mathcal{H}_Z$  в слабом (а) и сильном (б) магнитном поле.

где  $B_0$  – индукция магнитного поля,  $S_{Az}$  и  $S_{Bz}$  – операторы проекции спинов неспаренных электронов радикалов А и В на направление магнитного поля,  $g_A$  и  $g_B$  – факторы спектроскопического расщепления для партнеров пары А и В, соответственно,  $\beta$  – магнетон Бора для электронов. Это зеемановское взаимодействие приводит к двум очень важным последствиям. Во-первых, оно расщепляет триплетное состояние на три подуровня (см. рис. 3 и 4). В магнитном поле два из триплетных уровней оказываются отодвинутыми от синглетного состояния на величину  $g\beta B_0$ . Остается только квазивырождение состояний синглетного (S) и триплетного ( $T_0$ ) с нулевой проекцией суммарного спина пары. Во-вторых, зеемановское взаимодействие индуцирует переходы между синглетным состоянием и триплетным состоянием с нулевой проекцией спина. Действительно, если  $g$ -факторы радикалов не равны, то имеется отличный от нуля матричный элемент перехода

$$\mathcal{H}_{S,T_0} = \langle \psi_{T_0} | \mathcal{H}_Z | \psi_S \rangle = \frac{1}{2}(g_A - g_B)\beta B_0.$$

Предположим, что РП родилась в синглетном состоянии. Тогда согласно уравнению Шредингера вероятность найти пару в момент времени  $t$  в триплетном состоянии с нулевой проекцией суммарного спина равна

$$p = \sin^2\left(\frac{(g_A - g_B)\beta B_0 t}{2\hbar}\right).$$

Таким образом, РП осциллирует между синглетным и триплетным состояниями. Частота осцилляций равна

$$\Omega = \frac{1}{\hbar}(g_A - g_B)\beta B_0.$$

Видно, что частота осцилляций пропорциональна разности  $g$ -факторов радикалов пары и индукции магнитного поля. Для органических свободных радикалов  $g_A - g_B$  порядка 0.001. Согласно последней формуле в поле  $B_0 = 0.3$  Тл  $\Omega = 5 \cdot 10^7$  рад/с. При этих значениях параметров синглет-триплетные переходы в РП происходят за времена в десятки наносекунд. Мы видели, что именно в эту область могут попадать времена жизни РП.

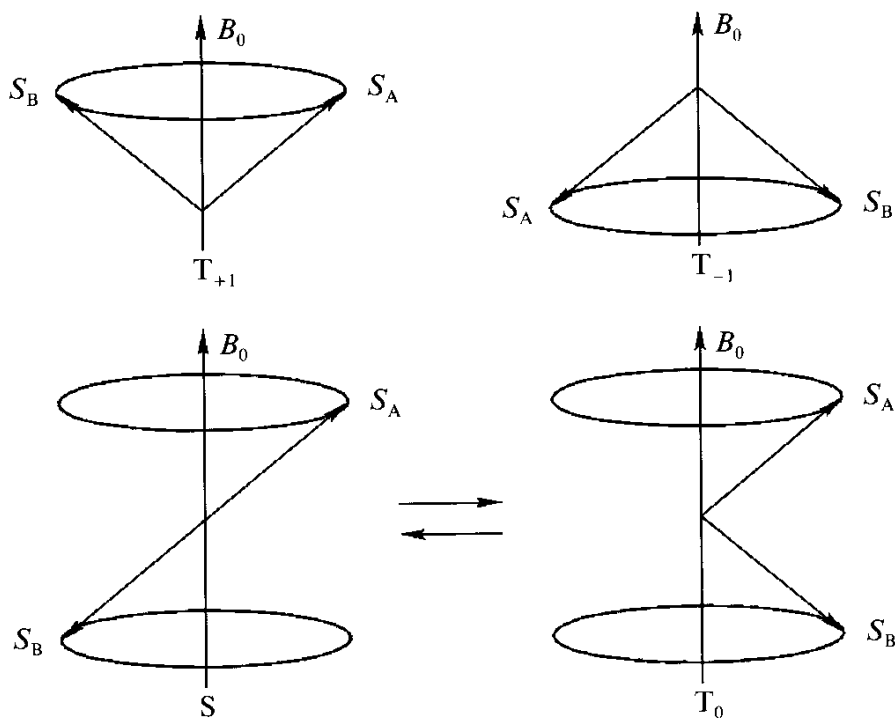


Рис. 5. Векторная модель спиновых состояний РП.

Сказанное можно проиллюстрировать с помощью векторной модели спиновых состояний, которая изображена на рис. 5.

Из рисунка видно, как благодаря разнице частот ларморовской прецессии спинов конфигурация спинов может переходить из синглетного  $S$  в триплетное  $T_0$ , и наоборот. Действительно, если  $g$ -факторы радикалов равны и спины прецессируют с одинаковой частотой, то конфигурации спинов, отвечающие состояниям  $S$  (синглетное состояние) и  $T_0$  (триплетное состояние с нулевой проекцией суммарного спина), в процессе прецессии спинов сохраняются. Если же  $g$ -факторы радикалов отличаются и спины прецессируют с разными частотами, то спины РП будут периодически изменяться между конфигурациями  $S$  и  $T_0$ .

На спиновую динамику РП можно влиять и переменным магнитным полем. Энергию взаимодействия со сверхвысокочастотным (СВЧ) полем можно записать в виде

$$\mathcal{H}_1 = (g_A \beta B_1 S_{Ax} + g_B \beta B_1 S_{Bx}) \cos(\omega t),$$

где  $B_1$  и  $\omega$  – амплитуда и частота СВЧ поля, соответственно. Амплитуда СВЧ поля сравнительно мала, она порядка  $10^{-4}$  Тл или меньше. Поэтому различием  $g$ -факторов радикалов можно, как правило, пренебречь, когда речь идет о влиянии СВЧ поля на спиновую динамику РП. Тогда имеем

$$\mathcal{H}_1 = g \beta B_1 (S_{Ax} + S_{Bx}) \cos(\omega t).$$

Этот гамильтониан имеет важное свойство: он индуцирует переходы только между триплетными подуровнями РП. На этом основании можно было

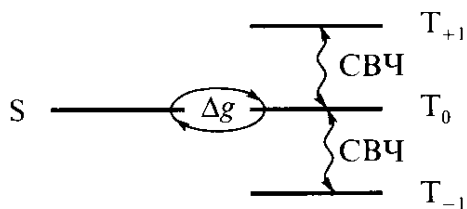


Рис. 6. Схема переходов между состояниями РП, вызванных разностью  $g$ -факторов и СВЧ полем.

бы думать, что действие СВЧ поля не имеет значения для рекомбинации РП, так как для рекомбинации важно только изменение доли синглетных пар в результате спиновой динамики. Однако переходы между триплетными состояниями, вызванные СВЧ полем, в комбинации с другими взаимодействиями в конечном итоге влияют на синглет-триплетные переходы. Действительно, выше было показано, как благодаря разности зеемановских частот происходит смешение синглетного состояния с одним из трех триплетных состояний. При этом два других триплетных состояния оказываются не вовлеченными в синглет-триплетную динамику. В такой ситуации переходы внутри триплета, вызванные СВЧ полем, в целом повышают эффективность синглет-триплетной конверсии. В поле с  $B_1 = 10^{-4}$  Тл переходы между триплетными подуровнями происходят примерно за 50 наносекунд. Это время вполне соизмеримо с временем жизни РП. Влияние переходов между триплетными подуровнями, вызванных СВЧ полем, на общую динамику синглет-триплетных переходов в РП схематически показано на рис. 6.

Еще одно взаимодействие, которое имеет важное значение для спиновой химии, – это сверхтонкое взаимодействие неспаренных электронов с магнитными ядрами. Для реакций в растворах магнитно-спиновые эффекты связаны с изотропной частью СТВ. Например, если один из радикалов пары, скажем В, имеет одно магнитное ядро, то

$$\mathcal{H}_{\text{СТВ}} = A S_B I,$$

где  $A$  – константа изотропного СТВ,  $S$  и  $I$  – операторы спина электрона и ядра, соответственно. В магнитных полях с индукцией порядка ста и более миллитесла, которые на порядок превосходят локальные сверхтонкие поля, в гамильтониане сверхтонкого взаимодействия можно оставить только часть

$$\mathcal{H}_{\text{СТВ}} = A S_{Bz} I_z.$$

В результате в сильных полях влияние СТВ сводится к изменению частоты прецессии электронных спинов. Это означает, что в сильных полях СТВ вызывает S- $T_0$  переходы. В органических радикалах константа СТВ с протонами порядка 1 мТл, отсюда вызванные СТВ S- $T_0$  переходы происходят на временах порядка 10 наносекунд.

Если внешнее магнитное поле порядка локального поля СТВ, то возможны взаимные перевороты электронных и ядерных спинов с частотой порядка СТВ, т.е. при  $A = 1$  мТл с частотой порядка  $10^8$  рад/с. Ри-

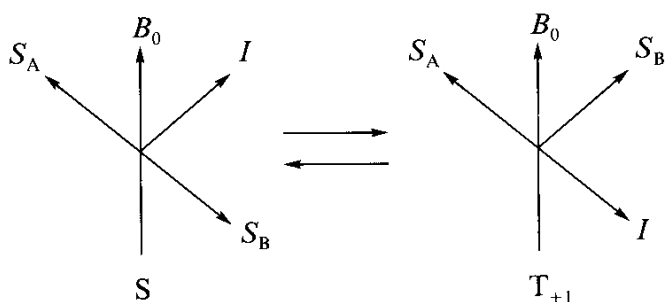


Рис. 7. СТВ-механизм синглет-триплетных  $S-T_{+1}$  переходов в нулевом магнитном поле.

сунок 7 иллюстрирует синглет-триплетные переходы, вызванные взаимным переворотом одного из электронных спинов пары ( $S_B$ ) и ядерного спина ( $I$ ). Видно, что в результате взаимного переворота электронного спина  $S_B$  и ядерного спина  $I$  осуществляется переход между  $S$  и  $T_{+1}$  состояниями РП. Аналогичным образом могут происходить и переходы между  $S$  и  $T_{-1}$  состояниями. Кроме этого, в слабых полях, так же, как и в сильных, СТВ может смешивать  $S$  и  $T_0$  состояния РП. Таким образом, число эффективно работающих каналов синглет-триплетных переходов, индуцированных СТВ, зависит от индукции магнитного поля [4]. К этому вопросу мы еще вернемся в следующих лекциях.

Для иллюстрации спиновой динамики РП, вызванной СТВ-механизмом, приведем результат расчета вероятности найти РП  $\text{PhCH}_2\text{CO}\dots\text{CH}_2\text{Ph}$  в момент времени  $t$  в синглетном состоянии при условии, что в начальный момент эта пара находилась в триплетном состоянии (см. рис. 8). Из рисунка видно, что триплет-синглетная конверсия в этой паре происходит примерно за 10 наносекунд.

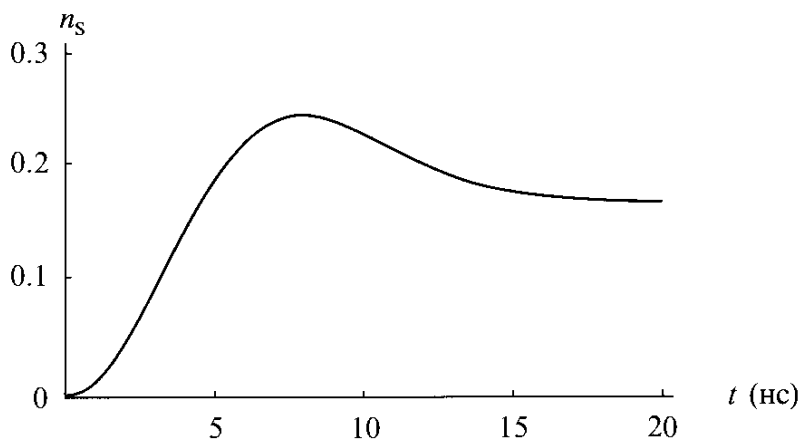
Спиновая динамика РП существенно зависит от обменного взаимодействия между радикалами. Обменный интеграл  $J$  зависит от расстояния  $r$  между радикалами, убывает с ростом расстояния. Спин-гамильтониан обменного взаимодействия записывается в виде

$$\mathcal{H}_{\text{обм}} = -J(r) \left( \frac{1}{2} + 2\mathbf{S}_A \mathbf{S}_B \right).$$

Обменное взаимодействие не индуцирует синглет-триплетные переходы. Но это взаимодействие раздвигает уровни энергии синглетного и триплетного состояния (см. схему уровней энергии РП при двух значениях обменного интеграла на рис. 9). В результате изменяется эффективность  $S-T$  переходов, индуцированных СТВ и/или разностью  $g$ -факторов радикалов пары.

Отметим еще один механизм синглет-триплетных переходов. Это парамагнитная релаксация. Независимо от начального состояния, в результате парамагнитной релаксации синглетное и триплетное состояние оказываются заселенными практически в соотношении 1:3, т.е. четверть пар оказывается в синглетном состоянии, три четверти в триплетном. Органические радикалы обычно имеют времена парамагнитной релаксации порядка 0.1–10 микросекунд. Поэтому в долгоживущих РП, например, РП





**Рис. 8.** Временная зависимость населенности синглетного состояния пары радикалов PhCH<sub>2</sub>CO...CH<sub>2</sub>Ph.

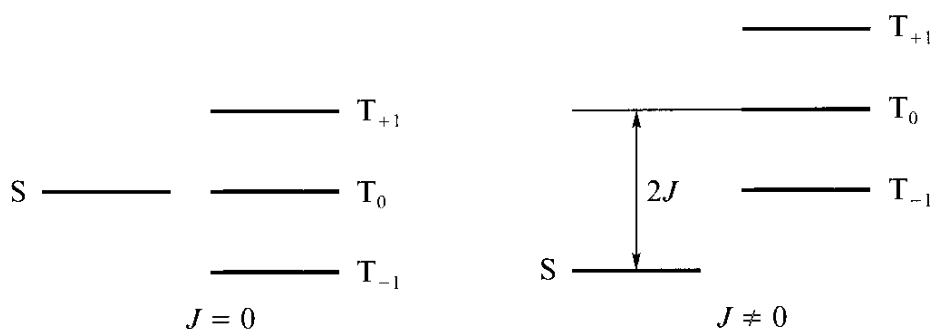
в мицеллах, релаксационный механизм также может вносить вклад в магнитно-спиновые эффекты.

В заключении этой лекции кратко коснемся двух вопросов.

Последовательное описание химической, молекулярной и спиновой динамики РП удастся с помощью кинетического уравнения для спиновой матрицы плотности РП [1, 2]. Пусть  $\rho(\{r\}, t)$  – парциальная матрица плотности подансамбля РП с заданным набором параметров  $\{r\}$ , которые задают взаимное расположение радикалов пары. Для нее можно записать кинетическое уравнение. Например, оно может иметь вид

$$\frac{\partial \rho(\{r\}, t)}{\partial t} = -i \frac{1}{\hbar} [\mathcal{H}(\{r\}), \rho(\{r\}, t)] + D_{AB} \Delta \rho(\{r\}, t) - \frac{K_S(r)}{2} [P_S \rho(\{r\}, t) + \rho(\{r\}, t) P_S],$$

где  $[\mathcal{H}, \rho] = \mathcal{H}\rho - \rho\mathcal{H}$  – коммутатор,  $\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$  – лапласиан,  $K_S$  – константа скорости рекомбинации синглетных РП. Первое слагаемое описывает спиновую динамику, второе – молекулярную динамику (взаимную диффузию радикалов пары), и третье – рекомбинацию синглет-

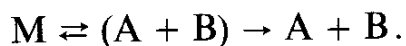


**Рис. 9.** Влияние обменного взаимодействия на уровни энергии РП.

ных РП (в последнем слагаемом  $P_S$  – оператор проектирования в синглетное состояние РП). Решив эти уравнения при соответствующих начальных и граничных условиях, можно рассчитать любые измеряемые на опыте величины. Например, вероятность рекомбинации РП равна

$$p = \int \frac{K_S(r)}{2} [P_S \rho(\{r\}, t) + \rho(\{r\}, t) P_S] d^3r.$$

И еще одно замечание. В этой лекции в фокусе внимания были радикалы, рекомбинация радикалов, поэтому речь все время шла о радикальных парах. Но все рассуждения относительно повторных столкновений одних и тех же партнеров, особенности парных столкновений применимы к любым реакциям типа



В качестве  $A$  и  $B$  могут выступать любые частицы, вовсе не обязательно им быть радикалами. Например, это могут быть электрон-дырочная пара в полупроводниках, пара радикал + триплетная молекула (скажем,  $R + O_2$ ), это может быть пара диамагнитных частиц. В последнем случае промежуточное короткоживущее состояние  $(A + B)$  может стать принципиально важным, например, если есть анизотропия реакционной способности партнеров в реакции  $A + B \rightarrow M$ .

## Литература

1. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М.: Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Наука, Сибирское отделение: Новосибирск 1978.
2. Salikhov K.M., Molin Yu.N., Sagdeev R.Z., Buchachenko A.L.: Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions, p. 419. Amsterdam: Elsevier 1984.
3. Rabinowitch E., Wood W.C.: Collision Mechanism and the Primary Photochemical Process in Solutions. Trans. Far. Soc. **32**, 1381–1387 (1936)
4. Сагдеев Р.З., Салихов К.М., Лешина Т.В., Камха М.А., Шейн М.И., Молин Ю.Н.: Влияние магнитного поля на радикальные реакции. Письма в ЖЭТФ **16**, 599–602 (1972)

# Лекция третья

## Влияние магнитных полей на химические реакции

В этой лекции качественно обсуждаются возможные виды полевой зависимости магнитного эффекта в радикальных реакциях, дается оценка ожидаемого магнитного эффекта. Приводятся экспериментальные данные по магнитному полевому эффекту. Кратко обсуждается магнитная предиссоциация в газофазных реакциях простых молекул. Отмечены некоторые перспективы применения магнитного полевого эффекта в химических реакциях.

- 1 Кинетический магнитный эффект.
- 2 Магнитный эффект в радикальных реакциях:
  - а) вероятность рекомбинации радикальных пар;
  - б) соотношение вероятностей рекомбинации РП с разными начальными спиновыми состояниями;
  - в) ожидаемые виды полевой зависимости вероятности рекомбинации РП;
  - г) количественная оценка ожидаемого магнитного эффекта.
- 3 Примеры магнитного эффекта в радикальных реакциях.
- 4 Оптимальные условия для наблюдения магнитного эффекта в радикальных реакциях.
- 5 Магнитный эффект в газофазных реакциях: магнитная предиссоциация.
- 6 Применение магнитного эффекта:
  - а) магнитный контроль реакции;
  - б) инструмент для исследования механизма реакции;
  - в) магнитобиология.

Как уже отмечалось в первой лекции, в этих лекциях речь идет только о влиянии сравнительно слабых магнитных взаимодействий на скорость химических реакций. Например, энергия сверхтонкого взаимодействия в  $\text{CH}_3$  радикале на 5 порядков меньше, чем тепловая энергия  $kT$  при комнатной температуре. Но это взаимодействие способно обеспечить синглет-триплетные (S-T) переходы в РП за несколько наносекунд. В силу малости энергии тех взаимодействий, которые ответственны за обсуждаемые магнитные эффекты, они не оказывают заметного влияния на константы равновесия, а могут только ускорить или замедлить элементарные стадии реакции. Поэтому речь в этих лекциях идет о кинетическом магнитном эффекте в реакциях. Магнитный эффект проявляет себя в конкуренции различных каналов превращения в элементарных стадиях реакции.

Наиболее впечатляющие результаты по влиянию магнитного поля получены для радикальных реакций, и именно на них мы сосредоточим основное внимание [1, 2].

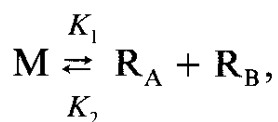
В радикальных реакциях магнитное поле влияет на спиновую динамику в РП, на долю РП в реакционноспособном спиновом состоянии (обычно это синглетное спиновое состояние). В результате магнитное поле изменяет вероятность рекомбинации РП. Вероятность рекомбинации зависит от начального спинового состояния РП. Для дальнейших рассуждений будем предполагать, что два радикала могут рекомбинировать только при выполнении двух условий: (а) партнеры РП должны оказаться на радиусе рекомбинации, т.е. радикалы должны сблизиться настолько, чтобы волновые функции неспаренных электронов сильно перекрывались и (б) РП должна быть в синглетном спиновом состоянии, учитывая, что в подавляющем большинстве молекул основное состояние является синглетным. Можно ввести три разные вероятности рекомбинации РП.

- а) Вероятность рекомбинации РП, которая в начальный момент находится в синглетном состоянии и партнеры пары разведены на радиус рекомбинации. Обозначим эту вероятность через  $s_p$ .
- б) Вероятность рекомбинации РП, которая в начальный момент находится в триплетном состоянии и партнеры пары разведены на радиус рекомбинации. Обозначим эту вероятность через  $t_p$ .
- в) Вероятность рекомбинации диффузионной РП, которая в начальный момент находится в синглетном и триплетном состоянии с вероятностями  $1/4$  и  $3/4$ , соответственно, и партнеры пары столкнулись на радиусе рекомбинации. Обозначим эту вероятность через  $p$ .

Эти вероятности не являются независимыми величинами. Очевидно, что

$$p = \frac{1}{4}(s_p + 3t_p).$$

Но есть еще одно интересное соотношение. Оно связано с тем, что синглет-триплетные переходы в РП не сдвигают равновесия в реакции



где  $K_1$  и  $K_2$  – константы скорости диссоциации молекулы и рекомбинации радикалов, соответственно. Предположим, что молекула диссоциирует из синглетного состояния и что партнеры пары в начальный момент оказываются на радиусе рекомбинации. Тогда очевидно, что  $K_1$  пропорциональна  $1 - s_p$ , т.е. доле РП, избежавших рекомбинации в клетке:  $K_1 = K_0(1 - s_p)$ , где  $K_0$  – константа скорости диссоциации М с образованием геминальной РП в синглетном состоянии.  $K_2$  пропорциональна  $p$ :  $K_2 = 4\pi r_{AB} D_{AB} p$ , где  $r_{AB}$  – радиус рекомбинации РП,  $D_{AB}$  – коэффициент взаимной диффузии партнеров РП. Таким образом, константа равновесия,  $K_{\text{равн}} \equiv K_2/K_1$ , пропорциональна  $p(1 - s_p)^{-1}$ . Так как спиновая динамика не меняет константы равновесия, то величина  $p(1 - s_p)^{-1}$  не должна зависеть от эффективности синглет-триплетных переходов в РП. Обозначим через  $\lambda$  вероятность рекомбинации РП, образовавшейся из синглетного предшественника, при условии отсутствия синглет-триплетных переходов в РП. Без S-T переходов в РП  $p = \lambda/4$ , так как только четверть диффузионных пар, а именно РП в синглетном состоянии, может рекомбинировать. Итак, имеем

$$\frac{p}{1 - s_p} = \frac{\lambda}{4(1 - \lambda)}.$$

Из приведенных соотношений получаем

$$s_p = \lambda - 3^T p(1 - \lambda), \quad p = \frac{\lambda}{4}(1 + 3^T p).$$

Отсюда можно сделать несколько интересных заключений.

- а) Достаточно найти влияние спиновой динамики на одну из трех введенных нами вероятностей рекомбинации. Две другие могут быть выражены через нее.
- б) Если спиновая динамика увеличивает вероятность рекомбинации РП, которая образовалась из триплетного предшественника, то та же спиновая динамика уменьшала бы вероятность рекомбинации РП, если бы РП образовалась из синглетного предшественника. Разный знак магнитного эффекта для РП с синглетным и триплетным предшественниками, т.е. разный знак магнитного эффекта для  $s_p$  и  $t_p$ , является очевидным: если РП стартует из синглетного состояния, то S-T смешивание в РП, а именно, переход РП в триплетное нереакционное состояние уменьшает вероятность рекомбинации. Если же та же РП стартует из триплетного состояния, то S-T смешивание в РП, т.е. переход РП в синглетное реакционное состояние влияет как раз наоборот – увеличивает вероятность рекомбинации РП.
- в) Знак магнитного эффекта одинаков для диффузионных пар и для геминальных пар, образовавшихся из триплетного предшественника. Это связано с тем, что при случайной встрече двух радикалов синглетные

пары преимущественно рекомбинируют, так что в результате диффузионные РП оказываются преимущественно в триплетном (нереакционном) состоянии.

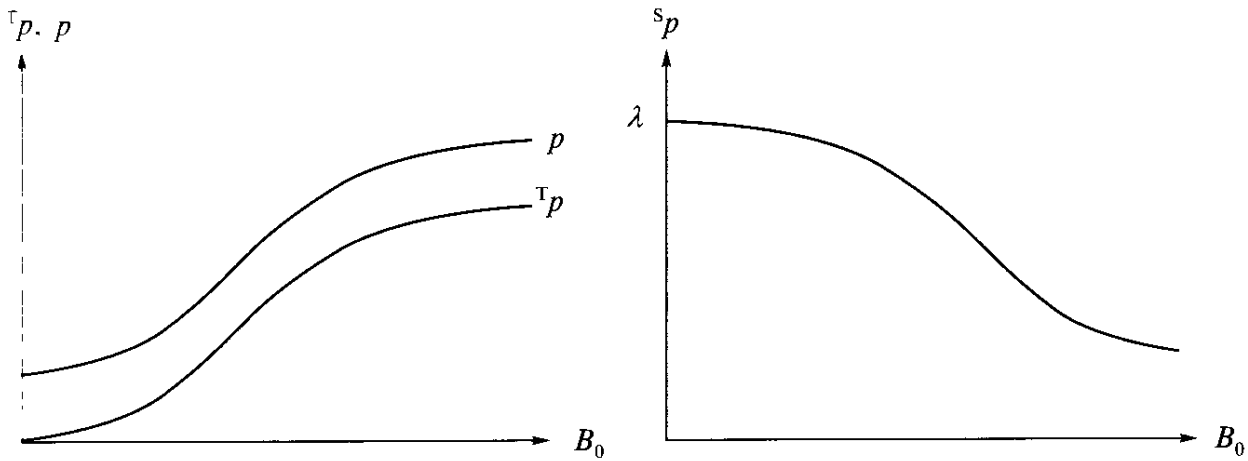
- г) Если реакционная способность радикалов высокая и  $\lambda \rightarrow 1$ , то  ${}^s p \rightarrow \lambda$ , т.е. для синглетно-рожденных РП спиновая динамика практически не успевает проявиться. Для таких радикалов магнитный эффект в диффузионных парах составляет 3/4 магнитного эффекта для геминальных пар, имевших триплетного предшественника.

Приведенные выше соотношения между вероятностями рекомбинации РП выполняются при условии, что геминальные РП образуются на радиусе рекомбинации. Если в момент образования геминальной РП партнеры пары разделены на большее расстояние, то ситуация изменяется, вероятность рекомбинации пары начинает зависеть от спиновой динамики до первого столкновения на радиусе рекомбинации, и соотношения между разными вероятностями рекомбинации также начинают зависеть от эффективности S-T переходов до первого сближения на расстояние рекомбинации радикалов пары. Более подробное обсуждение этого вопроса можно найти в [1, 2].

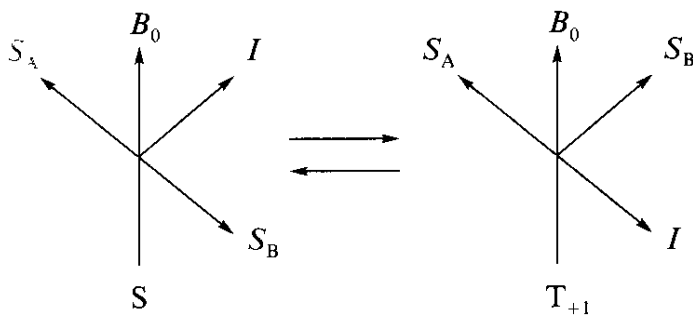
Проведенное в предыдущей лекции обсуждение спиновой динамики РП, некоторых механизмов синглет-триплетных переходов позволяет качественно предсказать вид полевой зависимости рекомбинации РП. Очевидно, в случае триплетного предшественника геминальной пары S-T переходы увеличивают вероятность рекомбинации РП, так как без S-T переходов такая РП не может рекомбинировать. Если же предшественник РП находился в синглетном состоянии, то S-T переходы уменьшают вероятность рекомбинации, так как они переводят РП из реакционноспособного синглетного состояния в триплетное состояние, в котором мы считаем рекомбинацию запрещенной. Имея в виду эти соображения, рассмотрим полевую зависимость рекомбинации РП для некоторых механизмов S-T переходов.

*$\Delta g$ -механизм S-T переходов.* Как было показано в предыдущей лекции, разница зеемановских частот спинов неспаренных электронов РП за счет различия  $g$ -факторов радикалов пары смешивает синглетное и триплетное состояния РП. Этот механизм обеспечивает переходы из синглетного состояния РП только в одно из триплетных состояний  $T_0$ . Согласно обсуждению в предыдущей лекции частота S- $T_0$  переходов РП растет с увеличением индукции магнитного поля. Поэтому для этого механизма синглет-триплетных переходов с ростом  $B_0$   ${}^s p$  должна уменьшаться,  ${}^t p$  и  $p$  должны увеличиваться (см. рис. 1).

*СТВ-механизм S-T переходов.* В предыдущей лекции также отмечалось, что синглет-триплетные переходы в РП могут индуцироваться сверхтонким взаимодействием неспаренных электронов с магнитными ядрами. В этом случае качественно можно рассуждать так. В сильных магнитных полях, которые намного больше локальных СТВ полей, СТВ индуцирует переходы между синглетным состоянием и одним из триплетных состояний  $T_0$ . Два других из триплетных состояний,  $T_{+1}$  и  $T_{-1}$ , не вовлекаются изотропным СТВ в S-T динамику. В слабых магнитных полях ситуация прин-



**Рис. 1.** Полевая зависимость вероятности рекомбинации радикальных пар для  $\Delta g$ -механизма синглет-триплетных переходов.

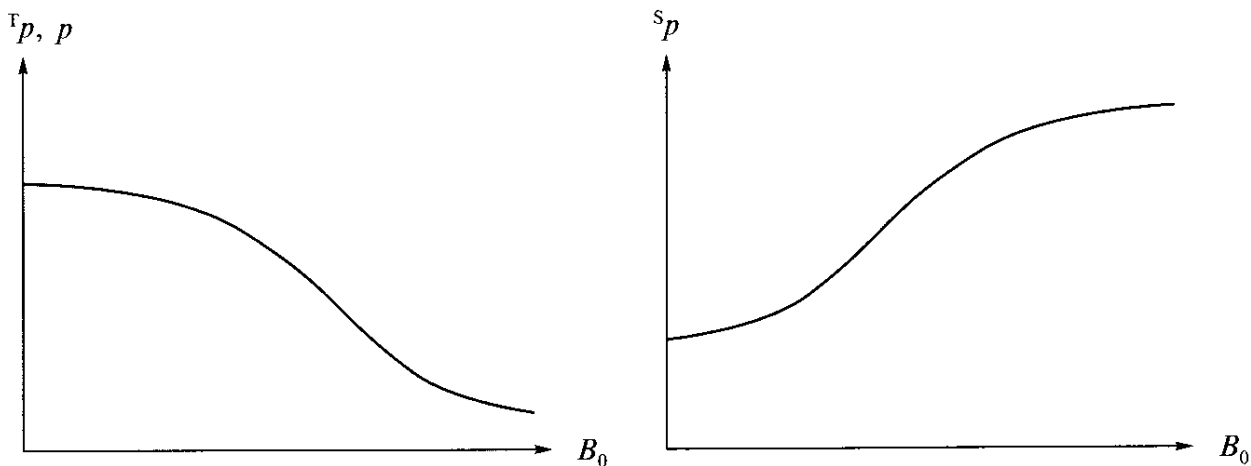


**Рис. 2.** Векторная модель  $S-T_{+1}$  перехода, вызванного СТВ неспаренного электрона  $S_B$  с магнитным ядром в слабых магнитных полях.

ципиально меняется, возможны взаимные перевороты электронного и ядерного спинов (флип-флоп переход) (см. рис. 2). Таким образом, в слабых магнитных полях в принципе возможны переходы между синглетным состоянием и всеми тремя триплетными подуровнями. Отсюда можно ожидать, что в случае СТВ-механизма  $S-T$  конверсии РП с ростом индукции магнитного поля уменьшается число каналов конверсии, так как в сильных магнитных полях эффективны только  $S-T_0$  переходы, в то время как в слабых магнитных полях еще могут происходить переходы  $S-T_{+1}$  и  $S-T_{-1}$ . В результате эффективность  $S-T$  смешивания в РП должна падать с ростом индукции магнитного поля. На основании этих рассуждений следовало бы ожидать, что для СТВ-механизма  $S-T$  динамики  $s_p$  должна расти, а  $p^T$  и  $p$  должны падать с ростом поля (см. рис. 3).

Однако детальный анализ показывает, что ситуация немного сложнее [3]. Оказывается, что изотропное СТВ сохраняет суммарный спин электронов и ядер РП в нулевом (или очень слабом) магнитном поле. Поэтому надо более внимательно проанализировать спиновую динамику в РП. Рассмотрим РП, спин-гамильтониан которой включает зеемановскую энергию электронов и СТВ, а также в общем случае обменное взаимодействие (отметим, что для приводимых здесь рассуждений наличие или отсутствие обменного взаимодействия не имеет принципиального значения),

$$\mathcal{H} = g_A \beta B_0 S_{Az} + g_B \beta B_0 S_{Bz} + A S_B I - J \left( \frac{1}{2} + 2 S_A S_B \right),$$



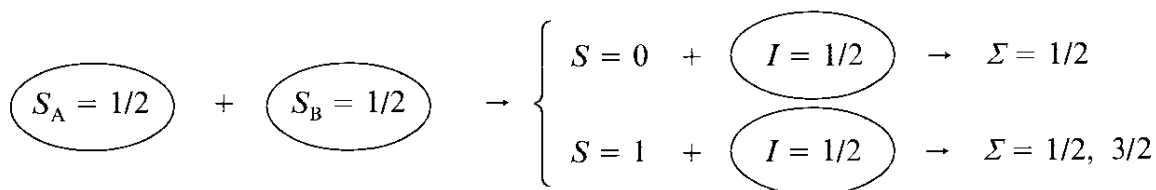
**Рис. 3.** Ожидаемая на основе качественных рассуждений полевая зависимость вероятностей рекомбинации РП для СТВ-механизма синглет-триплетных переходов в РП.

В нулевом магнитном поле этот гамильтониан коммутирует с оператором полного спина РП

$$\Sigma^2 = (S_A + S_B + I)^2.$$

Отсюда следует, что спиновая динамика РП в нулевом магнитном поле происходит так, что  $\Sigma$  не должна меняться. Это дополнительное ограничение на характер движения спинов в итоге уменьшает число возможных каналов S-T конверсии РП в нулевом и очень слабых магнитных полях. Ситуацию можно пояснить с помощью таких рассуждений. Суммарный спин двух электронов по правилу сложения моментов равен 0 или 1. Суммарный спин двух электронов и одного ядра со спином 1/2 равен 1/2 и 3/2. Суммарный спин  $\Sigma = 3/2$  получается из триплетного состояния электронов (спин 1) и дублета для ядра (спин 1/2). Суммарный спин  $\Sigma = 1/2$  получается двояким образом.  $\Sigma = 1/2$  получается из сложения спина  $S = 0$  двух электронов в синглетном состоянии со спином ядра  $I = 1/2$  или из сложения спина  $S = 1$  двух электронов в триплетном состоянии со спином ядра  $I = 1/2$  (см. рис. 4).

Если спиновая динамика должна происходить с сохранением суммарного спина электронов и ядра, то в S-T динамике участвуют только два дублета с  $\Sigma = 1/2$ . Квартет с  $\Sigma = 3/2$  не участвует в этом процессе. Отсюда следует, что в нулевом магнитном поле только одна треть РП, рож-

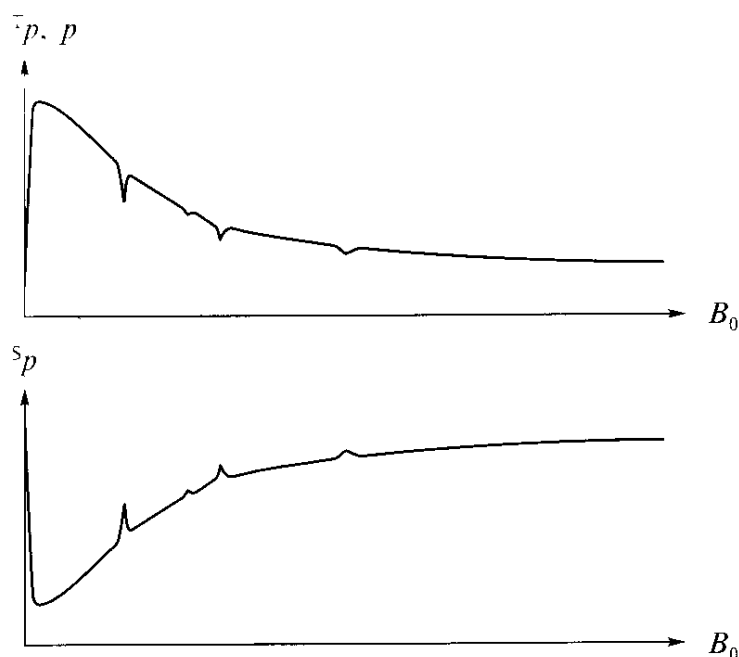


**Рис. 4.** Схема сложения спиновых моментов РП с одним магнитным ядром со спином  $I = 1/2$ . Спиновая динамика, вызванная обменным взаимодействием между радикалами и изотропным СТВ с магнитным ядром, смешивает два состояния с  $\Sigma = 1/2$  (два дублета), но не смешивает дублеты с квартетом (состояние с  $\Sigma = 3/2$ ).



денных в триплетном состоянии, может перейти в синглетное состояние под действием изотропного СТВ. Как уже не раз отмечалось, СТВ в сильных магнитных полях вызывает S-T конверсию также только в одной трети РП, а именно, в сильных полях изотропное СТВ вызывает переходы между S и только одним из триплетных состояний –  $T_0$ . В промежуточных магнитных полях суммарный спин  $\Sigma$  не должен сохраняться, так что в синглет-триплетную конверсию РП вклад вносит больше каналов, и эффективность S-T смешивания проходит через максимум с ростом индукции магнитного поля (см. рис. 5). Но ситуация оказывается еще более интересной. В промежуточных магнитных полях иногда появляются еще инварианты спиновой динамики, это приводит к уменьшению эффективности S-T смешивания при некоторых определенных значениях индукции магнитного поля (см. рис. 5). Особыми точками являются точки пересечения спиновых уровней энергии [4].

Ожидаемый характер полевой зависимости вероятности рекомбинации РП для S-T переходов, индуцированных парамагнитной релаксацией свободных радикалов, зависит от конкретного механизма релаксации. Например, одним из типичных механизмов парамагнитной релаксации радикалов в растворах является анизотропное сверхтонкое взаимодействие, которое случайным образом изменяется за счет вращательной диффузии радикалов. В этом случае скорость парамагнитной релаксации задается величинами типа  $\langle V^2 \rangle \tau_r$ ,  $\langle V^2 \rangle \tau_r (1 + \omega_0^2 \tau_r^2)^{-1}$ , где  $V$  – гамильтониан анизотропного СТВ,  $\tau_r$  – характерное время вращательной диффузии радикалов,  $\omega_0$  – зеемановская частота неспаренного электрона, причем эта частота растет с ростом магнитной индукции  $B_0$ ,  $\omega_0 \propto B_0$ . Следовательно, когда парамагнитная релаксация связана с анизотропным СТВ, скорость релаксации и, как результат, скорость S-T переходов в РП уменьшаются с ростом магнитной индукции.



**Рис. 5.** Ожидаемая полевая зависимость вероятностей рекомбинации РП для СТВ-механизма синглет-триплетных переходов [4].

Итак, видно, что в принципе магнитное поле изменяет вероятность рекомбинации РП. Но как велик этот эффект количественно? Расчеты, проведенные на основе решения кинетического уравнения для спиновой матрицы плотности РП, показывают, что при типичных значениях молекулярно-кинетических и магнитно-резонансных параметров спиновая динамика в РП изменяет вероятность рекомбинации РП на величину порядка 1/10 для рекомбинации незаряженных радикалов в гомогенных растворах. Эту оценку можно получить с помощью теории возмущений. Обозначим через  $V_{S,T}$  матричный элемент перехода между синглетным и триплетным состояниями РП. В частотных единицах эта величина равна  $V_{S,T}/\hbar$ . Рассчитанная в рамках теории возмущений вероятность S-T перехода равна

$$p \cong \frac{V_{S,T}^2 \tau^2}{\hbar^2}.$$

Если  $\tau = 10$  нс и  $V_{S,T} = 3 \cdot 10^7$  рад/с, то  $p \cong 1/10$ . Именно в эту область редко попадают параметры органических РП.

Приведем некоторые экспериментальные данные по магнитному эффекту. Для иллюстрации отобраны результаты, полученные разными группами исследователей. Это дает возможность упомянуть хотя бы некоторые имена ученых, внесших большой вклад в развитие спиновой химии.

Начнем с работы Молина Ю. Н., Сагдеева Р. З. с соавторами. Как уже говорилось в первой лекции, они изучали реакцию пентафторбензилхлорида с бутиллитием в гексане [5]. Схема этой реакции приведена на рис. 6.

Реакция была проведена в разных по напряженности магнитных полях. Показано, что отношение несимметричного продукта АВ к симметричному продукту АА растет с ростом поля на 30–40% (см. первую лекцию).

Этот результат был интерпретирован нами в рамках СТВ-механизма S-T переходов в РП. Геминальная пара имеет своими предшественниками молекулы в синглетном состоянии. Продукт АВ образуется в основном в результате рекомбинации геминальных пар. Симметричный продукт АА появляется только в результате реакции радикалов, избежавших рекомбинации в геминальных парах и вышедших из клетки в объем раствора. Наблюдаемая на опыте полевая зависимость выхода АВ/АА может быть понята в рамках СТВ-механизма синглет-триплетных переходов в РП. Эффективность S-T переходов, индуцированных СТВ, в целом уменьшается с ростом магнитного поля. Соответственно увеличивается веро-

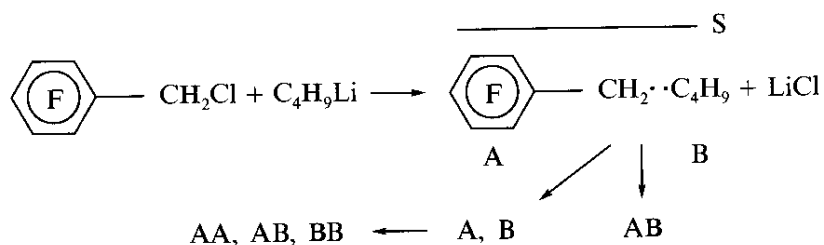
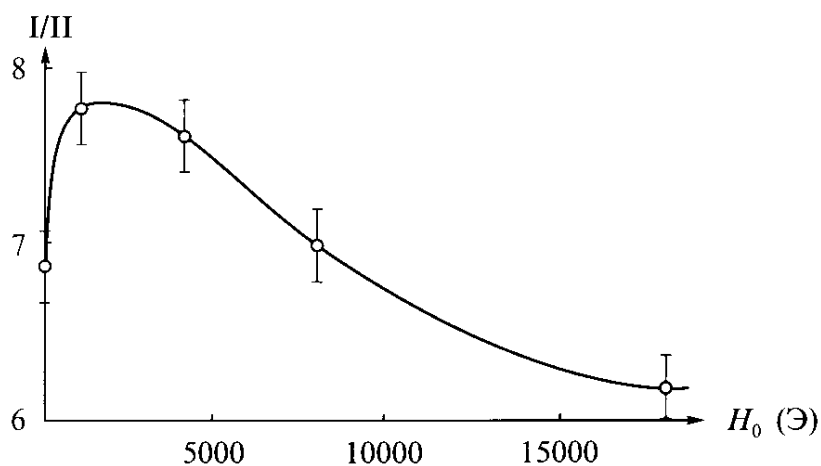


Рис. 6. Схема реакции пентафторбензилхлорида с бутиллитием [5].

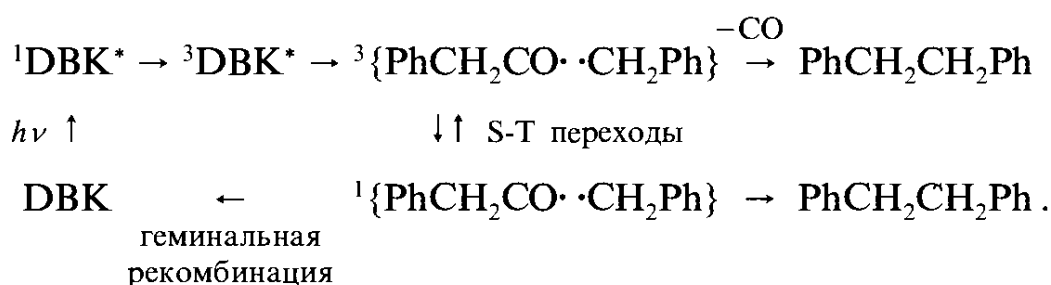


**Рис. 7.** Полевая зависимость выхода продуктов в реакции декафтордифенилхлорметана с бутиллитием в додекане [6].

ятность геминальной рекомбинации РП в случае синглетного начального состояния РП, как это имеет место в данной реакции. Таким образом, магнитный полевой эффект в радикальных реакциях был впервые наблюден для СТВ-механизма синглет-триплетных переходов, когда внешнее магнитное поле влияет на спиновую конверсию РП опосредованно: в разных по напряженности магнитных полях СТВ по-разному смешивает синглет и триплет.

Внешнее магнитное поле непосредственно определяет эффективность S-T переходов в РП для  $\Delta g$ -механизма. Проявление магнитного полевого эффекта за счет разности  $g$ -факторов радикалов пары демонстрирует результат работы [6]. Для реакции декафтордифенилхлорметана с бутиллитием в додекане было получено, что отношение продуктов I (декафтордифенилбутилметан) и II (бис-декафтордифенилэтан-1,2) с ростом поля проходит через максимум (рис. 7). Механизм этой реакции аналогичен механизму приведенной выше реакции пентафторбензилхлорида с бутиллитием. Поэтому рост отношения продуктов с полем также объясняется СТВ-механизмом S-T переходов в геминальной РП. Но в полях 5000–15000 эрстед проявляется уже другой,  $\Delta g$ -механизм S-T переходов. В рамках этого механизма эффективность S-T переходов растет с ростом поля, и поэтому с ростом поля уменьшается вероятность рекомбинации геминальных РП, которые родились в синглетном состоянии.

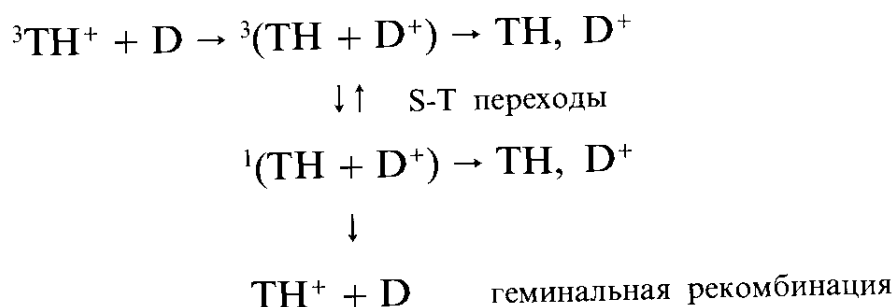
Еще одним примером проявления  $\Delta g$ -механизма магнитного эффекта может служить фотохимическое разложение дибензилкетона, изученное Турро Н. Дж. с соавторами [7]:



Применялись поля с напряженностью до 145000 эрстед. О фотолизе дибензилкетона и о работах Турро с сотрудниками предполагается подроб-

нее изложить в следующей лекции в связи с магнитным изотопным эффектом.

$\Delta g$ -механизм S-T переходов в РП иллюстрируют и результаты работы Штайнера У. (см., например, [8]). Он обнаружил магнитный полевой эффект в выходе радикалов в реакции переноса электрона на триплетно-возбужденную молекулу красителя от доноров – галогенпроизводных анилина. Присутствие тяжелых атомов брома или йода приводит к тому, что появляется большая разница  $g$ -факторов в РП. Схема изученной им реакции такова:



Измерялась концентрация радикалов ТН, избежавших геминальной (клеточной) рекомбинации в РП. За счет разности  $g$ -факторов с ростом магнитного поля эффективность переходов из начального триплетного состояния в реакционное синглетное состояние растет, растет доля геминальной рекомбинации, уменьшается доля радикалов, избежавших геминальной рекомбинации и вышедших в объем раствора. Магнитный эффект был определен как

$$R = \frac{A_B - A_0}{A_0},$$

где  $A_B$  и  $A_0$  – концентрации радикалов ТН в магнитном поле  $B_0$  и в нулевом (земном) магнитном поле, соответственно. Полученная в эксперименте полевая зависимость  $R$  (см. рис. 8) согласуется с тем, что ожидается для  $\Delta g$ -механизма магнитного эффекта для геминальной рекомбинации РП с начальным триплетным состоянием.

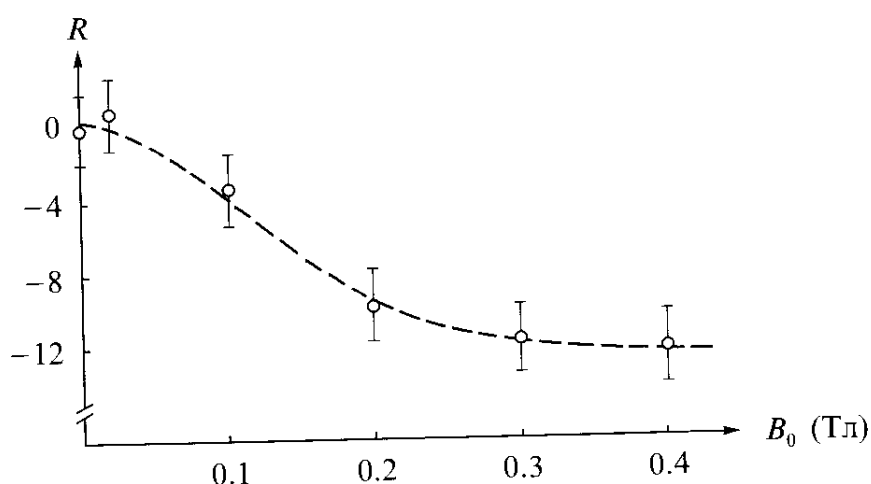
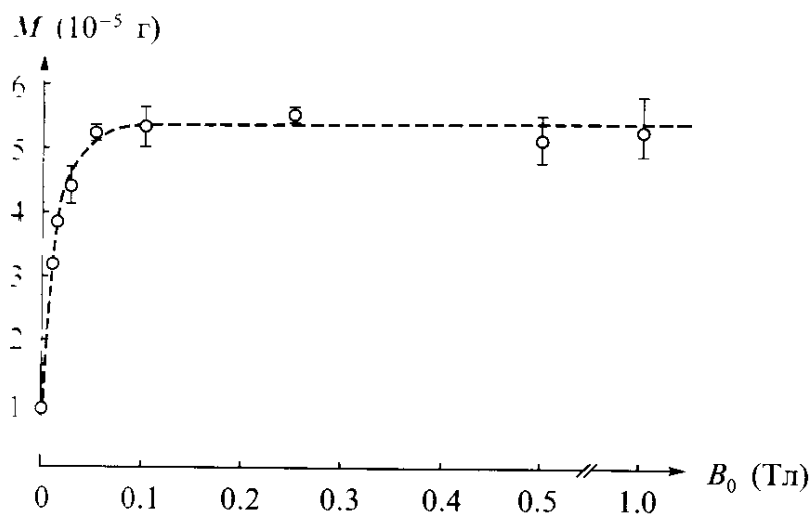


Рис. 8. Полевая зависимость магнитного эффекта  $R$  [8].

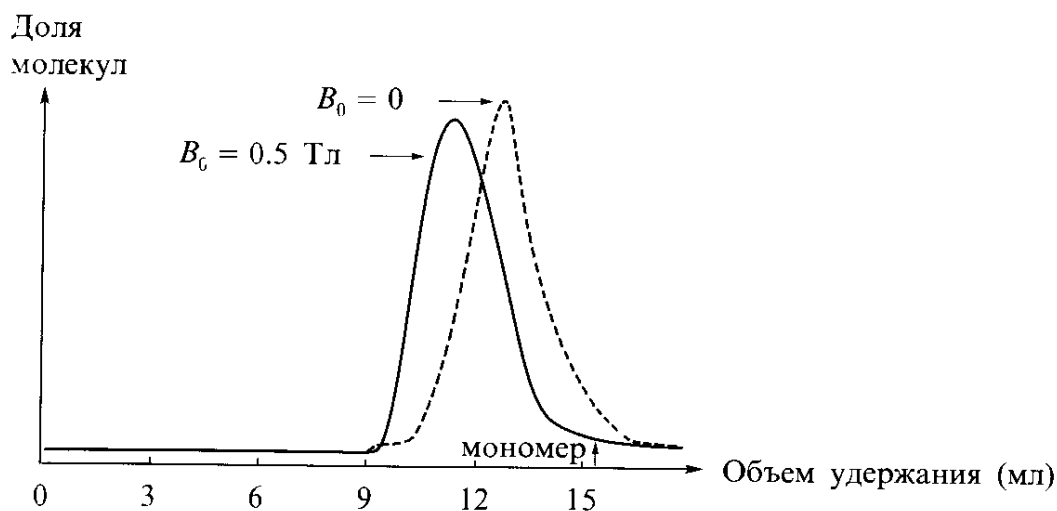


**Рис. 9.** Влияние внешнего магнитного поля на средний молекулярный вес [9].

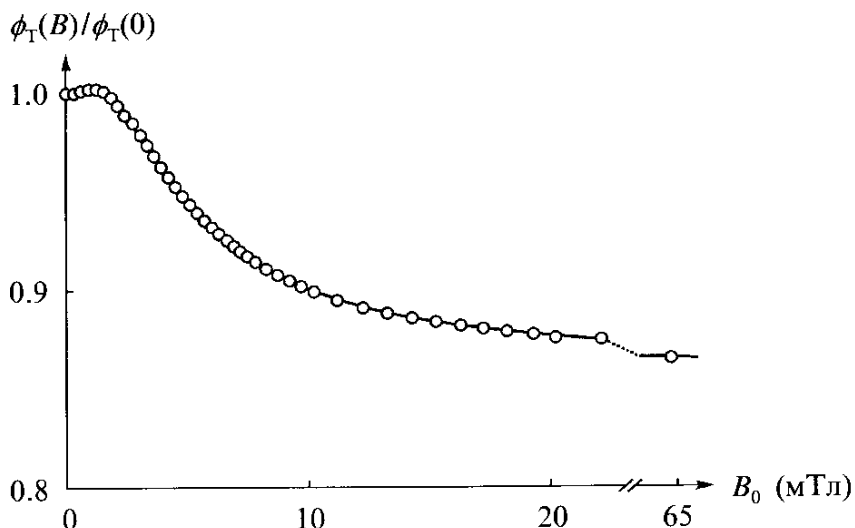
Турро Н. Дж. с соавторами установил влияние внешнего магнитного поля на реакцию эмульсионной полимеризации, индуцированной фотораспадом дибензилкетона [9]. На рис. 9 приведена полученная в эксперименте полевая зависимость среднего молекулярного веса полистирола, определенная по вязкости.

На рис. 10 показано распределение полистирола по молекулярным весам в нулевом магнитном поле и в поле 0.5 тесла. Увеличение среднего молекулярного веса в сильном поле объясняется так. Фотораспад дибензилкетона дает триплетную РП в мицелле. Мицеллу можно рассматривать как суперклетку для радикалов. Радикалы иницируют цепную реакцию полимеризации. Рекомбинация радикалов обрывает цепь. Но рекомбинация РП возможна только после перехода в синглетное состояние. В рассматриваемой системе основным механизмом S-T переходов является СТВ-механизм. Эффективность СТВ-механизма уменьшается с ростом напряженности внешнего поля. Отсюда с ростом поля увеличивается время, в течение которого РП остается в триплетном состоянии, полимерная цепь получается более длинной (рис. 10).

Веллер А. с соавторами изучил эффект магнитного поля в образовании триплетно-возбужденных молекул в результате рекомбинации ион-

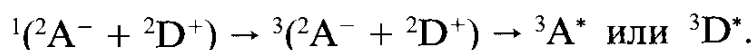


**Рис. 10.** Влияние магнитного поля на распределение по молекулярным весам полистирола, полученного эмульсионной полимеризацией [9].



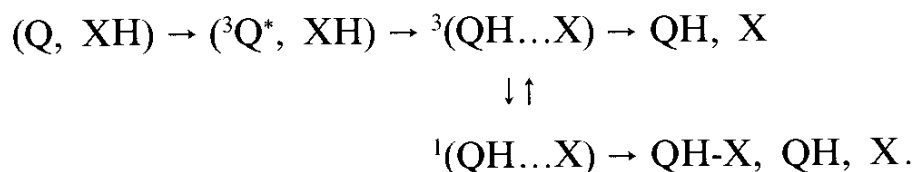
**Рис. 11.** Полевая зависимость выхода триплетных возбужденных молекул в реакции пирена с N,N-диметил-p-толуидином [10].

радикальных пар [10]. Фотоиндуцированный перенос электрона создает синглетные ион-радикальные пары. В результате спиновой динамики эти пары могут перейти в триплетное состояние. Рекомбинация пар в триплетном состоянии дает триплетно-возбужденную молекулу  ${}^3A^*$  или  ${}^3D^*$ :

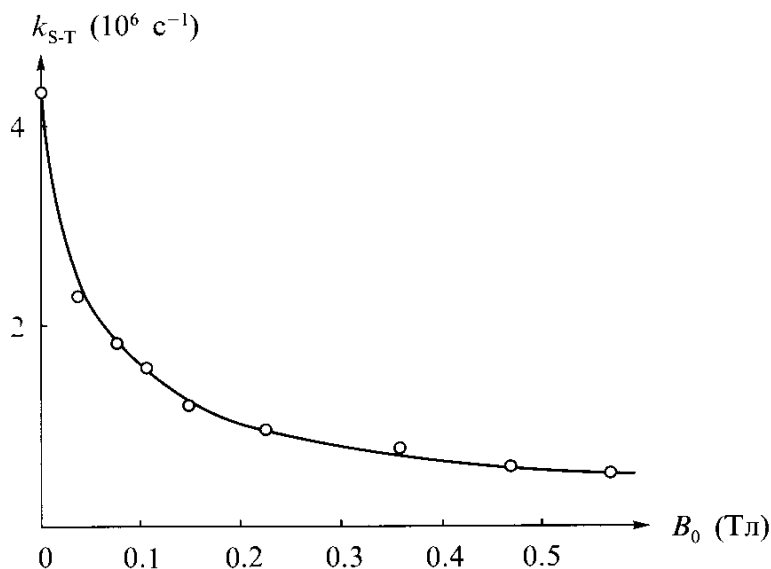


Квантовый выход  $\phi_T$  триплетных возбужденных молекул измерялся по интенсивности задержанной флуоресценции. Магнитный эффект определялся как отношение квантовых выходов триплетов в поле с индукцией  $B_0$  к выходу триплетов в отсутствие поля. Эксперимент показал (см. рис. 11), что с ростом поля квантовый выход триплетно-возбужденных молекул уменьшается. Этот результат объясняется СТВ-механизмом S-T переходов в данной ион-радикальной паре.

Много интересных результатов по влиянию магнитного поля было получено для реакции отрыва атома водорода электронно-возбужденной триплетной молекулой. Было показано, что магнитный эффект значительный при проведении реакции в мицеллярных растворах, так как внутри мицеллы РП имеет достаточно времени для спиновой эволюции. Приведем только один пример. Реакция отрыва водорода квинолином (Q) (quinoline) от ксантена (XН) (xanthene) в мицеллярном растворе додецилсульфата натрия протекает по схеме



РП в синглетном состоянии могут рекомбинировать. Было показано [11], что скорость S-T конверсии РП  $k_{S-T}$  уменьшается в несколько раз при увеличении индукции магнитного поля до 0.5 тесла (см. рис. 12). Это согласуется с ожидаемым магнитным эффектом для индуцированного анизо-

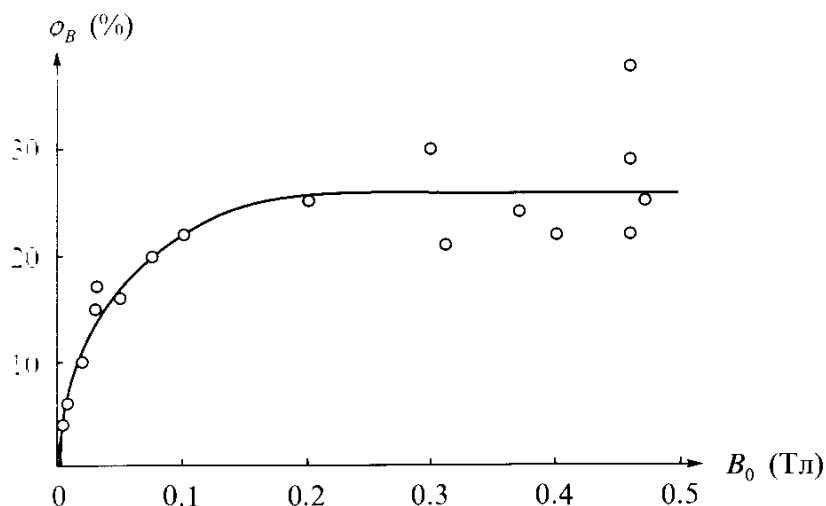


**Рис. 12.** Полевая зависимость константы скорости синглет-триплетной конверсии [11].

тропным СТВ релаксационного механизма S-T переходов в радикальной паре, которая возникает в триплетном состоянии.

В качестве еще одной иллюстрации магнитного полевого эффекта за счет СТВ-механизма S-T переходов в РП приведем результат работы Турро Н. Дж. с соавторами [12]. Была изучена кинетика переноса электрона от фотовозбужденного  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  на N,N'-диметилвиологен ( $\text{MV}^{2+}$ ) в мицеллярном растворе. В эксперименте измерялся квантовый выход радикалов  $\text{MV}^+$ ,  $\phi_B$ , избежавших геминальной рекомбинации внутри мицеллы и вышедших в объем раствора. При увеличении индукции магнитного поля выход этих радикалов возрос на 20–30% [12]. На рис. 13 приведена полевая зависимость  $\phi_B = (C_B - C_0)/C_0$ , где  $C_B$ ,  $C_0$  – концентрация  $\text{MV}^+$  в магнитном поле и в отсутствие поля, соответственно. Наблюдаемая полевая зависимость вероятности для РП, рожденной в триплетном состоянии, избежать геминальной рекомбинации соответствует релаксационному механизму S-T переходов в РП, индуцированным случайной модуляцией анизотропного СТВ вращательной диффузией радикалов.

Есть примеры влияния переменных магнитных полей на радикальные реакции. Влияние переменных полей носит резонансный характер. На



**Рис. 13.** Полевая зависимость выхода радикалов  $\text{MV}^+$   $\phi_B$  [12].

основе этих резонансных эффектов развиты уникальные методы регистрации спектров ЭПР короткоживущих РП. Об этом будет отдельная лекция, поэтому здесь эти результаты не приводятся.

Можно сформулировать некоторые условия, которые благоприятствуют наблюдению магнитного полевого эффекта в реакциях с участием радикальных пар.

Очевидно, что для магнитного полевого эффекта благоприятна спиновая селективность рекомбинации РП: отличие вероятности рекомбинации РП в синглетном состоянии и в триплетном состоянии. Обычно это условие выполняется. Но не всегда. Например, рекомбинация электрон-дырочных пар может быть одинаково эффективной в синглетном и триплетном состояниях. В такой ситуации для наблюдения магнитного эффекта надо, чтобы различались продукты рекомбинации в синглетном и триплетном состояниях. Например, рекомбинация пар может дать возбужденную молекулу в синглетном состоянии, что сопровождается флуоресценцией, или возбужденную молекулу в триплетном состоянии, что сопровождается фосфоресценцией.

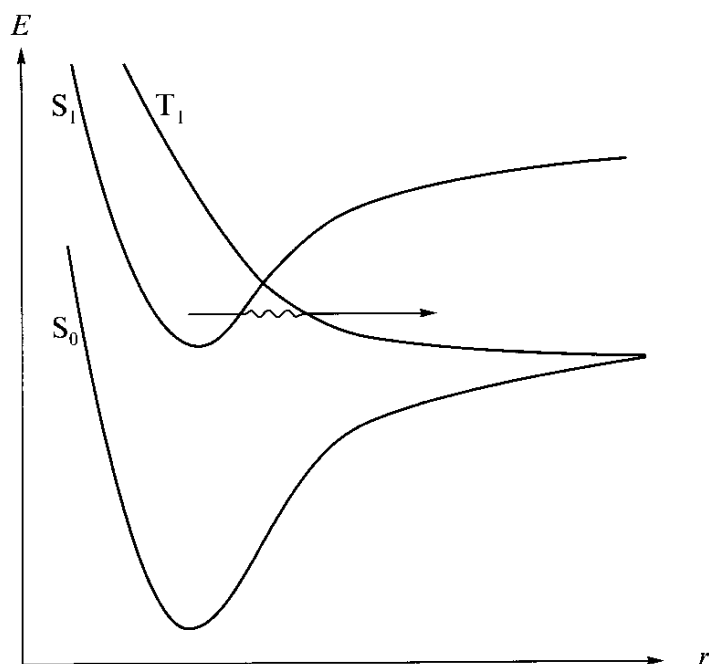
Очень важно иметь оптимальное время жизни РП. В невязких растворах время жизни РП довольно короткое, меньше или порядка наносекунд, и поэтому для реакций в невязких жидкостях магнитные эффекты слабо выражены при типичных значениях разности  $g$ -факторов и констант СТВ радикалов. Но очень большое время жизни РП тоже нежелательно, так как при этом независимо от индукции магнитного поля успеет установиться статистическое распределение РП по синглетному и триплетному состояниям. Оптимальным является время жизни РП, которое соизмеримо со временем синглет-триплетных переходов в РП. Например, для реакции РП в мицеллах реализуется такое оптимальное время жизни. Поэтому не удивительно, что именно в мицеллярных растворах наблюдаются часто магнитные эффекты.

Радикальные реакции суть не единственный тип химических реакций, для которых установлен магнитный полевой эффект. Есть и другие примеры. Очень интересная область – влияние магнитного поля на поведение электронно-возбужденных молекул в газовой фазе. Давно известным примером, вошедшим в учебники, является магнитная преддиссоциация молекулы йода в газе. Схематически преддиссоциация молекул показана на рис. 14. Процесс происходит в последовательности  $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow T_1$ .

Нагакура С. с соавторами провел многочисленные исследования магнитных эффектов в газофазных реакциях. Приведем только один результат их исследований: тушение флуоресценции возбужденных молекул цезия в магнитном поле [13]. С пикосекундным разрешением измерялась интенсивность флуоресценции после возбуждения  $Cs_2$  в возбужденное синглетное состояние. Во внешнем магнитном поле разрешен магнитный дипольный переход в триплетный терм, в котором молекула диссоциирует на два атома цезия. Термы  $Cs_2$  приведены на рис. 15.

За счет магнитной преддиссоциации во внешнем магнитном поле время жизни молекулы в возбужденном синглетном состоянии уменьшается.

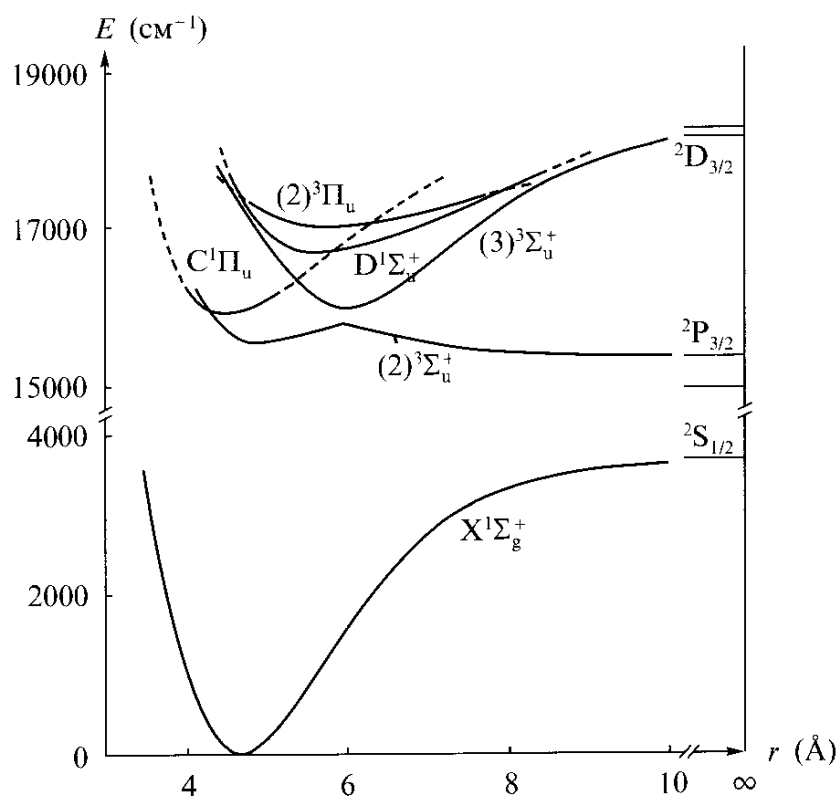




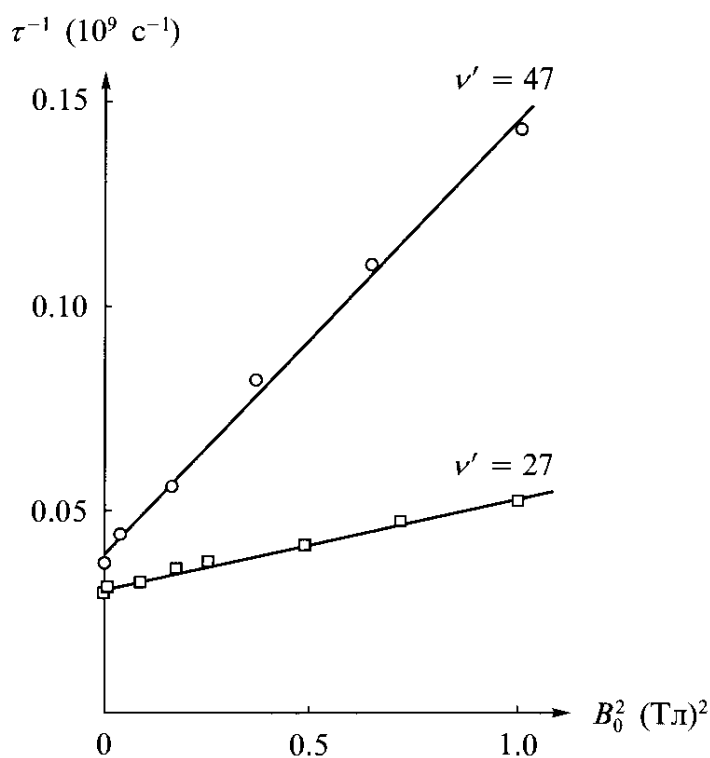
**Рис. 14.** Зависимость энергии электронных термов от координаты реакции. Стрелкой показана преддиссоциация молекул.

На рис. 16 приведена полевая зависимость скорости затухания флуоресценции  $\tau^{-1}$  с ростом магнитного поля.

Квадратичный рост этой скорости объясняется тем, что матричный элемент для магнитного дипольного перехода из связывающего синглетного термина в несвязывающий триплетный терм пропорционален индукции магнитного поля, и отсюда во втором порядке теории возмущений скорость преддиссоциации пропорциональна квадрату индукции поля. Наклоны двух линий с разными номерами колебательных состояний  $\nu'$  отличаются из-за того, что для переходов из разных колебательных состояний Франк-Кондоновские факторы разные.



**Рис. 15.** Зависимость энергии электронных термов  $\text{Cs}_2$  от расстояния между атомами Cs [13].



**Рис. 16.** Полевая зависимость скорости распада возбужденного состояния [13]. Приведены результаты для двух колебательных состояний молекулы,  $v'$  – номер колебательного состояния.

Возникает вопрос, как можно использовать влияние внешнего магнитного поля на химические реакции. Здесь можно говорить о разных перспективах. Отметим три из них.

Магнитный полевой эффект может найти технологические применения как способ управления химическими реакциями. Например, уже приводились результаты, которые указывают на возможность контроля молекулярным весом полимерных молекул в процессе эмульсионной полимеризации с помощью магнитного поля. Можно думать, что есть обещающая перспектива в магнитном контроле цепными радикальными реакциями, в управлении длиной цепи с помощью внешнего магнитного поля, в управлении пределами воспламенения и др.

Магнитный полевой эффект может применяться для изучения механизма химических реакций, для выяснения деталей элементарных химических актов. Например, в молекулярной фотохимии важно знать, какое из электронно-возбужденных состояний молекулы участвует в элементарном акте. В рамках схемы Яблонского выбор надо сделать между первыми двумя возбужденными состояниями: синглетным  $S_1$  и триплетным  $T_1$ . Как уже отмечалось, магнитный полевой эффект имеет противоположные знаки для рекомбинации РП в случае синглетного или триплетного предшественника. Характерная для модели РП полевая зависимость магнитного эффекта в реакции может служить доказательством того, что в данной реакции радикальные стадии играют роль, даже если эти радикалы не удастся непосредственно детектировать.

Изучение магнитного полевого эффекта в химических реакциях вызывает интерес с точки зрения магнитобиологии. Влияние магнитных полей на живые организмы занимает людей давно. Но в этом направлении известно очень мало. Поэтому естественно специалисты в области магнитобиологии с интересом воспринимают результаты спиновой химии. При-

ведем один пример: для объяснения механизма навигации птиц профессор Иллинойского университета Шультен К. предложил модель магнитного контроля, основанный на влиянии внешнего магнитного поля на рекомбинацию РП по механизму анизотропного сверхтонкого взаимодействия.

## Литература

1. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М.: Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение 1978.
2. Salikhov K.M., Molin Yu.N., Sagdeev R.Z., Buchachenko A.L.: Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions. Amsterdam: Elsevier 1984.
3. Salikhov K.M.: On the Largest Possible Contribution from Hyperfine Interactions to the Recombination Probability of Radical Pairs. Chem. Phys. **82**, 163–169 (1983)
4. Сухенко С.А., Пуртов П.А., Салихов К.М.: Проявление пересечения уровней энергии спинов радикальных пар в магнитных эффектах и в эффектах химической поляризации ядер. Химическая физика **1**, 21–27 (1983)
5. Сагдеев Р.З., Салихов К.М., Лешина Т.В., Камха М.А., Шеин М.И., Молин Ю.Н.: Влияние магнитного поля на радикальные реакции. Письма в ЖЭТФ **16**, 599–602 (1972)
6. Подоплелов А.В., Сагдеев Р.З., Лешина Т.В., Гришин Ю.А., Молин Ю.Н.: Проявление  $\Delta g$ -механизма влияния магнитного поля в реакции декафтордифенилхлорметана с бутиллитием. ДАН СССР **225**, 866–867 (1975)
7. Turro N.J., Chung Ch.-J., Jones G., Becker W.G.: Photochemistry in Ultrahigh Laboratory Magnetic Fields. Photolysis of Micellar Solutions of Dibenzyl Ketones and Phenylbenzyl Ketones at 145000 G. Observation of  $\Delta gH$  Effect on the Cage Reaction. J. Phys. Chem. **86**, 3677–3679 (1982)
8. Steiner U.: Magnetic Field Effect on the Radical Yield of Electron Transfer Reactions between a Dye Triplet and Heavy Atom Substituted Electron Donors. Z. Naturforsch. A **34**, 1093–1098 (1979)
9. Turro N.J., Chow V-F., Chung Ch.-J., Tung Ch.-Ho: Magnetic Field and Magnetic Isotope Effects on Photoinduced Emulsion Polymerization. J. Am. Chem. Soc. **105**, 1572–1577 (1983)
10. Weller A., Nolting F., Staerk H.: A Quantitative Interpretation of the Magnetic Field Effect on Hyperfine-Coupling-Induced Triplet Formation from Radical Ion Pairs. Chem. Phys. Lett. **96**, 24–27 (1983)
11. Tanimoto Y., Takase S., Jinda C., Kyotani M., Itoh M.: Laser Flash Photolysis Studies of Magnetic Field Effects on the Hydrogen Abstraction Reaction of Quinoline in Micellar Solution. Chem. Phys. **162**, 7–14 (1992)
12. Turro N.J., Khudyakov I.V., Gopidas K.R.: A Laser Flash Photolysis Study of Magnetic Field Effects in Photoinduced Electron Transfer between  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  and N,N'-dimethylviologen in Micellar Solutions. Chem. Phys. **162**, 131–144 (1992)
13. Kato H., Kobayashi T., Wang Y.C., Ishikawa K., Baba M., Nagakura S.: Magnetic Predisociation of the  $D^1\Sigma_u^+$  State of the Cesium Molecule. Chem. Phys. **162**, 107–118 (1992)

# Лекция четвертая

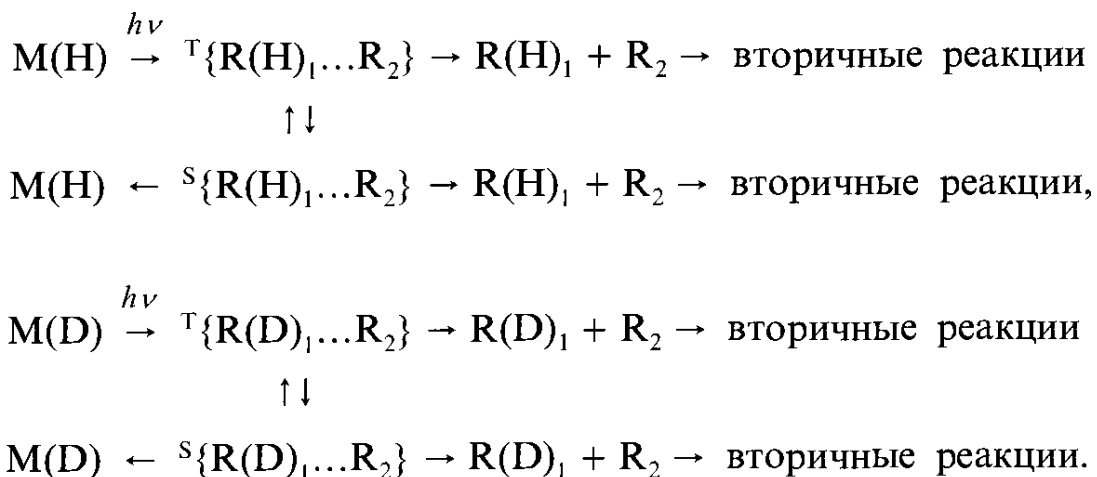
## Магнитный изотопный эффект в радикальных реакциях

В этой лекции изложены физические основы МИЭ, суммированы основные положения его теории и приведены некоторые избранные экспериментальные данные по МИЭ.

- 1 Физическая природа магнитного изотопного эффекта.
- 2 Оптимальные условия для проявления МИЭ.
- 3 Критерии МИЭ.
- 4 Параметр изотопного обогащения.
- 5 Пример влияния изотопного замещения на спиновую динамику РП.
- 6 МИЭ в магнитном поле Земли.
- 7 Экспериментальные данные.
- 8 Перспективы МИЭ.

Магнитный изотопный эффект (МИЭ) в радикальных реакциях возникает из-за влияния магнитного момента ядер на динамику синглет-триплетных переходов в радикальных парах. В предыдущих лекциях уже не раз говорилось, что в РП одним из механизмов S-T переходов является сверхтонкое взаимодействие неспаренных электронов радикалов с магнитными ядрами. И если СТВ вносит заметный вклад в спиновую динамику РП, то изотопным замещением можно на нее влиять, так как разные изотопы характеризуются разным СТВ. Например, при замещении водорода дейтерием масштаб сверхтонкого взаимодействия уменьшается примерно в четыре раза. Изотоп углерода  $^{12}\text{C}$  не имеет ядерного магнитного момента, так что СТВ с этим ядром отсутствует. А вот изотоп  $^{13}\text{C}$  имеет ядерный магнитный момент. Поэтому при изотопном замещении  $^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}$  в радикале появляется сверхтонкое взаимодействие неспаренного электрона с ядром углерода.

Проявление магнитного изотопного эффекта проиллюстрируем на примере фотохимического разложения протонированных  $\text{M}(\text{H})$  и дейтерированных  $\text{M}(\text{D})$  молекул  $\text{M}$ . Предположим для определенности, что распад электронно-возбужденных молекул происходит из триплетного состояния, так что геминальные радикальные пары образуются в триплетном спиновом состоянии. Схема распада молекул такова:



Геминальные пары получают возможность рекомбинировать, если в результате спиновой динамики неспаренные электроны оказываются в синглетном состоянии. В РП, которые рождаются из протонированных молекул  $\text{M}(\text{H})$ , синглет-триплетные переходы осуществляются за счет СТВ с протонами, а в РП, которые рождаются из дейтерированных молекул  $\text{M}(\text{D})$ , синглет-триплетные переходы вызываются СТВ с дейтонами. Но магнитный момент дейтона примерно в четыре раза меньше магнитного момента протона. Следовательно, в РП  $\{\text{R}(\text{H})_1 \dots \text{R}_2\}$  синглет-триплетные переходы происходят с более высокой частотой, чем в РП  $\{\text{R}(\text{D})_1 \dots \text{R}_2\}$ , т.е. в протонированных парах S-T смешивание происходит с более высокой частотой, чем в аналогичных дейтерированных парах. В резуль-

тате распавшиеся протонированные молекулы могут регенерировать с большей вероятностью, чем распавшиеся дейтерированные молекулы. Вероятность выхода радикалов из клетки, т.е. вероятность радикалам разойтись, при замещении  $H \rightarrow D$  изменяется в обратную сторону: квантовый выход фотораспада в рассматриваемом примере возрастает при замещении  $H \rightarrow D$ .

Таким образом, магнитный изотопный эффект возникает из-за того, что в радикальных парах с разным изотопным составом эффективность синглет-триплетных переходов, индуцируемых СТВ с магнитными ядрами, различается.

Величина и знак МИЭ зависят от многих параметров, характеризующих молекулярную, спиновую и химическую динамику РП. Зависимость МИЭ от этих параметров можно найти, решив кинетическое уравнение для спиновой матрицы плотности РП. Однако, даже не решая это уравнение, можно сформулировать целый ряд утверждений, исходя из качественных рассуждений о физической природе МИЭ, на основе модели РП [1–5].

1. Для МИЭ требуется, чтобы синглетное и триплетное состояния РП имели разную реакционную способность по отношению к рекомбинации. В подавляющем большинстве случаев основное состояние продукта рекомбинации – синглет, так что РП рекомбинируют из синглетного состояния, а рекомбинацией из триплета можно пренебречь. Можно ожидать, что для проявления МИЭ предпочтительнее, чтобы РП рождалась в таком спиновом состоянии, из которого рекомбинация запрещена правилом отбора по спину. В такой ситуации спиновая динамика играет решающую роль, без спиновой динамики РП будет оставаться в нереакционном состоянии и не сможет рекомбинировать. Спиновая динамика переводит РП в реакционное состояние. Если основное состояние продукта синглетное, то можно ожидать, что для проявления МИЭ предпочтительнее иметь в качестве предшественника РП триплетное состояние.
2. МИЭ в рекомбинации геминальных РП должен иметь противоположные знаки для синглетного и триплетного предшественника пары. Это утверждение становится очевидным, если обратиться к приведенной выше схеме. Действительно, согласно приведенным рассуждениям в случае триплетного предшественника геминальной пары квантовый выход фотораспада растет при замещении  $H \rightarrow D$ . Но знак МИЭ изменится, если предшественник пары – синглетное состояние. В этом случае уменьшение S-T смешивания увеличивает вероятность рекомбинации РП, увеличивает вероятность регенерации исходной молекулы. Поэтому квантовый выход фотораспада молекул уменьшается при замещении  $H \rightarrow D$  в случае синглетного предшественника пары. Знак МИЭ в случае диффузионных пар должен совпадать со знаком МИЭ в случае триплетно-рожденных геминальных РП. Эти заключения о знаке МИЭ следуют также из тех соотношений между вероятностями рекомбинации РП, которые были приведены в предыдущей лекции.

3. Время жизни РП должно быть оптимальным. При очень коротких временах жизни РП СТВ не успевает проявить себя. При очень больших временах жизни во всех РП с любым изотопным составом успеет произойти S-T смешивание. В обеих предельных ситуациях МИЭ будет мал. Оптимально иметь время жизни РП, сравнимое с временем S-T переходов в РП, вызванных СТВ. В реальности для органических радикалов это время порядка 10 наносекунд.
4. Заметный МИЭ ожидается для таких радикалов, в которых изотопное замещение сильно изменяет масштаб СТВ. Например, замещение  $^{12}\text{C}$  на  $^{13}\text{C}$  в СО группе радикала  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}$  увеличивает энергию сверхтонких взаимодействий в данном радикале примерно в шесть раз, в то же время замещение  $^{12}\text{C}$  на  $^{13}\text{C}$  в  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  практически не изменяет энергию сверхтонкого взаимодействия в данном радикале. Следовательно, при изотопном замещении углерода в СО группе следует ожидать гораздо больший МИЭ, чем при изотопном замещении углерода в  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ .
5. Для проявления МИЭ надо, чтобы СТВ вносило заметный вклад в спиновую динамику РП. Если спиновая динамика полностью контролируется не зависящими от магнитных моментов ядер взаимодействиями, например, спин-орбитальной связью, то МИЭ не будет проявляться.

При изотопном замещении проявляется хорошо известный изотопный эффект, связанный с различием масс изотопов, с различием частот молекулярных колебаний. Возникает вопрос, как отличить МИЭ от других механизмов изотопного эффекта. К счастью, есть несколько характерных свойств, присущих только МИЭ.

1. Как известно, есть элементы с тремя и больше изотопами. Например, есть изотопы кислорода  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}$ . Обычный изотопный эффект, связанный с массой изотопа, должен меняться монотонно при последовательном замещении  $^{16}\text{O} \rightarrow ^{17}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$ , так как масса изотопа в этом ряду изменяется монотонно. Из этих изотопов только  $^{17}\text{O}$  имеет ядерный магнитный момент, поэтому при последовательном замещении  $^{16}\text{O} \rightarrow ^{17}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$  магнитный момент ядра в этом ряду изменяется немонотонно и, как результат, МИЭ также должен изменяться немонотонно: магнитный изотопный эффект при замещении  $^{17}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$  должен быть другого знака, чем при замещении  $^{16}\text{O} \rightarrow ^{17}\text{O}$ . Такие рассуждения могут быть применены и к другим триадам изотопов, а также к последовательностям из большего числа изотопов.
2. МИЭ резонансным образом зависит от частоты переменного магнитного поля. На предыдущей лекции уже кратко говорилось о том, как переменное магнитное поле может влиять на синглет-триплетную динамику РП. Это влияние имеет резонансный характер: оно эффективно, когда частота СВЧ поля совпадает с резонансной частотой ЭПР переходов в РП. В свою очередь, ЭПР частоты зависят от СТВ. Поэтому появляется возможность с помощью переменного магнитного поля селективным образом влиять на S-T переходы в РП с определенным изотопным составом. Интересно отметить, что переменным полем

можно селективно влиять на изотопный эффект в разных позициях в молекуле.

3. Отличительной чертой МИЭ является также его зависимость от внешнего постоянного магнитного поля (см., например, [3а, б]). СТВ индуцирует в РП только  $S-T_0$  переходы, когда внешнее поле сильнее внутреннего поля СТВ. В слабых магнитных полях СТВ смешивает синглет со всеми тремя триплетными подуровнями. В РП с разным изотопным составом переходная область от слабых магнитных полей к сильным отличается, так как в РП с разным изотопным составом внутреннее магнитное поле СТВ различается. На основании последнего обстоятельства ожидается, что при изменении напряженности внешнего магнитного поля МИЭ должен проходить через экстремум.
4. Знак МИЭ изменяется при изменении мультиплетности спинового состояния предшественника РП.

До сих пор речь шла о вероятности рекомбинации РП и о вкладе СТВ в этот процесс. В эксперименте, как правило, не измеряется непосредственно вероятность рекомбинации РП. На одном примере покажем, как измеряемый на опыте фактор изотопного обогащения можно связать с вероятностью рекомбинации РП. Рассмотрим изотопное обогащение в молекуле  $M$  при замещении  $H \rightarrow D$  при фотохимическом разложении  $M$  согласно приведенной выше схеме. Обозначим через  $K$  константу скорости фотодиссоциации  $M$ . Разложение молекул  $M(H)$  и  $M(D)$  описывается кинетическими уравнениями для мономолекулярного распада

$$\frac{dM(H)}{dt} = -K(1 - p(H))M(H),$$

$$\frac{dM(D)}{dt} = -K(1 - p(D))M(D).$$

В этих уравнениях  $p(H)$ ,  $p(D)$  – вероятности геминальной рекомбинации РП, получившихся в результате диссоциации протонированной и дейтерированной молекулы, соответственно.  $1 - p(H)$  и  $1 - p(D)$  – это вероятности выхода радикалов из клетки, т.е. вероятности того, что диссоциация молекулы завершилась необратимым распадом молекулы. При записи этих кинетических уравнений не учитывалась возможность того, что возбужденные молекулы с разным изотопным составом могут диссоциировать с разной константой скорости  $K$ . Согласно этим уравнениям концентрация протонированных и дейтерированных молекул изменяется по закону

$$M(H) = M(H)_0 \exp\{-K(1 - p(H))t\},$$

$$M(D) = M(D)_0 \exp\{-K(1 - p(D))t\}.$$

Фактор изотопного обогащения определим как



$$S = \frac{M(D)/M(D)_0}{M(H)/M(H)_0}.$$

Подставляя приведенные выше выражения для концентрации молекул, получаем

$$S = \exp\{K(p(D) - p(H))t\}.$$

Отсюда видно, что введенный таким образом фактор изотопного обогащения зависит от времени, т.е. от глубины реакции. Удобно ввести параметр изотопного обогащения, который не зависит от глубины реакции. С этой целью введем, например, долю протонированных молекул, которые распались к моменту времени  $t$

$$F = 1 - \frac{M(H)}{M(H)_0}.$$

Если в эксперименте измеряется величина  $F$ , то  $S$  можно выразить как

$$\ln S = \frac{1 - \alpha}{\alpha} \ln(1 - F).$$

Параметр изотопного обогащения

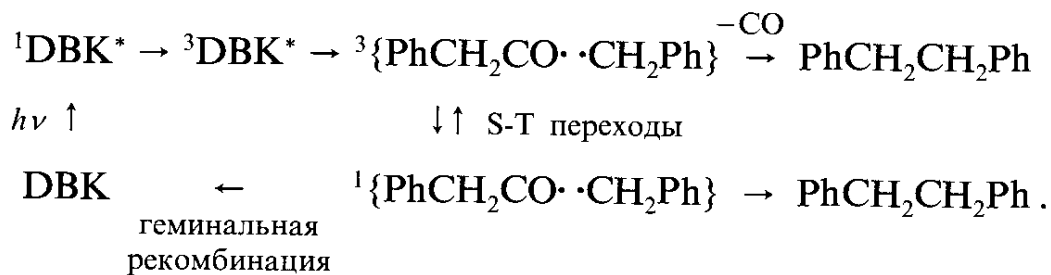
$$\alpha = \frac{1 - p(H)}{1 - p(D)}$$

не зависит от глубины реакции, он определяется исключительно изменением вероятности рекомбинации РП при изотопном замещении. Впредь, говоря о МИЭ, будем обычно иметь в виду этот параметр изотопного обогащения. Отметим, что параметр изотопного обогащения равен отношению квантовых выходов фотораспада молекул с двумя разными изотопными составами – протонированных и дейтерированных молекул.

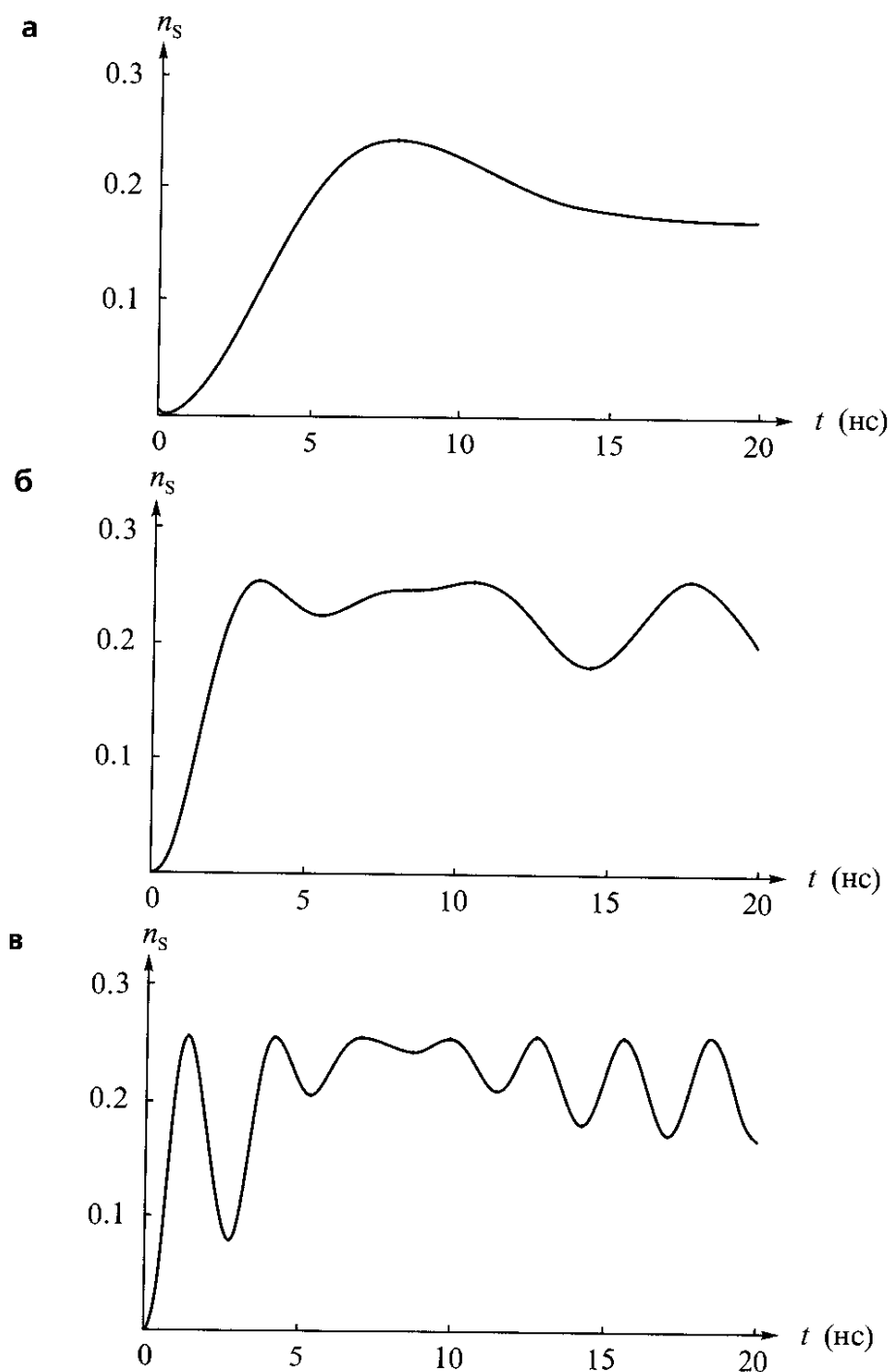
Для описания изотопного эффекта применяется также параметр

$$\alpha_1 = \frac{1 - \alpha}{\alpha} = \frac{p(H) - p(D)}{1 - p(H)}.$$

Чтобы наглядно представить, как изменяется динамика синглет-триплетных переходов в РП при изотопном замещении, приведем результаты расчетов для РП, которая образуется при фотолизе дибензилкетона. Выбор этого примера неслучаен. Именно для фотолиза дибензилкетона получены наиболее убедительные и впечатляющие результаты по МИЭ. Схема реакции такова:



При фотовозбуждении DBK образуется синглетно-возбужденная молекула, далее происходит внутримолекулярный интеркомбинационный безизлучательный переход в возбужденное триплетное состояние, в котором молекула диссоциирует и дает РП в триплетном состоянии. На рис. 1 приведены результаты расчета для вероятности этой РП перейти в синглетное состояние в трех случаях: кривая на рис. 1а относится к РП



**Рис. 1.** Временные зависимости населенности  $n_s$  синглетного состояния РП  $\{\text{PhCH}_2\text{CO}\cdot\cdot\text{CH}_2\text{Ph}\}$ , которая образуется при фотоллизе дибензилкетона. Расчеты проведены для нулевого внешнего магнитного поля для трех изотопных составов (см. текст).

$\{\text{PhCH}_2\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Ph}\}$ , в которой содержится только изотоп  $^{12}\text{C}$ , кривая на рис. 1б относится к РП  $\{\text{Ph}^{13}\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Ph}\}$ , кривая на рис. 1в относится к РП  $\{\text{PhCH}_2^{13}\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Ph}\}$ . В  $\text{CH}_2$  группе константа СТВ с ядром  $^{13}\text{C}$  равна 5 мТл, в группе  $\text{CO}$  константа СТВ с ядром  $^{13}\text{C}$  равна 12.5 мТл. Расчеты проведены для нулевого внешнего магнитного поля. Из рисунка хорошо видно, что переход из начального триплетного состояния РП в синглетное, как и ожидается, ускоряется с увеличением энергии СТВ.

Химические реакции обычно проводятся в магнитном поле Земли, это поле с напряженностью 0.5 эрстеда. С точки зрения спиновой динамики РП, земное поле можно считать равным нулю, так как за время жизни РП земное поле практически не успевает проявить себя. Поэтому анализ МИЭ в поле Земли можно проводить на основе теоретических расчетов рекомбинации РП в нулевом поле. Приведем один из теоретических результатов, а именно, приведем вероятность рекомбинации РП в случае триплетного предшественника при условиях, что единственным механизмом S-T переходов является сверхтонкое взаимодействие с несколькими магнитно-неэквивалентными ядрами и что относительное движение радикалов в паре описывается моделью непрерывной диффузии с коэффициентом  $D_{\text{AB}}$ . Для того, чтобы представить выражение для рекомбинации РП, надо ввести несколько параметров. Обозначу через  $K_S$  константу скорости рекомбинации синглетной РП на радиусе рекомбинации  $r_{\text{AB}}$ . Для незаряженных радикалов, реагирующих в гомогенных растворах, эффективное время жизни РП в клетке,  $\tau_D$ , и время жизни РП в реакционном слое толщиной  $a$ ,  $\tau_r$ , даются соотношениями

$$\tau_D = \frac{r_{\text{AB}}^2}{D_{\text{AB}}}, \quad \tau_r = a \frac{r_{\text{AB}}}{D_{\text{AB}}}.$$

Сверхтонкое взаимодействие неспаренных электронов радикалов А и В с несколькими ядрами задается эффективной константой СТВ (выраженной в единицах круговой частоты)

$$A_{\text{A,B}\text{эфф}} = \left\{ \frac{1}{3} \sum_k A_{\text{A,B}k}^2 I_k (I_k + 1) \right\}^{1/2}.$$

Здесь суммирование ведется по всем ядрам в радикалах пары А и В. С помощью этих параметров вероятность рекомбинации геминальной РП, образовавшейся в триплетном состоянии, можно записать в виде [3в]

$$\tau_P = \frac{K_S \tau_r f}{1 + K_S \tau_r + f(4 + K_S \tau_r)},$$

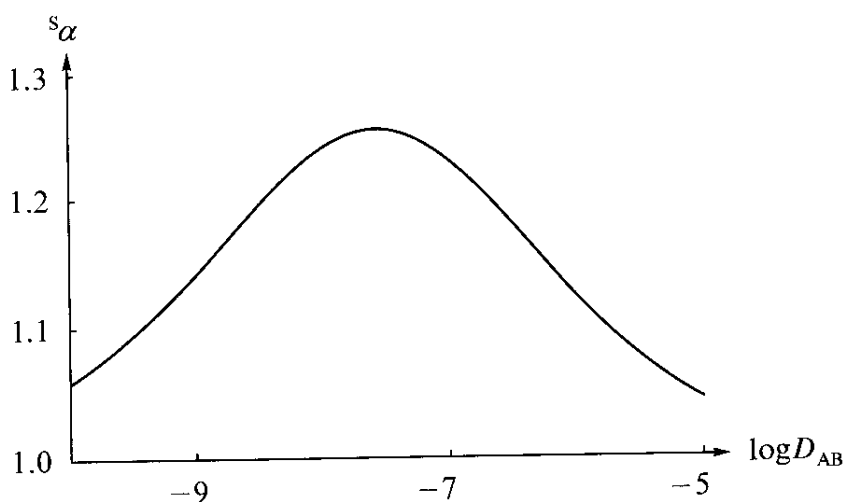
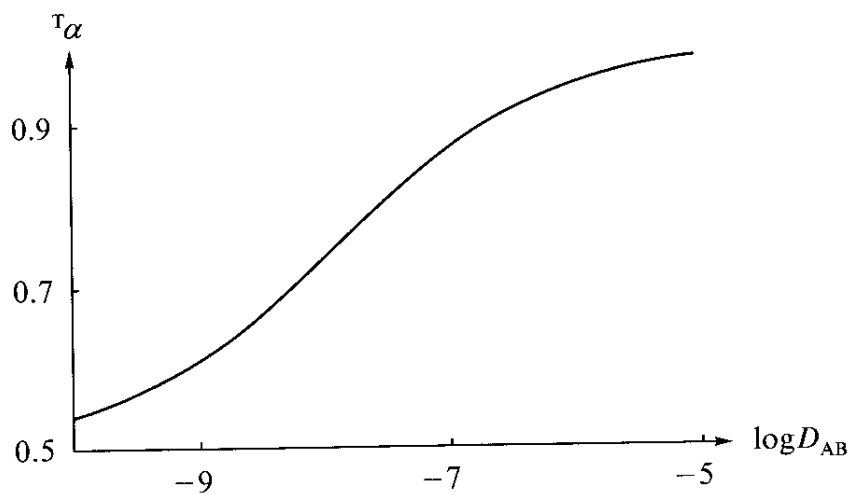
где

$$f = 0.145 (A_{\text{эфф}} \tau_D)^{1/2},$$

$$(A_{\text{эфф}})^{1/2} = \frac{1}{3} \{ (A_{\text{Аэфф}})^{1/2} + (A_{\text{Вэфф}})^{1/2} + 2(A_{\text{Аэфф}}^2 + A_{\text{Вэфф}}^2)^{1/4} \}.$$

Используя эти выражения, можно рассчитать вероятность рекомбинации РП с разным изотопным составом и найти параметр изотопного обогащения  $\tau_\alpha$ . Если предшественником РП является синглетное состояние, то для расчета вероятности рекомбинации РП и параметра изотопного обогащения можно воспользоваться соотношениями между вероятностями рекомбинации РП для разных начальных состояний, которые были приведены в предыдущей лекции. На рис. 2 приведены результаты расчетов параметра изотопного обогащения при Н → D замещении для триплетного и синглетного предшественников пары. Расчеты проведены с помощью приведенных только что формул.

Видно, что в данной конкретной ситуации при изменении вязкости (коэффициента диффузии) параметр изотопного обогащения проходит через максимум в случае синглетного предшественника РП и изменяется монотонно в случае триплетного предшественника РП. В других ситуациях параметр изотопного обогащения может проходить через экстремум и в случае триплетного предшественника РП. Например, это оказывается возможным, если учесть, что наряду с основным каналом рекомбинации РП из синглетного состояния может происходить, хотя и с гораздо меньшей скоростью, также рекомбинация пары и из триплетного состояния.



**Рис. 2.** Зависимость параметра изотопного обогащения от коэффициента взаимной диффузии радикалов пары для триплетного и синглетного предшественника пары. В этих расчетах использованы следующие параметры:  $K_S = 1000 \text{ нс}^{-1}$ ,  $A_{\text{эфф}} = 1 \text{ мТл}$  в протонированных радикалах,  $r_{\text{AB}} = 0.6 \text{ нм}$ ,  $a = 0.03 \text{ нм}$ .

Одним из критериев МИЭ является влияние внешнего магнитного поля. Пример ожидаемой полевой зависимости параметра изотопного обогащения приведен на рис. 3.

В слабых полях, как и ожидается из качественных рассуждений, эффект проходит через максимум. Резкое уменьшение эффекта в очень сильных полях объясняется просто. В сильных магнитных полях СТВ вызывает только S-T<sub>0</sub> переходы. Но в рассматриваемом примере в сильных полях эффективно действует Δg-механизм S-T<sub>0</sub> переходов, и поэтому не имеет большого значения изменения частоты S-T<sub>0</sub> переходов при изотопном замещении, эти переходы происходят эффективно и без участия магнитных ядер.

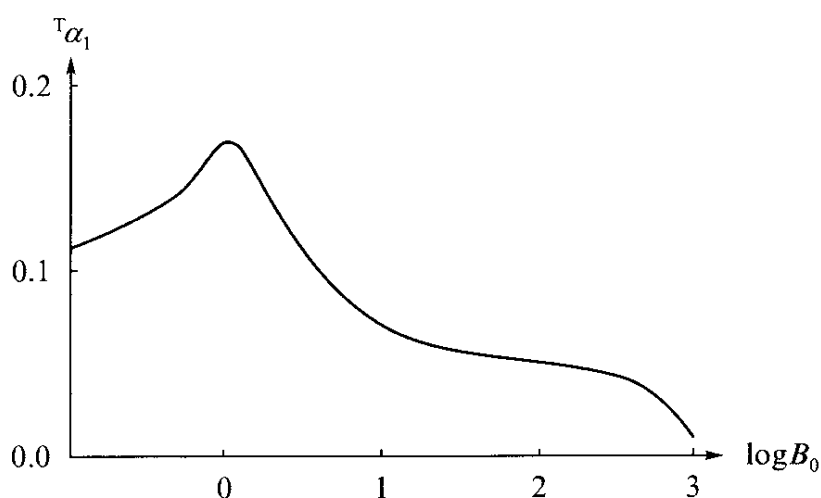
Имеются убедительные подтверждения МИЭ в эксперименте.

Турро Н. Дж. с соавторами провел исследования МИЭ в фотолизе дибензилкетона. Полученные ими результаты войдут в учебники. Изотопный эффект они характеризовали величиной, равной отношению квантового выхода фотораспада DBK-<sup>12</sup>C к квантовому выходу фотораспада DBK-<sup>13</sup>C [6],

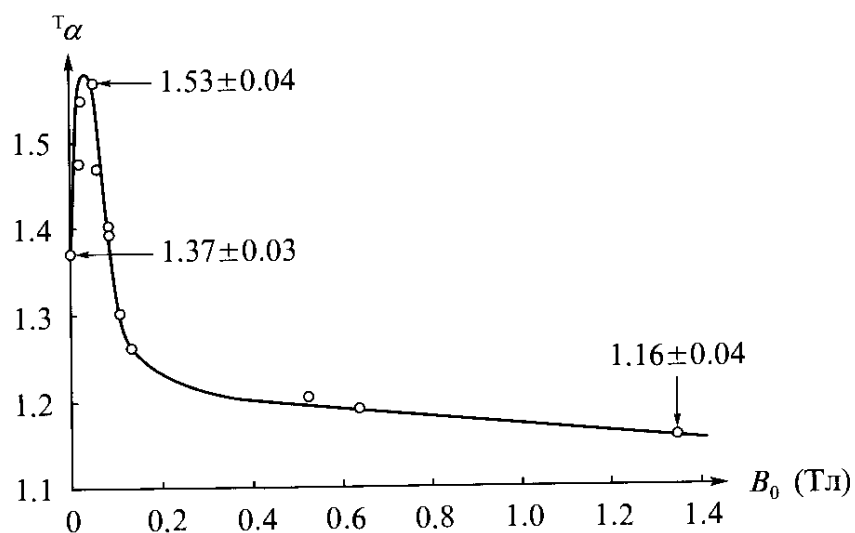
$$\alpha = \frac{1 - p(\text{DBK-}^{12}\text{C})}{1 - p(\text{DBK-}^{13}\text{C})},$$

где  $p$  обозначает вероятность рекомбинации геминальной РП с указанным изотопным составом. Измерения были проведены для <sup>13</sup>C в различных положениях в молекуле дибензилкетона.

На рис. 4 показана полевая зависимость параметра изотопного обогащения  $T\alpha$  от внешнего магнитного поля. Данные получены при проведении реакции в мицеллярном растворе гексадецилтриметилхлорид аммония в воде. В мицеллах время жизни РП достаточно велико, чтобы осуществилась спиновая динамика, вызванная СТВ. На этом рисунке можно



**Рис. 3.** Полевая зависимость параметра изотопного обогащения  $T\alpha_1 = (T_{p_H} - T_{p_D}) / (1 - T_{p_H})$ . В этих расчетах предполагалось, что РП могут рекомбинировать только в синглетном состоянии и были использованы следующие параметры: в протонированной РП радикалы А и В имеют эффективные константы СТВ, равные  $(A_{\text{эфф}})_A = 1.25$  мТл,  $(A_{\text{эфф}})_B = 0.1$  мТл; в дейтерированной РП эффективные константы СТВ уменьшены в четыре раза. Другие параметры РП:  $g_A = 2.0008$ ,  $g_B = 2.0052$ ,  $J = 0$ ,  $K_S = 1000$  нс<sup>-1</sup>,  $\tau_D = 14.8$  нс,  $\tau_r = \tau_D/20$ .



**Рис. 4.** Полевая зависимость параметра изотопного обогащения в реакции фотолиза дибензилкетона [6].

обратить внимание на два момента. Во-первых, наблюдаемый изотопный эффект зависит от внешнего магнитного поля. Это доказывает магнитную природу эффекта. Во-вторых, масштаб эффекта значительно превосходит ожидаемый для этой реакции обычный изотопный эффект, связанный с изменением массы ядра при изотопном замещении. Турро с соавторами получил и другие доказательства магнитной природы наблюдаемого эффекта. Для  $^{13}\text{C}$  в различных положениях в молекуле дибензилкетона константа СТВ сильно отличается. Экспериментально было показано, что МИЭ в фотолизе ДВК четко коррелирует с тем, в каком положении  $^{12}\text{C}$  замещается на  $^{13}\text{C}$ , четко коррелирует с константой СТВ для  $^{13}\text{C}$  в разных положениях.

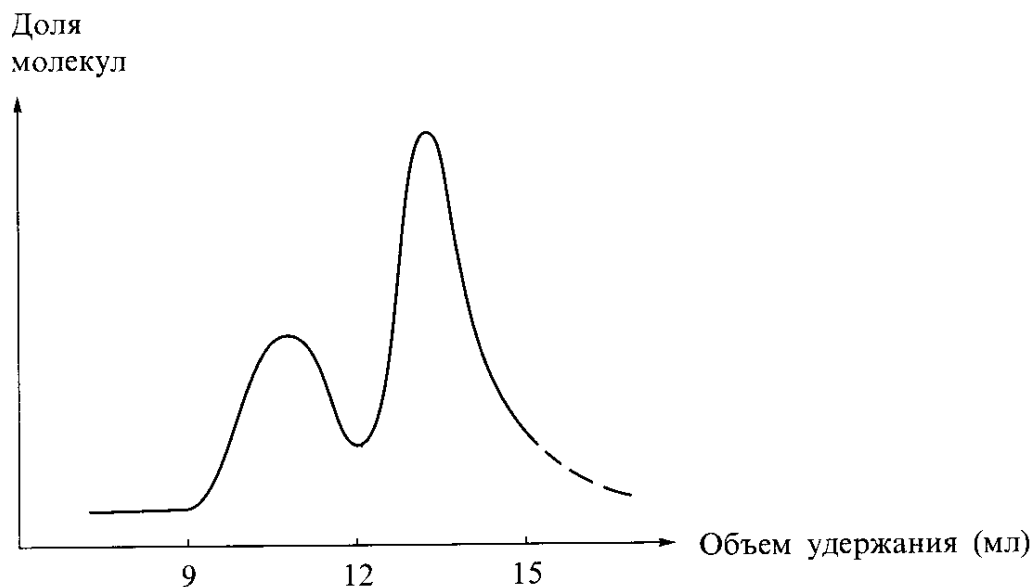
В предыдущей лекции уже приводились данные по влиянию внешнего магнитного поля на средний молекулярный вес полимерных молекул, полученных в реакции эмульсионной полимеризации стирола [7]. Сейчас рассмотрим интересный МИЭ в этой реакции. Когда в качестве инициатора цепной реакции была выбрана смесь молекул дибензилкетона с двумя разными изотопными составами, было получено бимодальное распределение по молекулярным весам синтезированных полимеров (см. рис. 5).

Этот результат объясняется тем, что в каждой мицелле оказывается только одна молекула ДВК-инициатора цепной реакции. В этой ситуации появляются РП с двумя разными изотопными составами соответственно с двумя разными частотами S-T переходов в РП и, как результат, с двумя разными скоростями обрыва цепи. Отсюда получается два максимума в функции распределения молекул по молекулярным весам.

Интересный пример МИЭ был наблюден в работе Бучаченко А. Л. с соавторами [8]. Они нашли, что в цепной реакции окисления продукт реакции – молекула кислорода – обогащается изотопом  $^{17}\text{O}$ . Схема реакции такова:



В этой реакции образуются диффузионные РП. СТВ с  $^{17}\text{O}$  ускоряет конверсию триплетных пар в синглет для тех РП, которые содержат  $^{17}\text{O}$ .



**Рис. 5.** Распределение полимерных молекул по молекулярным весам, когда в качестве инициатора полимеризации была выбрана смесь дибензилкетона с двумя изотопными составами: 90%  $^{13}\text{C}$  и 10%  $^{12}\text{C}$  [7].

Поэтому молекула кислорода, которая образуется в результате рекомбинации РП, обогащается изотопом  $^{17}\text{O}$ .

Бучаченко А. Л. с соавторами наблюдали также МИЭ в фотолизе кетонов, содержащих кремний [9]. В фотораспаде  $\text{PhCH}_2\text{COSi}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$  было найдено обогащение магнитным изотопом  $^{29}\text{Si}$ .

Очень интересный пример МИЭ наблюдался Хаяши Х., Сакагучи Й. О. и их соавторами для фотолиза молекул, содержащих серу [10]. Сера имеет изотопы  $^{32}\text{S}$  ( $I = 0$ ),  $^{33}\text{S}$  ( $I = 3/2$ ) и  $^{34}\text{S}$  ( $I = 0$ ). Изучался фотораспад молекул  $\text{PhCOCH}_2\text{SO}_2\text{Ph}$ . При замещении  $^{32}\text{S}$  на  $^{33}\text{S}$  или  $^{34}\text{S}$  наблюдался изотопный эффект одного и того же знака, но величина изотопного эффекта при замещении  $^{32}\text{S} \rightarrow ^{33}\text{S}$  была заметно больше, чем при замещении  $^{32}\text{S} \rightarrow ^{34}\text{S}$ . Этот результат нельзя объяснить изотопным эффектом, связанным с изменением массы ядра при изотопном замещении, он доказывает магнитную природу изотопного эффекта при замещении  $^{32}\text{S} \rightarrow ^{33}\text{S}$ , т.е. при замещении немагнитного изотопа магнитным. Масштаб МИЭ в этой реакции меньше, чем МИЭ при изотопном замещении  $^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}$  при фотолизе дибензилкетона. Это объясняется тем, что сера более тяжелый элемент, чем углерод, и поэтому в случае серы в синглет-триплетную эволюцию РП больший вклад вносит спин-орбитальное взаимодействие. Соответственно роль СТВ в спиновой динамике РП, содержащих такие тяжелые элементы как сера, уменьшается и масштаб МИЭ падает.

Есть еще ряд других экспериментов, которые демонстрируют МИЭ в радикальных реакциях.

Таким образом, наличие МИЭ доказано экспериментально и имеется понимание физической природы этого эффекта.

Каковы возможные перспективы МИЭ?

МИЭ представляет большой интерес с точки зрения возможности изотопного обогащения и изотопного разделения тяжелых элементов. Для

тяжелых элементов изотопный эффект, обусловленный различием масс изотопов, мал. Поэтому магнитный изотопный эффект в принципе может дать технологически конкурентоспособный метод изотопного обогащения в случае тяжелых элементов. В случае тяжелых элементов возрастает спин-орбитальное взаимодействие, для тяжелых элементов спин-орбитальная связь больше, чем для легких. В результате для радикалов, содержащих тяжелые элементы, относительный вклад СТВ в синглет-триплетные переходы в РП должен падать, и МИЭ должен уменьшаться, соответственно. Несмотря на это, к настоящему времени уже имеются данные по МИЭ для ряда тяжелых элементов: N, O, Si, S, Ge, U.

МИЭ может найти применение для разделения ядерных изомеров. Например, два изомера олова,  $^{119}\text{Sn}$  и  $^{119\text{m}}\text{Sn}$ , имеют ядерные спиновые моменты  $1/2$  и  $11/2$ , соответственно. Следовательно эти ядерные изомеры в принципе могли бы быть разделены в ходе радикальной реакции оловосодержащей органической молекулы. Хотя первые попытки такого разделения ядерных изомеров олова оказались пока безуспешными, работа в этом направлении может быть продолжена.

МИЭ может применяться для исследования механизма химических реакций. Наблюдение МИЭ указывает на то, что в реакции важную роль играют радикальные стадии. По знаку МИЭ можно судить о мультиплетности предшественника РП и т.д.

Были высказаны интересные соображения о возможности объяснить в рамках МИЭ некоторые аномалии в распределении изотопов в космосе и в геологических объектах. Но эти предложения пока не нашли развития.

И последнее. Изотопный эффект уже очень давно применяется для анализа механизма реакций и молекулярной динамики элементарного акта. Но при этом не учитывалась возможность магнитного изотопного эффекта. Например, при замещении  $\text{H} \rightarrow \text{D}$  одновременно могут проявляться обычный (массовый) изотопный эффект и магнитный изотопный эффект. Не исключено, что учет МИЭ может привести к ревизии ранее предложенных механизмов некоторых реакций.

В заключении этой лекции следует еще раз подчеркнуть, что открытие магнитного изотопного эффекта в химических реакциях имеет большое мировоззренческое значение. Речь идет о том, что в химических реакциях проявляется магнитное свойство ядер атомов. До этого было хорошо известно, что для химических реакций важное значение имеют масса и заряд ядер. К ним теперь добавился магнитный момент ядер как еще один фактор, определяющий ход химических превращений. По существу, речь идет о новом культурном слое в понимании химических реакций.

## Литература

1. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М.: Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение 1978.
2. Salikhov K.M., Molin Yu.N., Sagdeev R.Z., Buchachenko A.L.: Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions. Amsterdam: Elsevier 1984.



3. а) Salikhov K.M.: *Magnetic Isotope Effect in Radical Reactions*. Wien: Springer 1996;  
б) Salikhov K.M.: On the Largest Possible Contribution from Hyperfine Interactions to the Recombination Probability of Radical Pairs. *Chem. Phys.* **82**, 163–169 (1983); в) Salikhov K.M.: Theory of Magnetic Effects in Radical Reactions at Zero Magnetic Field. *Chem. Phys.* **82**, 145–162 (1983)
4. Бучаченко А.Л., Галимов Е.М., Ершов В.В., Никифоров Г.А., Першин А.Д.: Изотопное обогащение, вызванное магнитными взаимодействиями в химических реакциях. *ДАН СССР* **228**, 379–381 (1976)
5. Молин Ю.Н., Сагдеев Р.З.: Спиновые эффекты в химических реакциях. Доклад на Всесоюзной конференции, посвященной 80-летию акад. Н. Н. Семенова. Москва 1976.
6. Turro N.J., Chow M.-F., Chung C.-J., Weed G.C., Kraeutler B.: Magnetic Field and Magnetic Isotope Effects on Cage Reactions in Micellar Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4843–4845 (1980)
7. Turro N.J., Chow M.-F., Chung C.-J., Tung C.-H.: Magnetic Field and Magnetic Isotope Effects on Photoinduced Emulsion Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 1572–1577 (1983)
8. Buchachenko A.L., Fedorov A.V., Yashina L.L., Galimov E.M.: The Magnetic Isotope Effect and Oxygen Isotope Selection in Chain Processes of Polymer Oxidation. *Chem. Phys. Lett.* **103**, 405–407 (1984)
9. Step E.N., Tarasov V.F., Buchachenko A.L.:  $^{29}\text{Si}$  Magnetic Isotope Effects in the Photolysis of Silyl Ketones. *Chem. Phys. Lett.* **144**, 523–526 (1988)
10. Hayashi H., Sakaguchi Y., Tsunooka M., Yanagi H., Tanaka M.: Laser Flash Photolysis Study of Magnetic Field Effects on the Photodecomposition of Phenacyl Phenyl Sulfone in Micellar Solution. *Chem. Phys. Lett.* **136**, 436–440 (1987)

# Лекция пятая

## Спиновый катализ

В этой лекции излагаются основные сведения по спиновому катализу: в чем состоит суть явления, что является его движущей силой; дается количественная оценка спинового каталитического эффекта, обсуждаются некоторые экспериментальные подтверждения спинового катализа, приводятся рассуждения о перспективах его применения.

- 1 Природа спинового катализа.
- 2 Спиновая динамика системы из трех спинов:
  - а) базисные спиновые состояния;
  - б) модель радикальных пар в присутствии спинового катализатора;
  - в) переходы между спиновыми состояниями.
- 3 Вероятность рекомбинации РП при наличии спинового катализатора – третьей парамагнитной частицы со спином  $1/2$ :
  - а) статическая модель спинового катализа;
  - б) динамическая модель спинового катализа.
- 4 Экспериментальные примеры спинового катализа.
- 5 Перспективы спинового катализа.

Обычно действие катализатора на химическую реакцию понимается как результат понижения катализатором энергии активации реакции. Это может быть либо уменьшение барьера вдоль той же самой координаты реакции, которая функционирует и в отсутствие катализатора, либо катализатор изменяет маршрут движения реагирующих частиц, позволяет им избежать медленные стадии, связанные с преодолением высоких барьеров. Например, для ферментативных реакций важное значение имеет структурное соответствие фермента\* и субстрата.

*Спиновый катализ состоит в том, что катализатор снимает спиновый запрет на реакцию.* Предположим, что дана геминальная радикальная пара в триплетном состоянии. Как правило, РП может рекомбинировать только в синглетном состоянии. Поэтому в рассматриваемом примере рекомбинация РП возможна только после конверсии пары из триплетного спинового состояния в синглетное. Эта конверсия может быть ускорена парамагнитными добавками. Спин-спиновые взаимодействия парамагнитных добавок с радикалами пары изменяют корреляцию спинов неспаренных электронов РП, тем самым индуцируют синглет-триплетные переходы в РП. Таким образом, парамагнитная добавка выступает в качестве катализатора рекомбинации РП. Если РП стартует из синглетного состояния, то парамагнитная добавка уменьшает вероятность рекомбинации геминальной РП, но одновременно увеличивает вероятность выхода радикалов пары из клетки, т.е. парамагнитная добавка выступает в качестве катализатора распада РП на независимые радикалы.

Магнитные ядра радикалов также ускоряют синглет-триплетные переходы в РП. Но синглет-триплетные переходы, индуцированные спин-спиновыми взаимодействиями неспаренных электронов с магнитными ядрами в радикалах, не принято рассматривать как пример спинового катализа, хотя по существу механизм действия парамагнитной добавки на рекомбинацию РП аналогичен действию магнитных ядер. Поэтому можно было бы говорить о ядерном спиновом катализе химических реакций. Однако, спиновый катализ принято связывать только с действием “внешних” по отношению к данной радикальной паре парамагнитных частиц, т.е. с действием парамагнитных примесей, парамагнитных добавок.

“Внешние” парамагнитные частицы влияют на движение спинов неспаренных электронов РП, могут ускорить (но иногда и замедлить!) синглет-триплетные переходы в РП. На каждой стадии элементарного химического акта есть несколько каналов превращения. Синглет-триплетные переходы увеличивают вероятность реализации реакции по определенному каналу. Но одновременно вероятность превращения по другому параллельному каналу должна уменьшаться, так как сумма вероятностей пре-

---

\* Ферменты – это белки, выполняющие роль катализаторов в биохимических процессах.

вращения по всем параллельным каналам равна единице. Поэтому по отношению к одним каналам реакции парамагнитная добавка выступает в качестве катализатора, но она одновременно подавляет параллельные каналы превращения и выступает по отношению к ним в качестве ингибитора реакции. Более того, один и тот же канал реакции может либо ускоряться, либо замедляться парамагнитной добавкой, например, в зависимости от индукции внешнего магнитного поля.

Действие спинового катализатора не связано с уменьшением энергии активации реакции. Магнитные взаимодействия радикалов с парамагнитными добавками вносят пренебрежимо малый вклад в энергетику реакции, но они изменяют спиновое состояние РП, снимают спиновый запрет на рекомбинацию РП. Таким образом, спиновый катализатор управляет реакцией, индуцируя в РП переходы между синглетным и триплетным состояниями, которые характеризуются разной реакционной способностью [1, 2].

Для того, чтобы лучше представить действие парамагнитной добавки на спиновую эволюцию РП, рассмотрим простейшую систему, состоящую из РП и еще одной парамагнитной частицы со спином  $1/2$ . Эта дополнительная частица может быть стабильным радикалом или парамагнитным ионом, парамагнитным комплексом.

Итак, рассмотрим движение трех спинов  $S_A = 1/2$ ,  $S_B = 1/2$  и  $S_D = 1/2$ , причем частицы А и В составляют РП, а частица D – это парамагнитная добавка. Движение спинов определяется, во-первых, оператором энергии (спин-гамильтонианом) и, во-вторых, начальным состоянием спинов. Спин-гамильтониан рассматриваемой системы включает обменное взаимодействие между всеми тремя частицами

$$\mathcal{H}_{\text{обм}} = -J_{AB} \left( \frac{1}{2} + 2\mathbf{S}_A \mathbf{S}_B \right) - J_{AD} \left( \frac{1}{2} + 2\mathbf{S}_A \mathbf{S}_D \right) - J_{BD} \left( \frac{1}{2} + 2\mathbf{S}_B \mathbf{S}_D \right)$$

и взаимодействие неспаренных электронов с внешним магнитным полем (зеemanовское взаимодействие)

$$\mathcal{H}_Z = g_A \beta B_0 S_{Az} + g_B \beta B_0 S_{Bz} + g_D \beta B_0 S_{Dz}.$$

В этих выражениях  $J_{AB}$ ,  $J_{AD}$  и  $J_{BD}$  обозначают обменные интегралы между частицами. Обменные интегралы зависят от расстояния между частицами, убывают по экспоненциальному закону с увеличением расстояния между частицами. Через  $g_P$  ( $P = A, B, D$ ) обозначены эффективные значения фактора расщепления спиновых уровней энергии во внешнем магнитном поле,  $\beta$  – магнетон Бора. Чтобы не усложнять движение спинов, ограничимся учетом только обменного и зеemanовского взаимодействия спинов. Вообще говоря, никак нельзя пренебрегать и диполь-дипольным спин-спиновым взаимодействием между парамагнитными частицами. Поэтому позже в этой лекции мы еще вернемся к обсуждению роли в спиновом катализе диполь-дипольного взаимодействия РП с парамагнитной добавкой.

Итак, будем считать, что спин-гамильтониан модельной системы равен

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{обм}} + \mathcal{H}_Z.$$

Пусть  $\psi$  – волновая функция состояния трех рассматриваемых спинов. Волновая функция системы в любой момент времени находится из решения уравнения Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \mathcal{H}\psi.$$

Для описания движения спинов надо выбрать базисные состояния. В качестве таковых можно выбрать следующие состояния.

1. РП находится в синглетном состоянии S, а добавка – в состоянии  $\alpha_D$ , волновая функция этого состояния равна

$$\psi_1 = \psi_S \alpha_D, \quad \psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_A \beta_B - \beta_A \alpha_B).$$

2. РП находится в синглетном состоянии S, а добавка – в состоянии  $\beta_D$ , волновая функция этого состояния равна

$$\psi_2 = \psi_S \beta_D.$$

Для трех спинов можно ввести еще шесть состояний, которые связаны с триплетным состоянием РП. Обозначим через  $\psi_{T_{+1}}$ ,  $\psi_{T_0}$ ,  $\psi_{T_{-1}}$  состояния РП в триплетном состоянии:

$$\psi_{T_{+1}} = \alpha_A \alpha_B, \quad \psi_{T_0} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_A \beta_B + \beta_A \alpha_B), \quad \psi_{T_{-1}} = \beta_A \beta_B.$$

В этих состояниях проекция суммарного спина РП на ось квантования (ось  $z$ ) принимает значения  $+1$ ,  $0$ ,  $-1$ , соответственно. Суммарный спин трех спинов при условии, что РП находится в триплетном состоянии, равен  $1/2$  или  $3/2$ . Суммарному спину  $1/2$  соответствуют две волновые функции, которые отвечают проекции суммарного спина на ось квантования  $+1/2$  и  $-1/2$ :

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\sqrt{2} \psi_{T_{+1}} \beta_D - \psi_{T_0} \alpha_D),$$

$$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\sqrt{2} \psi_{T_{-1}} \alpha_D - \psi_{T_0} \beta_D).$$

Суммарному спину  $3/2$  соответствуют четыре состояния с проекциями спина  $+3/2$ ,  $+1/2$ ,  $-1/2$ ,  $-3/2$ :

$$\psi_5 = \psi_{T_{+1}} \alpha_D,$$

$$\psi_6 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_{T_1} \beta_D + \sqrt{2} \psi_{T_0} \alpha_D),$$

$$\psi_7 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_{T_1} \alpha_D + \sqrt{2} \psi_{T_0} \beta_D),$$

$$\psi_8 = \psi_{T_1} \beta_D.$$

Эти функции являются собственными функциями оператора суммарного спина всех трех частиц

$$S^2 = (S_A + S_B + S_D)^2$$

и оператора проекции суммарного спина на ось квантования

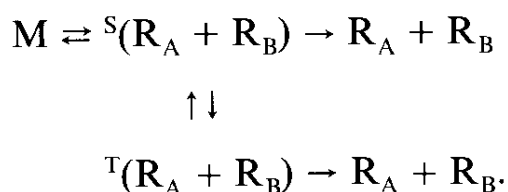
$$S_z = S_{Az} + S_{Bz} + S_{Dz}.$$

Любое состояние рассматриваемой трехспиновой системы можно представить в виде линейной комбинации восьми приведенных функций

$$\psi(t) = \sum c_k(t) \psi_k.$$

В квантовой механике  $|c_k(t)|^2$  дает вероятность найти систему в момент времени  $t$  в состоянии  $\psi_k$ . Эти коэффициенты находятся из решения уравнения Шредингера для заданного начального состояния. Предположим, что в момент приготовления трехспиновой системы пара радикалов А и В находится в синглетном состоянии, а парамагнитная добавка находится с равной вероятностью либо в состоянии  $\alpha_D$ , либо в состоянии  $\beta_D$ . Это означает, что в начальный момент рассматриваемая система спинов находится практически с равной вероятностью либо в состоянии  $\psi_1$ , либо в состоянии  $\psi_2$ . Предполагаем также, что РП может рекомбинировать только в синглетном состоянии, т.е. РП может рекомбинировать только в состояниях  $\psi_1$  и  $\psi_2$  трехспиновой системы.

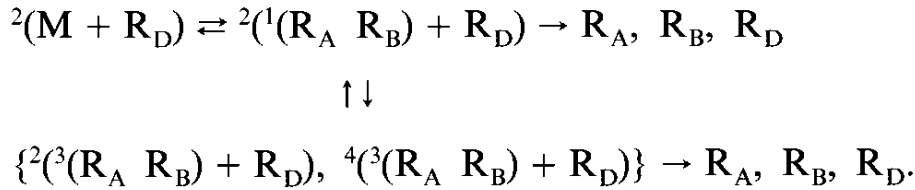
Таким образом, в присутствии спинового катализатора схему элементарных процессов в модели РП надо несколько модифицировать. Сначала приведем схему элементарных процессов в РП в отсутствие спинового катализатора:



В этом случае спиновая динамика неспаренных электронов состоит в синглет-триплетных переходах в РП. В присутствии парамагнитной частицы, спинового катализатора, схема элементарных процессов в РП включает также синглет-триплетную конверсию РП, но эта конверсия сопря-

жена с дублет-дублетными и дублет-квартетными переходами в трехспиновой системе.

Модель РП в присутствии спинового катализатора в случае синглетного предшественника спин-коррелированной РП такова:



На этой схеме вертикальными стрелками показаны дублет-дублетные и дублет-квартетные переходы в рассматриваемой трехспиновой системе.

Для того, чтобы продолжить качественное обсуждение спинового катализа в рамках трехспиновой системы, приведем некоторые положения теории переходов между разными состояниями в квантовой механике.

Предположим, что нас интересует возможность переходов между некоторыми двумя состояниями квантовой системы. Пусть  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  – волновые функции этих состояний, а  $\mathcal{H}$  – оператор энергии системы. Средние значения энергии в этих состояниях равны

$$E_1 = \langle \varphi_1 | \mathcal{H} | \varphi_1 \rangle,$$

$$E_2 = \langle \varphi_2 | \mathcal{H} | \varphi_2 \rangle.$$

Предположим, что система приготовлена в состоянии  $\varphi_1$ . Нас интересует возможность перехода во второе состояние  $\varphi_2$ . Такой переход определяется двумя обстоятельствами.

Во-первых, для этого должен быть отличен от нуля матричный элемент  $V$  перехода между этими состояниями,

$$V = \langle \varphi_1 | \mathcal{H} | \varphi_2 \rangle.$$

Однако условие  $V \neq 0$  может оказаться недостаточным. Для того, чтобы переходы между этими двумя состояниями были достаточно эффективны, разность энергий начального и конечного состояний не должны отличаться слишком сильно, т.е., во-вторых, должно выполняться соотношение

$$|E_1 - E_2| \leq |V|.$$

Последнее неравенство связано с необходимостью сохранения энергии при переходе, т.е. разность энергий начального и конечного состояний должна компенсироваться взаимодействием  $V$ .

Для иллюстрации этих рассуждений рассмотрим пример точно решаемой модели. Пусть система имеет всего два состояния, энергии этих состояний без учета возмущения, вызывающего переходы между состояниями, отличаются на  $\Delta E$ , и пусть имеется возмущение, которое дает отлич-

ный от нуля матричный элемент перехода  $\mathcal{H}_{12} = V$ . Предположим, что в начальный момент времени рассматриваемая двухуровневая система находилась в состоянии 1. Вопрос, на который мы хотели бы иметь ответ, состоит в следующем: чему равна вероятность найти эту систему в состоянии 2 в любой момент времени  $t$ ? Эта вероятность равна (решение можно найти в любом учебнике квантовой механики)

$$p(1 \rightarrow 2) = \frac{4V^2}{4V^2 + \Delta E^2} \sin^2 \left\{ \frac{(4V^2 + \Delta E^2)^{1/2} t}{2\hbar} \right\}.$$

Согласно этой формуле система осциллирует между двумя состояниями. Вероятность перехода всегда меньше единицы, если энергии двух состояний отличаются, т.е.

$$p(1 \rightarrow 2) \leq \frac{4V^2}{4V^2 + \Delta E^2} < 1, \quad \text{при } \Delta E \neq 0.$$

Если переход происходит между двумя состояниями с одинаковой энергией, т.е.  $\Delta E = 0$ , то такой переход называется резонансным. В этом случае

$$p(1 \rightarrow 2) = \sin^2 \left( \frac{Vt}{\hbar} \right).$$

Для резонансного перехода вероятность перехода может достигать единицы, частота перехода равна матричному элементу перехода.

Вероятность перехода принимает особенно простой вид для сравнительно малых возмущений, вызывающих переходы между состояниями. Разложим приведенные выше выражения для вероятности перехода в ряд. Для достаточно малых значений параметра  $Vt/\hbar$  можно оставить только первое слагаемое в разложении. В результате получаем

$$p(1 \rightarrow 2) \approx \frac{V^2 t^2}{\hbar^2}.$$

Мы пришли к хорошо известному результату теории квантовых переходов в рамках теории возмущений: вероятность переходов пропорциональна квадрату матричного элемента перехода.

Теперь мы можем продолжить обсуждение спиновой динамики в трехспиновой системе. Пусть система приготовлена в состоянии  $\psi_1$ . Средняя энергия этого состояния с учетом зеемановского и обменного взаимодействий равна

$$E_1 = \frac{3}{2} J_{AB} + \frac{1}{2} g_D \beta B_0.$$

В обсуждаемой модельной ситуации имеются отличные от нуля матричные элементы оператора энергии для переходов из состояния  $\psi_1$ , в котором РП находится в синглетном состоянии, в состояния  $\psi_3$  и  $\psi_6$ , в кото-



рых РП находится в триплетном состоянии. Соответствующие матричные элементы перехода равны:

$$\mathcal{H}_{13} = \frac{1}{2\sqrt{3}} (-3J_{BD} + 3J_{AD} + \hbar(\omega_B - \omega_A)),$$

$$\mathcal{H}_{16} = \frac{1}{\sqrt{6}} \hbar(\omega_A - \omega_B),$$

$$\omega_P = \frac{g_P \beta B_0}{\hbar}, \quad P = A, B, D.$$

Из этих формул видно, что синглет-триплетные переходы в РП индуцируются двумя механизмами. С одной стороны, эти переходы вызываются разницей зеемановских частот спинов неспаренных электронов. Это  $\Delta g$ -механизм S-T переходов в РП, он действует и в отсутствие парамагнитной добавки D. Взаимодействие РП с парамагнитной частицей также вносит вклад в S-T переходы в РП. Из этих формул видно, что обменное взаимодействие индуцирует S-T переходы в РП только, если обменные интегралы для взаимодействия D с партнерами РП A и B отличаются.

Наличия ненулевого матричного элемента перехода еще недостаточно для эффективного перемешивания состояний. Важна еще величина разности энергии состояний, между которыми рассматривается переход. В обсуждаемой ситуации средние энергии состояний  $\psi_3$  и  $\psi_6$  равны:

$$E_3 = J_{BD} + J_{AD} - \frac{1}{2} J_{AB} + \frac{1}{6} \hbar(2\omega_B + 2\omega_A - \omega_D),$$

$$E_6 = -\frac{1}{2}(J_{BD} + J_{AD} + J_{AB}) + \frac{1}{6} \hbar(\omega_B + \omega_A + \omega_D).$$

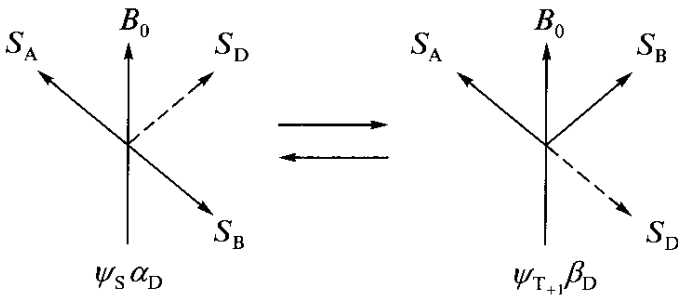
Чтобы выявить действие парамагнитной частицы на спиновую динамику РП, предположим, что все три спина имеют одинаковые зеемановские частоты, и что обменным взаимодействием в РП можно пренебречь, т.е. положим  $J_{AB} = 0$ . В этой ситуации

$$\mathcal{H}_{13} = -\frac{3}{2\sqrt{3}} (J_{BD} - J_{AD}),$$

$$\mathcal{H}_{16} = 0,$$

$$E_1 - E_3 = -(J_{BD} + J_{AD}).$$

Отсюда видно, что в рассматриваемом приближении имеется только один, отличный от нуля, матричный элемент для перехода из состояния 1 в состояние 3, причем матричный элемент перехода  $\mathcal{H}_{13}$  равен разности обменных интегралов для взаимодействия между парамагнитной частицей D и двумя радикалами пары A и B. В то же время средние энергии со-



**Рис. 1.** Векторная модель синглет-триплетного перехода в РП, индуцированного флип-флоп переворотом спина катализатора и спина одного из партнеров пары.

стояний 1 и 3 отличаются на величину, которая определяется суммой этих двух обменных интегралов. В соответствии с рассуждениями, приведенными выше, переходы эффективны тогда, когда  $|\mathcal{H}_{13}| \geq |E_1 - E_3|$ . В результате получаем условие сильного перемешивания состояний 1 и 3

$$|(-J_{BD} + J_{AD})| \geq |(J_{BD} + J_{AD})|.$$

Видно, что перемешивание состояний 1 и 3, в которых РП находится в синглетном и триплетном состояниях, соответственно, происходит наиболее эффективно, когда обменные интегралы  $J_{BD}$  и  $J_{AD}$  имеют разные знаки. Обычно обменный интеграл взаимодействия между радикалами имеет знак минус, реализуется антиферромагнитный характер взаимодействия. Поэтому следует ожидать, что скорее всего  $J_{BD}$  и  $J_{AD}$  имеют одинаковые знаки, и эффект влияния парамагнитной добавки на синглет-триплетные переходы в РП наибольший тогда, когда один из обменных интегралов пренебрежимо мал. И как уже отмечалось, при равенстве обменных интегралов  $J_{BD} = J_{AD}$ , парамагнитная добавка не влияет на синглет-триплетную динамику РП.

Механизм действия спинового катализатора в рассмотренном примере состоит во взаимном флип-флоп перевороте спина катализатора и радикала. Действие спинового катализатора можно иллюстрировать с помощью векторной модели, представленной на рис. 1.

Слева на рисунке показана конфигурация спинов, в которой спины РП А и В находятся в синглетном состоянии, а спин “катализатора” находится в состоянии с положительной проекцией своего спина на ось квантования, т.е. в состоянии  $\alpha_D$ . Предположим, что катализатор взаимодействует только с одним из радикалов пары, скажем В. Взаимодействуя, спины  $S_B$  и  $S_D$  прецессируют вокруг их суммарного спина и в итоге совершают взаимный переворот. Результат показан на рисунке справа. Видно, что спины РП перешли в конфигурацию, которая соответствует триплетному состоянию РП с проекцией их суммарного спина на ось квантования, равную +1. Таким образом, действительно, обменное взаимодействие парамагнитной частицы с РП индуцирует S-T переходы в РП.

До сих пор в этой лекции речь шла только об обменном взаимодействии между парамагнитной частицей и радикалами пары. Но еще есть спин-спиновое диполь-дипольное взаимодействие. Оно также индуцирует S-T переходы в РП. В этом смысле нет принципиальной разницы между

ролью обменного и диполь-дипольного взаимодействий. Но есть и некоторые различия. Как мы видели, обменное взаимодействие индуцирует переходы из состояний  $\psi_1$  и  $\psi_2$  трехспиновой системы, в которых РП находится в синглетном состоянии, только в состояния  $\psi_3$  и  $\psi_4$  трехспиновой системы, в которых РП находится в триплетном состоянии, и не индуцирует переходов в состояния  $\psi_5$ ,  $\psi_6$ ,  $\psi_7$  и  $\psi_8$  трехспиновой системы. Как раз противоположная ситуация имеет место для диполь-дипольного взаимодействия. Диполь-дипольное взаимодействие не индуцирует переходов из состояний  $\psi_1$  и  $\psi_2$  трехспиновой системы в состояния  $\psi_3$  и  $\psi_4$  трехспиновой системы, но индуцирует переходы в состояния  $\psi_6$  и  $\psi_7$  трехспиновой системы. При этом матричный элемент переходов в  $\psi_6$  и  $\psi_7$  состояния пропорционален разности энергий диполь-дипольного взаимодействия парамагнитной добавки с партнерами РП.

Выше рассматривалась ситуация, в которой спин-спиновые взаимодействия считались фиксированными, обменные интегралы считались постоянными в течение времени жизни РП. Такую ситуацию можно было бы назвать *статической моделью* спинового катализа. РП и парамагнитная добавка в этой модели образуют жесткую структуру с фиксированными расстояниями между спинами. Такая ситуация вполне может реализоваться в эксперименте. Например, реакционный центр фотосинтеза представляет собой молекулярный “аппарат”, в котором составляющие молекулы организованы в определенную структуру. При разделении заряда в реакционном центре образуется ион-радикальная пара. Спиновая динамика в этой радикальной паре может измениться при взаимодействии этих анион-радикалов с двухвалентным ионом железа – парамагнитной частицей. В этом случае ион железа может ускорять или замедлять процесс разделения зарядов в реакционном центре, и для описания влияния парамагнитной добавки можно применить статическую трехспиновую модель.

Статическая модель спинового катализа может реализоваться для реакций в твердых телах и реакций на поверхности. Еще одна возможность – реакции с участием бирадикалов при условии, что к исходным молекулам были присоединены парамагнитные ионы или свободные радикалы.

Но статическая модель действия спинового катализатора не применима для рекомбинации радикальных пар в растворах, т.е. для систем, в которых диффузия молекул случайным образом изменяет расстояние между “катализатором” и партнерами РП. В этой ситуации надо решать кинетические уравнения для спиновой матрицы плотности трех частиц с учетом спиновой, химической и молекулярной динамики. Анализ ситуации упрощается, если принять к сведению близкодействующий характер обменного взаимодействия. Обменный интеграл экспоненциально быстро уменьшается с ростом расстояния между частицами. Обменный интеграл уменьшается на порядок при увеличении расстояния на 0.05 нанометра. В процессе случайных блужданий спин-катализатор то сближается с радикалами, сталкивается с ними, то отдаляется. Учитывая бы-

стрый спад обменного интеграла с расстоянием, можно ожидать, что вклад в конверсию РП будут вносить только те парамагнитные частицы, которые сближаются на некоторое расстояние  $r_{\text{обм}}$ , и что на больших расстояниях обменным взаимодействием можно пренебречь. В этом приближении можно ввести константу скорости S-T конверсии РП, индуцированной спином-катализатором. Эта константа скорости может быть представлена в виде произведения двух величин: константы скорости встреч, т.е. первых столкновений катализатора и одного из радикалов пары (обозначим эту константу как  $K_0$ ), и вероятности  $p_{\text{обм}}$  флип-флоп переворота спинов двух столкнувшихся частиц

$$K_{\text{обм}} = K_0 p_{\text{обм}}.$$

Константу скорости встреч  $K_0$  можно рассчитать, например, с помощью формулы Смолуховского. Надо только иметь в виду, что взаимный флип-флоп переворот спинов катализатора и любого из двух радикалов пары одинаковым образом приводит к S-T конверсии РП. Поэтому при расчете  $K_0$  надо еще ее умножить на 2. Эффективность флип-флоп переворотов спинов при столкновении двух парамагнитных частиц найдена для целого ряда систем при изучении спинового обмена [3].

Для иллюстрации приведем пример. Предположим, что в момент времени  $t = 0$  на радиусе спинового обмена столкнулись две парамагнитные частицы со спинами  $1/2$  (например, В и D) и что в момент столкновения они находились в состоянии, когда спин В ориентирован вдоль оси квантования, а другой спин D ориентирован в противоположном направлении. Начальное состояние пары равно

$$\psi(0) = \alpha_{\text{В}} \beta_{\text{D}}.$$

В результате флип-флоп переворота спины переходят в состояние

$$\psi = \beta_{\text{В}} \alpha_{\text{D}}.$$

Флип-флоп перевороты спинов индуцируются обменным взаимодействием

$$\mathcal{H}_{\text{обм}} = -J_{\text{ВД}} \left( \frac{1}{2} + 2 \mathbf{S}_{\text{В}} \mathbf{S}_{\text{D}} \right).$$

Состояние пары столкнувшихся спинов после включения обменного взаимодействия находим из решения уравнения Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \mathcal{H}_{\text{обм}} \psi.$$

Решение этой задачи хорошо известно: вероятность найти пару спинов в состоянии с перевернутыми спинами, т.е. вероятность того, что произойдет переход  $\alpha_{\text{В}} \beta_{\text{D}} \rightarrow \beta_{\text{В}} \alpha_{\text{D}}$ , равна

$$p = \sin^2\left(\frac{J_{\text{BD}} t}{\hbar}\right).$$

Время жизни двух партнеров в области эффективного обменного взаимодействия имеет некоторое распределение. Примем, что это время имеет пуассоновское распределение вида  $\exp(-t/\tau)$ , где  $\tau$  – среднее время жизни столкнувшихся партнеров в области взаимодействия, в области, где происходит взаимный флип-флоп спинов. Усредненная эффективность взаимного переворота двух спинов равна

$$p_{\text{обм}} = \int \frac{dt}{\tau} \sin^2\left(\frac{J_{\text{BD}} t}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) = \frac{1}{2} \frac{4\hbar^{-2} J_{\text{BD}}^2 \tau^2}{1 + 4\hbar^{-2} J_{\text{BD}}^2 \tau^2}.$$

Отсюда следует, что в ситуации сравнительно слабого спинового обмена эффективность взаимного переворота спинов растет квадратично с обменным интегралом. С ростом обменного интеграла, когда уже выполняется соотношение  $4\hbar^{-2} J_{\text{BD}}^2 \tau^2 > 1$ , эффективность взаимного переворота спинов стремится к  $1/2$ .

Такую ситуацию, когда парамагнитная добавка индуцирует синглет-триплетные переходы в РП только при случайных столкновениях с радикалами пары на радиусе спинового обмена, можно назвать *динамической моделью* спинового катализа.

В первой лекции уже отмечалось, что динамическая модель спинового катализа по существу была довольно хорошо изучена в связи с обменной конверсией атомов позитрония парамагнитными добавками [4, 5]. В результате обменного взаимодействия при столкновении с парамагнитными частицами электрон в атоме позитрония изменяет спиновое состояние, т.е. в позитронии происходит синглет-триплетная конверсия. Аналогичный процесс происходит и при спиновом катализе рекомбинации РП. Правда, есть небольшое отличие: в случае спинового катализа рекомбинации РП парамагнитная частица может сталкиваться и обменно взаимодействовать с каждым из партнеров РП, в то время как в атоме позитрония нет обменного взаимодействия позитрона с парамагнитной добавкой.

Скорость синглет-триплетной конверсии радикальных пар, вызванная спиновым обменом при столкновениях радикалов пары с парамагнитными добавками, может быть представлена в виде

$$K = 2K_0 p,$$

где  $p$  – средняя эффективность одной встречи РП с парамагнитной добавкой.

Полная аналогия процессов тушения позитрония парамагнитными добавками и спинового катализа парамагнитными добавками позволяет получить выражения для константы скорости синглет-триплетной конверсии РП, используя результаты теории обменной конверсии позитрония [3, 4].

Приведем некоторые конечные результаты. Эффективность S-T конверсии, индуцированной парамагнитными частицами, зависит не только от обменного интеграла, важную роль играют процессы парамагнитной релаксации спина-катализатора. Можно выделить две предельные ситуации: (а) спиновые катализаторы со сравнительно длинными временами парамагнитной релаксации, т.е.  $T_1, T_2 > \tau$ , и (б) спиновые катализаторы со сравнительно короткими временами парамагнитной релаксации, т.е.  $T_1, T_2 < \tau$ . В случае длинных времен релаксации за время жизни РП и действия на него спинового катализатора парамагнитная релаксация не успевает произойти, движение спинов описывается динамическими уравнениями, движение спинов происходит с сохранением определенных величин типа полного спинового момента всех трех спинов или проекции суммарного спина трех частиц на ось квантования. В случае коротких времен релаксации спин катализатора успевает срелаксировать за время жизни РП, никакие инварианты спиновой динамики не сохраняются. Более того, быстрые изменения ориентации спина катализатора в процессе парамагнитной релаксации эффективно усредняют до нуля обменное взаимодействие катализатора с партнерами радикальной пары. Поэтому добавки с короткими временами парамагнитной релаксации могут оказаться неэффективными спиновыми катализаторами.

Пользуясь результатами теории обменного тушения позитрония [2, 3], приведем выражения для средней эффективности  $p$  обменной конверсии одной встречи РП с парамагнитными добавками для некоторых частных случаев. Предположим, что обменным взаимодействием между радикалами пары А и В можно пренебречь и что спиновый катализатор сталкивается, например, с радикалом В. В случае парамагнитных частиц с длинными временами парамагнитной релаксации

$$p = \frac{1}{6} \frac{W}{W + \tau^{-1}},$$

$$W = \frac{4\hbar^{-2} J_{BD}^2 \tau S_D (S_D + 1)}{1 + \hbar^{-2} J_{BD}^2 \tau^2}.$$

Если же парамагнитные добавки характеризуются короткими временами парамагнитной релаксации, то

$$p = \frac{1}{6} \frac{4\hbar^{-2} J_{BD}^2 T_1 \tau S_D (S_D + 1)}{1 + (1/6) 4\hbar^{-2} J_{BD}^2 T_1 \tau S_D (S_D + 1)}.$$

Из последней формулы следует, что быстрая парамагнитная релаксация спина парамагнитной добавки уменьшает эффективный обменный интеграл

$$J_{\text{эфф}}^2 = \frac{1}{\tau} J_{BD}^2 T_1 < J_{BD}^2.$$

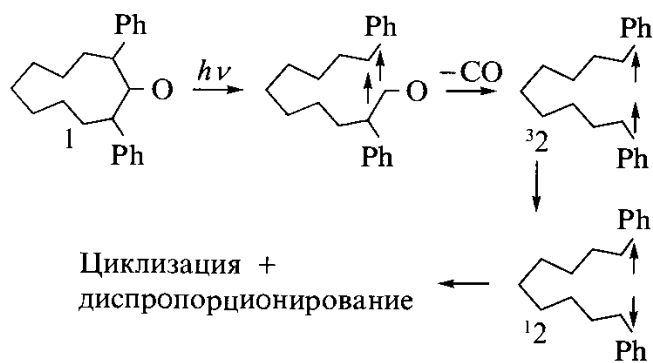


Рис. 2. Схема фотолиза 2,10-дифенилциклодеканона в присутствии ионов  $\text{La}^{3+}$  [7].

Зависимость эффективности спиновой конверсии от времен парамагнитной релаксации добавок была убедительно показана в работах Гольданского В. И., Молина Ю. Н. с соавторами. [5].

Рассмотрим несколько примеров спинового катализа.

Уже упоминалось наблюдение магнитного полевого и магнитного изотопного эффекта в реакции фотоиндуцированной эмульсионной полимеризации стирола в растворе додецилсульфата, когда в качестве инициатора цепной реакции выступал фотохимический распад дибензилкетона. В работе Турро Н. Дж. с соавторами [6] был обнаружен эффект влияния парамагнитных ионов  $\text{Gd}^{3+}$  на молекулярный вес полимерной молекулы, который объясняется влиянием этих парамагнитных ионов на рекомбинацию РП в мицелле. То, что это был именно магнитный эффект, подтверждается тем, что влияние  $\text{Gd}^{3+}$  на молекулярный вес полимера отличается от влияния диамагнитных ионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Ионы  $\text{Gd}^{3+}$  стимулировали переход триплетных РП в синглетное состояние и тем самым привели к рекомбинации РП в мицелле, т.е. к обрыву цепной реакции полимеризации.

В работе [6] показано, что парамагнитные ионы  $\text{La}^{3+}$  катализируют триплет-синглетную конверсию бирадикалов по механизму спинового обмена между  $\text{La}^{3+}$  и бирадикалом. Предполагается, что в каждом акте столкновения ион  $\text{La}^{3+}$  обменно взаимодействует преимущественно только с одним из радикальных центров бирадикала. Обратное время жизни бирадикала (константа скорости гибели бирадикала) линейно росло с ростом концентрации  $\text{La}^{3+}$ .

В ряде исследований было показано, что парамагнитные ионы катализируют конверсию триплетных бирадикалов в синглетное состояние и в результате сокращают время жизни бирадикалов. Например, в [7] изучали фотолиз 2,10-дифенилциклодеканона. Фотолиз этой циклической молекулы идет через образование бирадикала (см. рис. 2).

Сакагучи Й. О. и Хаяши Х. [8] исследовали фотолиз нафтохинона в мицеллах. Они показали, что парамагнитные ионы сокращают время жизни РП, которые рождаются в триплетном состоянии. Это наблюдение интерпретируется как результат спинового обмена между радикалами пары и парамагнитными ионами на поверхности мицеллы.

Влияние парамагнитных добавок на радикальные реакции может применяться в нескольких направлениях.

Оно может служить одним из способов управления химической реакцией. Например, как уже отмечалось, парамагнитные ионы могут влиять на молекулярный вес полимера, полученного эмульсионной полимеризацией. Фотохимическое разложение молекул нередко проходит через стадию образования триплетной РП. Парамагнитная добавка может увеличить вероятность геминальной рекомбинации таких пар и тем самым повысить устойчивость системы к действию света. Спиновый катализатор может увеличить также вероятность рекомбинации диффузионных РП. В цепных реакциях рекомбинация диффузионных РП является одним из механизмов обрыва цепи, и поэтому парамагнитными добавками можно надеяться управлять цепными реакциями.

Влияние парамагнитных добавок, его зависимость от концентрации, от внешнего магнитного поля может дать уникальную информацию об элементарных стадиях реакции, о механизме реакции.

Этой лекцией, по-существу, заканчивается обсуждение собственно магнитных эффектов в химических реакциях: магнитного полевого эффекта, магнитного изотопного эффекта, спинового катализа. Правда, осталось еще обсудить влияние переменных магнитных полей на рекомбинацию РП. К этому вопросу мы вернемся позже.

## Литература

1. Бучаченко А.Л.: Второе поколение магнитных эффектов в химических реакциях. Успехи химии **62**, 1139–1149 (1993)
2. Buchachenko A.L., Berdinsky V.L.: Spin Catalysis as a Nuclear Spin Selective Process. Chem. Phys. Lett. **298**, 279–284 (1998)
3. Замараев К.И., Молин Ю.Н., Салихов К.М.: Спиновый обмен. Теория и физико-химические приложения, с. 317. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение 1977.
4. Докторов А.Б., Салихов К.М., Молин Ю.Н.: Обменная конверсия позитрония в разбавленных растворах парамагнитных комплексов. Докл. АН СССР **205**, 1385–1389 (1972)
5. Гольданский В.И., Зусман Р.И., Молин Ю.Н., Шанторович В.П.: Взаимодействие позитрония с ионами  $Fe^{3+}$  и  $Co^{2+}$  в спиртовых растворах. Докл. АН СССР **188**, 1079–1081 (1969)
6. Turro N.J., Arora K.S.: Magnetic Effects on Photoinduced Emulsion Polymerization. Effects of Lanthanide Ion Addition. Macromolecules **19**, 42–46 (1986)
7. Wang J., Welsh K.M., Waterman K.C., Fehner P., Doubleday Ch. Jr., Turro N.J.: Dynamics of Interaction Between a 1,9-Biradical and Lanthanide Ions. J. Phys. Chem. **92**, 3730–3732 (1988)
8. Sakaguchi Y., Hayashi H.: Internal Magnetic Field Effect of Transition Metal Ions on the Photochemical Reaction of Naphthoquinone in Micelles. Chem. Phys. **162**, 119–130 (1992)



# Лекция шестая

## Химическая поляризация ядерных спинов

В этой лекции излагаются основные положения теории поляризации ядерных спинов в радикальных реакциях. Приведенные результаты достаточны, чтобы далее изучать статьи по ХПЯ и начать исследовать это явление.

- 1      Спектроскопические проявления эффекта химической поляризации ядерных спинов:
  - а) поляризация спинов;
  - б) интегральный эффект ХПЯ;
  - в) мультиплетный эффект ХПЯ.
- 2      Механизм формирования ХПЯ в радикальных реакциях.
- 3      ХПЯ в сильных магнитных полях:
  - а) РП с одним магнитным ядром;
  - б) РП с двумя магнитными ядрами;
  - в) правила Каптейна;
  - г) зависимость ХПЯ от времени.
- 4      ХПЯ в слабых магнитных полях.
- 5      Количественная теория ХПЯ.
- 6      Взаимное влияние ядер на формирование ХПЯ. Нарушение правил Каптейна.
- 7      Формирование ХПЯ при наличии реакции электронного обмена.
- 8      ХПЯ в последовательных РП. Эффект памяти.
- 9      Применение ХПЯ.

Поляризация спинов означает некоторую упорядоченность в их ориентации. Это может быть преимущественная ориентация в направлении (или против направления) постоянного внешнего магнитного поля. Это может быть и упорядоченность во взаимной ориентации спинов. Например, в условиях термодинамического равновесия в отсутствие внешнего магнитного поля спины в разбавленных парамагнетиках ориентированы во всех направлениях с равной вероятностью. Если включить постоянное внешнее магнитное поле, то в равновесии спины обнаруживают преимущественную ориентацию относительно внешнего магнитного поля, т.е. появляется равновесная поляризация спинов. Равновесную поляризацию спинов можно описать и в терминах населенностей спиновых состояний. Предположим, что дан ансамбль систем, содержащих протоны, и что взаимодействием между протонами можно пренебречь. Во внешнем магнитном поле спин каждого протона имеет два стационарных состояния, отвечающих проекции спина  $1/2$  и  $-1/2$  на направление внешнего магнитного поля. Энергии этих состояний равны, соответственно,

$$E_+ = -\frac{1}{2} \hbar \gamma B_0,$$

$$E_- = \frac{1}{2} \hbar \gamma B_0,$$

где  $\gamma$  – гиромагнитное отношение для протона,  $B_0$  – индукция магнитного поля. В равновесии населенности этих состояний равны

$$n_+ = \exp\left(-\frac{E_+}{kT}\right) \left\{ \exp\left(-\frac{E_+}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_-}{kT}\right) \right\}^{-1},$$

$$n_- = \exp\left(-\frac{E_-}{kT}\right) \left\{ \exp\left(-\frac{E_+}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_-}{kT}\right) \right\}^{-1}.$$

Средняя проекция спина на направление внешнего магнитного поля есть поляризация спина, и она выражается через разность населенностей состояний спина с проекцией  $+1/2$  и  $-1/2$  как

$$P = \frac{1}{2} n_+ - \frac{1}{2} n_- = \frac{1}{2} (n_+ - n_-) \approx \frac{1}{2} \frac{E_- - E_+}{kT}.$$

В расчете на один протон равновесная разность населенностей состояний мала. В поле  $B_0 = 10$  Тл и при комнатной температуре равновесное значение  $P$  – величина порядка 0.0001. Это означает, что доля спинов, ориентированных по полю, отличается от доли спинов, ориентированных против поля, на очень малую величину порядка одной десятитысячной.

Можно ввести и другие величины, которые также характеризуют определенную упорядоченность в ориентации спинов. Например, сравним населенности состояний двух спинов, имеющих проекции одного знака,  $n_{++} + n_{--}$  (оба спина имеют проекции спина  $+1/2$  или оба спина имеют проекции  $-1/2$ ) или противоположные знаки,  $n_{+-} + n_{-+}$  (проекция спинов равны  $+1/2, -1/2$  или  $-1/2, +1/2$ ). В равновесии доля пар спинов, имеющих одинаковую проекцию на направление внешнего магнитного поля, отличается от доли пар, имеющих противоположные проекции, на величину порядка квадрата отношения зеемановской энергии спина во внешнем поле к тепловой энергии  $kT$ . В поле  $B_0 = 10$  Тл и при комнатной температуре в равновесии  $M = (n_{++} + n_{--}) - (n_{+-} + n_{-+})$  – величина порядка  $10^{-8}$ .

Когда мы говорим о поляризации спинов, индуцированных химическими реакциями, имеется в виду, что появляется упорядоченность спинов, которая отличается от равновесной и населенности спиновых состояний отличаются от равновесных значений.

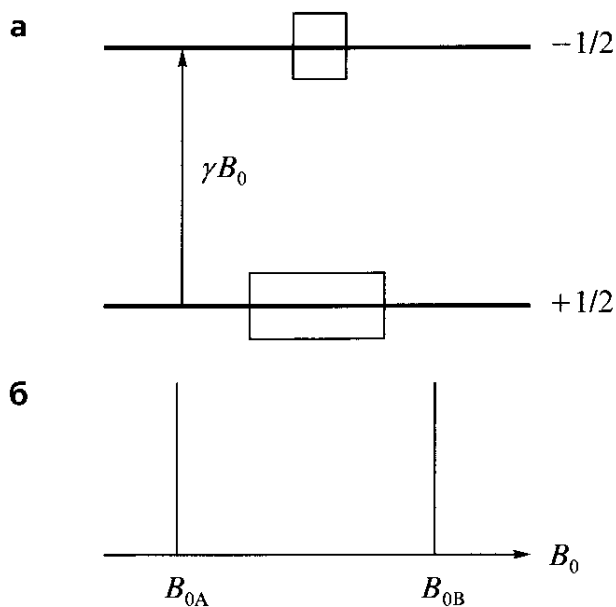
Поляризация спинов может быть измерена с помощью методов магнитного резонанса. Для того, чтобы дальнейшее изложение было понятно не только для экспертов в области магнитного резонанса, приведем некоторые начальные сведения из этой области науки.

Спектры ядерного магнитного резонанса состоят из линий, каждая из которых отвечает переходу между определенной парой  $(m, n)$  уровней энергии ядерных спинов. Положение этих спектральных линий соответствует резонансному условию

$$E_m - E_n = \hbar\omega,$$

где  $\omega$  – частота переменного внешнего магнитного поля. Каждая спектральная линия характеризуется несколькими параметрами: положением линии, шириной линии, интегральной интенсивностью линии (площадь спектральной линии). Положение спектральных линий зависит от взаимодействий в системе. Интегральная интенсивность линии пропорциональна разности населенностей тех состояний, между которыми происходит резонансный переход. Таким образом, именно интенсивность линий служит непосредственно количественной мерой поляризации спинов. В условиях термодинамического равновесия нижние уровни энергии заселены больше, чем верхние, и происходит резонансное поглощение. Линии поглощения обозначаются буквой А (от английского слова absorption). В неравновесной ситуации может реализоваться и инверсная населенность – нижние уровни энергии могут быть заселены меньше верхних. В этом случае в спектре наблюдается линия не поглощения, а эмиссии (Е линия, от английского слова emission).

Линии ЯМР, относящиеся к переходу между уровнями данного спина, расщепляются на несколько линий при взаимодействии с другими магнитно-неэквивалентными спинами. Например, рассмотрим систему из двух магнитно-неэквивалентных протонов. В отдельности каждый протон



**Рис. 1.** Уровни энергии ядерного спина  $I = 1/2$  во внешнем магнитном поле (а) и схематическое изображение спектра ЯМР двух не взаимодействующих между собой магнитно-неэквивалентных ядер со спинами  $I_A = 1/2$ ,  $I_B = 1/2$  (б). На рисунке прямоугольниками условно обозначены населенности уровней.  $B_{0A}$  и  $B_{0B}$  – индукции магнитного поля в условиях резонанса для  $I_A$  и  $I_B$ , соответственно.

давал бы свою линию ЯМР, скажем, на резонансных частотах  $\omega_A$  и  $\omega_B$  (см. рис. 1).

Если эти частоты  $\omega_A$  и  $\omega_B$  отличаются больше, чем константа скалярного взаимодействия между протонами, то взаимодействие между протонами можно выбрать в форме

$$V = \hbar j_{AB} I_{Az} I_{Bz},$$

где  $j_{AB}$  – константа скалярного взаимодействия между ядерными спинами.

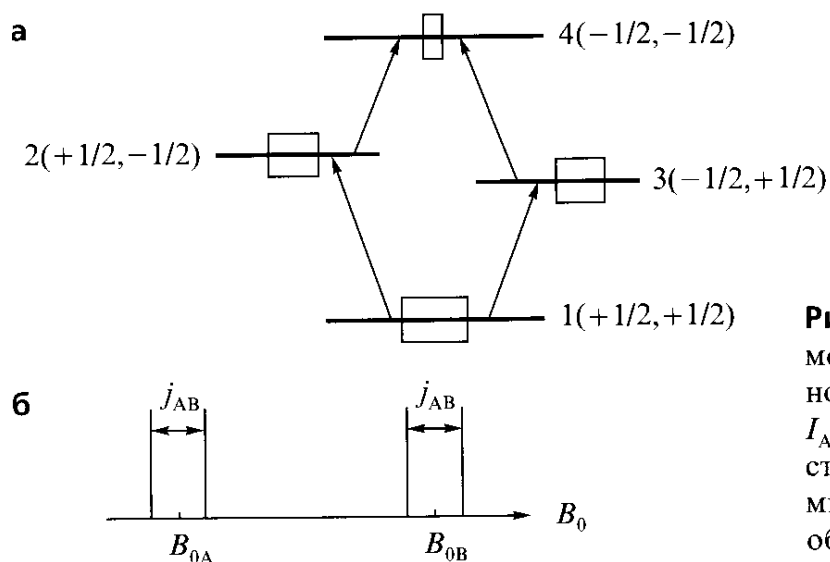
Для двух протонов имеется четыре стационарных спиновых состояния  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$  с проекциями спинов на ось квантования  $\{+1/2, +1/2\}$ ,  $\{+1/2, -1/2\}$ ,  $\{-1/2, +1/2\}$ ,  $\{-1/2, -1/2\}$ , соответственно. Уровни энергии этих состояний схематически показаны на рис. 2а.

В спектре ЯМР разрешены переходы с переворотом одного из спинов. Видно, что в рассматриваемой системе возможны четыре резонансные линии, которые соответствуют переходам 1-3, 2-4, 1-2 и 3-4. Два первых перехода соответствуют резонансным переходам для спина протона А на частотах

$$\omega_{13} = \omega_A + \frac{j_{AB}}{2}, \quad \omega_{24} = \omega_A - \frac{j_{AB}}{2}.$$

В этих двух переходах проекция спина В не изменяется. Для перехода 1-3 спин В имеет проекцию  $+1/2$  и поэтому спин-спиновое взаимодействие сдвигает резонансную частоту спина А на величину  $+j_{AB}/2$ . Для перехода 2-4 спин В имеет проекцию  $-1/2$ , и поэтому спин-спиновое взаимодействие сдвигает резонансную частоту спина А на величину  $-j_{AB}/2$ . Аналогичным образом появляются две резонансные частоты для спина В, которые отвечают переходам 1-2 и 3-4,

$$\omega_{12} = \omega_B + \frac{j_{AB}}{2}, \quad \omega_{34} = \omega_B - \frac{j_{AB}}{2}.$$



**Рис. 2.** Уровни энергии двух взаимодействующих между собой магнитно-неэквивалентных ядер со спинами  $I_A = 1/2$ ,  $I_B = 1/2$  (а) и мультиплетная структура спектра ЯМР этой системы (б). Прямоугольниками условно обозначены населенности уровней.

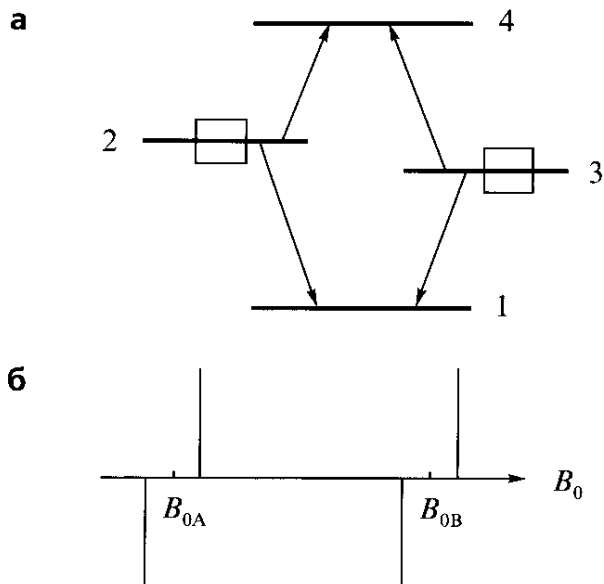
В результате, в спектре ЯМР двух магнитно-неэквивалентных протонов появляются четыре линии (см. рис. 2б).

В результате взаимодействия между двумя спинами каждому протону в спектре соответствует дублет линий. Если бы было больше протонов, то линия каждого спина расщепилась бы на большее число линий. Группа линий, относящихся к отдельному спину и расщепленных спин-спиновым взаимодействием, называется мультиплетом. В рассмотренном примере двух спинов спектр ЯМР состоит из двух дублетов.

Теперь можно сформулировать, в чем состоят спектроскопические проявления ХПЯ. Можно выделить два эффекта ХПЯ – интегральный и мультиплетный (см., например, [1, 2]).

**Интегральный эффект ХПЯ.** Он означает отличие интегральной интенсивности всего мультиплета линий, принадлежащих отдельному спину, от соответствующей величины в условиях термодинамического равновесия. При этом в условиях ХПЯ интегральная интенсивность всего мультиплета может быть как положительной (А, положительный интегральный эффект ХПЯ, т.е. усиливается поглощение), так и отрицательной (Е, отрицательный эффект ХПЯ, т.е. появляется эмиссия). Отношение интегральной интенсивности линий мультиплета, относящихся к отдельному спину, к соответствующей равновесной величине есть коэффициент усиления спектральной линии.

**Мультиплетный эффект ХПЯ.** Он означает разную степень поляризации спинов для различных линий мультиплета в спектре ЯМР. Например, предположим, что в результате рекомбинации радикалов образовалась диамагнитная молекула с двумя протонами, причем оказались заселенными только два состояния  $\psi_2$  и  $\psi_3$ . Если населенности этих двух состояний  $\psi_2$  и  $\psi_3$  оказались одинаковыми, линии дублетов на рис. 2б оказываются в противофазе, они имеют разные знаки. Но абсолютные значения интенсивности линий поглощения (А) и эмиссии (Е) в мультиплете равны между собой. В обсуждаемой гипотетической ситуации интегральная интенсивность всего мультиплета линий, относящегося к отдельному спину, равна нулю. Таким образом, при равной заселенности двух состояний –  $\psi_2$  и  $\psi_3$ ,

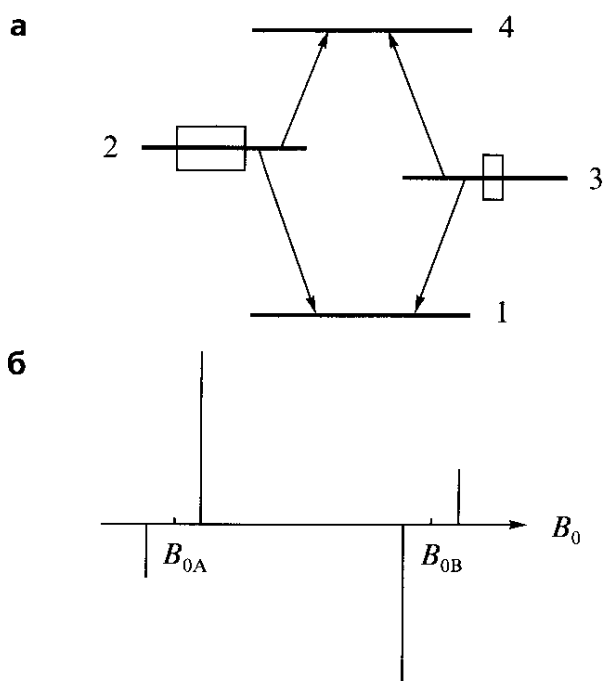


**Рис. 3.** Схематическое изображение проявления мультиплетного эффекта ХПЯ в спектре ЯМР двухспиновой системы. Неравномерная заселенность уровней энергии (а) и антифазный спектр ЯМР двух взаимодействующих магнитно-неэквивалентных спинов  $I_A = 1/2$ ,  $I_B = 1/2$  (б).

в спектре ЯМР двухспиновой системы проявляется мультиплетный эффект ХПЯ, а интегральный эффект ХПЯ равен нулю. В зависимости от знака константы спин-спинового взаимодействия спектр ЯМР в рассматриваемой ситуации принимает вид АЕАЕ или ЕАЕА (см. рис. 3)

При других соотношениях населенностей спиновых уровней могут одновременно проявляться и интегральный, и мультиплетный эффекты ХПЯ. Например, пусть по-прежнему заселены только два состояния  $\psi_2$  и  $\psi_3$  двухспиновой системы, но на этот раз допустим, что их населенности не равны. В этой ситуации линии мультиплета будут в противофазе (АЕ или ЕА мультиплет), но абсолютные значения интенсивностей противофазных линий будут отличаться, так что наряду с мультиплетным эффектом проявится и интегральный эффект ХПЯ. Схематически такая ситуация показана на рис. 4.

Приведенные рассуждения и иллюстрации показывают, как может влиять неравновесная поляризация спинов, т.е. неравновесная населенность



**Рис. 4.** Схематическое изображение проявления одновременно интегрального и мультиплетного эффекта ХПЯ в спектре ЯМР двухспиновой системы. Неравновесные населенности уровней энергии (а) и спектр ЯМР двух взаимодействующих магнитно-неэквивалентных спинов  $I_A = 1/2$ ,  $I_B = 1/2$  (б).

спиновых уровней на форму спектра ЯМР. Неравновесная поляризация ядерных спинов в продуктах рекомбинации РП появляется в результате спиновой динамики в РП.

Механизм формирования ХПЯ состоит в следующем.

В РП ядерные спины могут находиться в разных конфигурациях. Например, в сильных магнитных полях ансамбль РП с одним протоном можно разбить на два подансамбля. В одном подансамбле ядерный спин имеет проекцию  $+1/2$ , а в другом  $-1/2$ . Ансамбль РП с двумя протонами можно разбить на четыре подансамбля с проекциями спинов  $\{+1/2, +1/2\}$ ,  $\{+1/2, -1/2\}$ ,  $\{-1/2, +1/2\}$ ,  $\{-1/2, -1/2\}$ . В подансамблях с разной конфигурацией ядерных спинов сверхтонкое взаимодействие неспаренных электронов пары с магнитными ядрами индуцирует синглет-триплетные переходы в РП с разной эффективностью. В результате продукты рекомбинации РП обогащаются определенными конфигурациями ядерных спинов. Одновременно радикалы, избежавшие рекомбинации в клетке, вышедшие из клетки в объем раствора, обогащаются другими конфигурациями ядерных спинов.

Механизм формирования эффекта ХПЯ аналогичен механизму формирования магнитного изотопного эффекта. Изотопное замещение изменяет сверхтонкое взаимодействие, в РП с разным изотопным составом эффективность синглет-триплетного смешивания разная, и в итоге проявляется обогащение (обеднение) тем или иным изотопом различных продуктов радикальных реакций. В случае ХПЯ происходит обогащение (обеднение) определенными конфигурациями ядерных спинов продуктов радикальных реакций.

Для иллюстрации формирования ХПЯ рассмотрим примеры. Формирование ХПЯ выглядит наиболее просто в случае реакции РП в достаточно сильном магнитном поле, которое существенно больше локального поля сверхтонкого взаимодействия.

Пусть молекула М распадается из триплетного электронно-возбужденного состояния и образуется РП в триплетном состоянии. Предположим также, что РП может рекомбинировать только в синглетном состоянии. Для того, чтобы в рассматриваемом примере РП могла рекомбинировать и регенерировать исходную молекулу, спиновая динамика в РП должна конвертировать триплетные пары в синглетное состояние. Для органических радикалов важными механизмами S-T переходов в РП являются Δg-механизм и СТВ-механизм.

Рассмотрим РП, в которой сверхтонкое взаимодействие осуществляется только с одним ядром со спином  $I = 1/2$ .

Разобьем ансамбль РП на подансамбли с проекцией ядерного спина  $+1/2$  (состояние  $\alpha$ ) и  $-1/2$  (состояние  $\beta$ ). За счет разности зеемановских частот неспаренных электронов радикалов пары и сверхтонкого взаимодействия в этих подансамблях РП будут происходить синглет-триплетные переходы. Матричные элементы S-T переходов в этих подансамблях равны, соответственно,

$$V_{S,T_0}(\alpha) = \frac{1}{2} \left( g_1 \beta B_0 - g_2 \beta B_0 + \frac{A}{2} \right) = \frac{1}{2} \left( (g_1 - g_2) \beta B_0 + \frac{A}{2} \right),$$

$$V_{S,T_0}(\beta) = \frac{1}{2} \left( g_1 \beta B_0 - g_2 \beta B_0 - \frac{A}{2} \right) = \frac{1}{2} \left( (g_1 - g_2) \beta B_0 - \frac{A}{2} \right),$$

где  $g_1$  и  $g_2$  суть  $g$ -факторы спектроскопического расщепления радикалов пары 1 и 2, соответственно,  $\beta$  – магнетон Бора,  $B_0$  – индукция магнитного поля. Здесь предполагается, что магнитное ядро принадлежит радикалу 1 и что константа СТВ равна  $A$ .

Вероятность S-T переходов можно оценить с помощью теории возмущений

$$p(S-T) = \frac{V_{S,T_0}^2 \tau^2}{\hbar^2},$$

где  $\tau$  – время жизни РП. В рассматриваемой системе вероятность конверсии триплетных РП в синглетное состояние для подансамбля с проекцией спина ядра  $+1/2$  и  $-1/2$  равна, соответственно,

$$p(\alpha) \approx \frac{1}{\hbar^2} |V_{S,T_0}(\alpha)|^2 \tau^2,$$

$$p(\beta) \approx \frac{1}{\hbar^2} |V_{S,T_0}(\beta)|^2 \tau^2.$$

В данном примере  $p(\alpha)$  и  $p(\beta)$  суть вероятности регенерации исходной молекулы в результате рекомбинации РП. Поэтому индуцированная реакцией поляризация ядра в продукте геминальной рекомбинации (исходной молекуле) пропорциональна

$$p = p(\alpha) - p(\beta).$$

С помощью приведенных выше формул получаем, что поляризация ядерного спина в продукте геминальной рекомбинации равна

$$p \approx \frac{1}{2\hbar^2} A(g_1 - g_2) \beta B_0 \tau^2 \propto A(g_1 - g_2).$$

Отсюда можно сделать ряд утверждений.

- а) Интегральный эффект ХПЯ возникает, если действуют одновременно  $\Delta g$ - и СТВ-механизмы S-T переходов в РП. Эффекта нет, если разность  $g$ -факторов радикалов пары равна нулю.
- б) Знак поляризации спина зависит от знака произведения разности  $g$ -факторов и константы СТВ с данным магнитным ядром, поляризация которого изучается.
- в) Если  $p > 0$ , то эффект ХПЯ приводит к усилению поглощения (А); если  $p < 0$ , то эффект ХПЯ приводит к эмиссии (Е) на резонансной частоте.



В приведенных только что рассуждениях предполагалось, что РП образуется в триплетном состоянии, в этом случае, чем эффективнее S-T переходы, тем более вероятна рекомбинация РП. Если та же пара образовалась в синглетном состоянии, то S-T переходы не увеличивают, а уменьшают вероятность рекомбинации РП. В последнем случае, чем эффективнее S-T переходы, тем менее вероятна рекомбинация РП. Поэтому знак поляризации ядерного спина в процессе рекомбинации РП изменяется на противоположный, если изменить мультиплетность начального состояния РП.

Если пренебречь равновесной поляризацией ядерного спина в момент образования РП, то среднее значение проекции спина на направление внешнего магнитного поля равно нулю в момент образования РП и должно оставаться нулем, так как в сильных магнитных полях изотропное СТВ сохраняет проекцию ядерных спинов. Отсюда вытекает, что радикалы, избежавшие рекомбинации в клетке, имеют поляризацию ядра, знак которой противоположен знаку поляризации ядерных спинов в продукте геминальной рекомбинации. Происходит сортировка ядер по проекции их спина: ядра с положительной (отрицательной) проекцией спина преимущественно остаются в продукте геминальной рекомбинации РП, т.е. в регенерированной материнской молекуле, одновременно ядра с отрицательной (положительной) ориентацией спина оказываются в продуктах реакции радикалов, вышедших из клетки в объем раствора.

Для иллюстрации того, как формируется мультиплетный эффект, рассмотрим простейший случай – рекомбинацию пары, составленной из двух одинаковых радикалов. В этом случае  $g$ -факторы радикалов пары равны, и поэтому интегральный эффект ХПЯ не ожидается. Но мультиплетный эффект может появиться. Действительно, пусть каждый радикал пары имеет одно магнитное ядро, скажем, один протон со спином  $1/2$  и пусть константа изотропного взаимодействия с этим ядром в обоих радикалах равна  $A$ . Весь ансамбль РП можно разбить на четыре подансамбля с проекциями спинов  $\{+1/2, +1/2\}$ ,  $\{+1/2, -1/2\}$ ,  $\{-1/2, +1/2\}$ ,  $\{-1/2, -1/2\}$ . Матричные элементы S-T<sub>0</sub> переходов, индуцированных СТВ, в этих подансамблях равны, соответственно,

$$V_{S,T_0}\left(+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right) = \frac{A - A}{4} = 0,$$

$$V_{S,T_0}\left(+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) = \frac{A - (-A)}{4} = \frac{A}{2},$$

$$V_{S,T_0}\left(-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right) = \frac{-A - A}{4} = -\frac{A}{2},$$

$$V_{S,T_0}\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) = \frac{-A - (-A)}{4} = 0.$$

В рассматриваемой РП СТВ индуцирует синглет-триплетные переходы только в подансамблях с противоположной ориентацией ядерных спинов партнеров пары, в парах с параллельной ориентацией ядерных спинов партнеров пары СТВ не вызывает синглет-триплетные переходы. Пусть такая РП была создана в триплетном состоянии. Тогда только РП с противоположной ориентацией ядерных спинов партнеров пары могут быть конвертированы СТВ в синглетное состояние, в котором разрешена рекомбинация РП. В итоге в продукте геминальной рекомбинации РП произойдет обогащение молекулами, в которых спины двух ядер ориентированы противоположным образом. Эта поляризация, т.е. эта преимущественная взаимная ориентация двух спинов, проявляет себя в спектрах ЯМР и дает, как было показано выше, мультиплетный эффект ХПЯ.

Можно продолжить анализ возможных вариантов формирования эффекта ХПЯ. Особенно простые результаты получаются для короткоживущих РП, для которых применима теория возмущений. Рассматривая влияние СТВ на спиновую динамику РП во втором порядке теории возмущений, Каптейн [3] сформулировал правила для определения знака эффектов ХПЯ в сильных магнитных полях. Согласно Каптейну знак интегрального эффекта ХПЯ определяется знаком параметра

$$\Gamma_{NE} = \mu \varepsilon \Delta g a_k,$$

и знак мультиплетного эффекта ХПЯ определяется знаком параметра

$$\Gamma_{ME} = \mu \varepsilon a_i a_j j_{ij} \sigma_{ij}.$$

В этих выражениях  $\mu = +1$  или  $\mu = -1$  для триплетного или синглетного предшественника РП, соответственно;  $\varepsilon = +1$  или  $\varepsilon = -1$  для продуктов рекомбинации в клетке или для продуктов рекомбинации радикалов, вышедших из клетки, соответственно;  $\Delta g$  – разность  $g$ -факторов радикала, которому принадлежит рассматриваемое  $k$ -ое ядро, и радикала-партнера в РП;  $a_k$  – константа изотропного СТВ с тем ядром, для которого проявляется интегральный эффект ХПЯ;  $a_i$  и  $a_j$  – константы СТВ для  $i$ -ого и  $j$ -ого ядра;  $\sigma_{ij} = +1$ , если оба ядра принадлежат одному и тому же радикалу, и  $\sigma_{ij} = -1$ , если эти ядра принадлежат разным радикалам пары;  $j_{ij}$  – константа спин-спинового взаимодействия между ядрами.

Если  $\Gamma_{NE} > 0$ ,

то интегральный эффект ХПЯ положительный, спектр типа А.

Если  $\Gamma_{NE} < 0$ ,

то интегральный эффект ХПЯ отрицательный, спектр типа Е.

Если  $\Gamma_{ME} > 0$ ,

то эффект ХПЯ дает в спектре ЯМР мультиплет типа ЕА.

Если  $\Gamma_{ME} < 0$ ,

то эффект ХПЯ дает в спектре ЯМР мультиплет типа АЕ.

Для диффузионных пар знак эффектов ХПЯ совпадает с тем знаком, который ожидается для триплетного предшественника пары.

Согласно правилам Каптейна знак ХПЯ определяется знаком магнитно-резонансных параметров и предисторией образования молекулы. Если магнитно-резонансные параметры определены из экспериментов по ЭПР и ЯМР, то из знака ХПЯ можно определить мультиплетность предшественника РП, определить, является ли данная молекула продуктом геминальной рекомбинации или рекомбинации радикалов в объеме раствора.

Геминальная рекомбинация происходит в масштабе наносекунд, а реакции радикалов в объеме раствора происходят на гораздо больших временах. Это обстоятельство позволяет во время-разрешенных экспериментах по импульсному фотолизу или импульсному радиолизу наблюдать отдельно эффекты ХПЯ в продуктах геминальной рекомбинации и объемных реакций. Поэтому время-разрешенные эксперименты по импульсному фотолизу или анализ эффектов ХПЯ в этих условиях представляют особый интерес и дают возможность весьма детально исследовать механизм реакции и выявить элементарные стадии процесса.

В магнитных полях, сравнимых с локальными магнитными полями СТВ, в том числе в магнитном поле Земли, поляризация ядер в рекомбинации РП происходит более сложным образом. В таких полях возможны взаимные перевороты электронных и ядерных спинов, проекция ядерного спина на направление внешнего поля перестает быть сохраняющейся величиной. Формальное отличие формирования ХПЯ в слабых полях по сравнению с сильными полями сводится к тому, что в слабых полях ХПЯ появляется только как эффект четвертого порядка теории возмущений, в то время как в сильных полях эффект ХПЯ появляется уже во втором порядке теории возмущений.

Анализ эффектов ХПЯ в слабых магнитных полях, проведенный по теории возмущений по спиновым взаимодействиям в РП и применимый только к достаточно короткоживущим РП, позволяет сформулировать правила для знака поляризации спинов аналогично правилам Каптейна. Например, знак интегрального эффекта ХПЯ определяется знаком параметра [4]

$$\Gamma_{NE} = \mu(J + \varepsilon a_k).$$

В этом выражении  $J$  – величина обменного интеграла в РП. Последнее выражение получено в предположении, что в геминальной РП обменный интеграл имеет некоторое фиксированное значение  $J$ . Все остальные обозначения те же, что и в случае сильных магнитных полей. Из последней формулы видно, что знак интегральной поляризации зависит и от обменного взаимодействия. В сильных полях во втором порядке теории возмущений знак ХПЯ не зависит от обменного взаимодействия.

Так же, как и в сильных магнитных полях, в слабых магнитных полях знак ХПЯ противоположный для синглетного и триплетного предшественника РП. Но в отличие от сильных полей, для формирования интегрального ХПЯ в слабых полях не требуется разности  $g$ -факторов радикалов,

так что интегральный эффект ХПЯ может проявляться в слабых магнитных полях и при рекомбинации двух одинаковых радикалов. Если обменное взаимодействие в РП превосходит СТВ, то продукты рекомбинации в клетке и вне клетки (в объеме раствора) имеют одинаковый знак интегральной поляризации ядерных спинов. В этом случае знак ХПЯ определяется параметром

$$\Gamma_{\text{NE}} = \mu J.$$

Количественная теория эффекта ХПЯ строится на основе решения кинетического уравнения для спиновой матрицы плотности РП,  $\rho$ , которое приводилось во второй лекции. Эта матрица задана в пространстве состояний спинов неспаренных электронов и спинов ядер радикалов пары. Взяв свертку по электронным спинам, можно найти матрицу плотности ядерных спинов  $\sigma = \text{Tr}_{S_1, S_2}(\rho)^*$ . Интегральная поляризация ядерного спина  $I$  рассчитывается с помощью соотношения

$$M_z = \text{Tr}_I(I_z \sigma).$$

Такие расчеты эффектов ХПЯ проведены для целого ряда моделей РП и моделей молекулярного движения радикалов в клетке. Для иллюстрации рассмотрим результаты, полученные для одной из моделей [5].

Предположим, что молекулярное движение радикалов описывается моделью непрерывной диффузии,  $D_{\text{AB}}$  – коэффициент взаимной диффузии радикалов пары. Пусть в РП имеется только одно магнитное ядро и пусть в единицах угловой частоты константа СТВ с этим ядром равна  $a$ . В сильных магнитных полях вероятность рекомбинации РП с проекцией ядерного спина  $m$  (например, для протона  $m = +1/2$  и  $m = -1/2$ ) в случае триплетного предшественника РП равна

$$P(m) = \frac{1}{3} \delta(m) A(m),$$

$$\delta(m) = (|\varepsilon(m)|\tau_D)^{1/2}, \quad \varepsilon(m) = \frac{1}{2} \left( \frac{\Delta g \beta B_0}{\hbar} + am \right),$$

$$A(m) = \frac{K\tau_r}{[2(1 + K\tau_r) + \delta(m)(2 + K\tau_r)]},$$

где  $K$  – константа скорости рекомбинации синглетных РП,  $\Delta g$  – разность  $g$ -факторов пары,  $\tau_D$  и  $\tau_r$  – времена жизни РП в клетке и на реакционном радиусе, соответственно. Интегральная поляризация ядра в продукте геминальной рекомбинации дается уравнением

\* Сумма диагональных элементов матрицы называется следом матрицы. Например,  $\text{Tr}(h)$  означает след матрицы  $h$  (от английского слова trace). Индексы  $S$  или  $I$  ( $\text{Tr}_S$ ,  $\text{Tr}_I$ ) означают, что берется след по состояниям спина  $S$  или  $I$ , соответственно.

$$M_z = \sum_m m \tau_p(m) = \frac{1}{2} \left\{ \tau_p\left(+\frac{1}{2}\right) - \tau_p\left(-\frac{1}{2}\right) \right\}.$$

В сильных магнитных полях аналогичные результаты получены для радикалов с произвольным числом и типом магнитных ядер. В литературе имеется также много результатов численных расчетов ХПЯ в сильных и слабых магнитных полях.

Экспериментальный материал по эффектам ХПЯ, по их применению для исследования механизма химических реакций огромен. Поэтому нет никакой возможности в рамках одной лекции по ХПЯ попытаться как-то представить эти данные. Можно привести некоторые обобщающие публикации [1, 2].

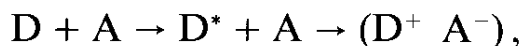
Отметим еще несколько интересных свойств ХПЯ.

*Взаимное влияние ядер при формировании ХПЯ (нарушение правил Каптейна).* Взаимодействие между ядерными спинами не вносит заметного вклада в спиновую динамику РП, так как оно не успевает проявить себя за время жизни РП. Действительно, время жизни РП – это наносекундный диапазон, а спин-спиновые взаимодействия между ядрами могут изменить состояние ядерных спинов в диапазоне секунд. На этом основании можно было ожидать, что поляризация разных ядер в РП происходит независимо. Но более детальный теоретический анализ ХПЯ на основе точных аналитических решений кинетического уравнения для матрицы плотности РП показал, что при формировании эффектов ХПЯ возможно взаимное влияние ядер [6]. Для иллюстрации рассмотрим РП с двумя магнитными ядрами, для которых константы СТВ обозначим через  $a_1$  и  $a_2$ . Нас интересует знак интегральной поляризации, скажем, спина  $I_1$ . Согласно правилам Каптейна для интегрального ХПЯ знак поляризации в этом случае зависит только от знака константы  $a_1$  СТВ с рассматриваемым ядром и знака разности  $g$ -факторов радикалов пары. А на самом деле оказывается, что знак поляризации рассматриваемого ядра  $I_1$  зависит еще от соотношения между константой  $a_2$  СТВ с другим ядром и разностью  $\Delta\omega$  зеемановских частот неспаренных электронов РП (за счет разницы  $g$ -факторов радикалов пары). Если  $|a_2| < |\Delta\omega|$ , то знак ХПЯ для рассматриваемого ядра  $I_1$  дается правилами Каптейна. В противоположной ситуации  $|a_2| > |\Delta\omega|$  знак ХПЯ может быть противоположен тому, который предсказывают правила Каптейна. Для органических радикалов соотношение  $|a_2| > |\Delta\omega|$ , при котором нарушаются правила Каптейна для интегрального ХПЯ, выполняются нередко. Взаимное влияние ядер может также изменить знак мультиплетного эффекта ХПЯ [6].

При анализе экспериментальных данных по ХПЯ важно иметь в виду возможность взаимного влияния ядер на формирование ХПЯ и связанное с этим нарушение правил Каптейна.

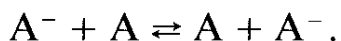
*Формирование ХПЯ при наличии реакции электронного обмена.* Интересное свойство спиновой динамики проявляется в ион-радикальных парах, когда за время жизни РП успевает происходить обратимая реакция пере-

носа электрона. Предположим, что в результате фотоиндуцированного переноса электрона образовалась РП:



где  $D$  – донор электрона,  $A$  – акцептор электрона.

Предположим также, что за время жизни РП успевает происходить реакция электронного обмена:



В результате реакции переноса электрона от одного акцептора к другому вроде бы сохраняется та же самая пара ( $D^+ A^-$ ). Но на самом деле в этой паре сменился один партнер,  $A^-$ . Химически обе пары, до и после электронного обмена, совершенно эквивалентны. Но они могут иметь разные конфигурации ядерных спинов. Пусть  $A$  имеет одно магнитное ядро со спином  $1/2$ . Одна половина молекул имеет проекцию спина ядра  $+1/2$  ( $\alpha$ ), а другая половина молекул имеет проекцию ядерного спина  $-1/2$  ( $\beta$ ). Поэтому имеются подансамбли РП с  $\alpha$  или  $\beta$  проекцией ядерного спина в  $A$ . Электронный обмен приводит к переходам РП из одного подансамбля в другой. При этом сдвиг резонансной частоты электронного спина за счет СТВ меняет знак. Таким образом, электронный обмен усредняет сдвиг резонансной частоты электронного спина за счет СТВ. Когда электронный обмен происходит часто, этот сдвиг эффективно усредняется до нуля, так что спиновая динамика в РП замедляется. В результате, вклад СТВ с магнитным ядром в  $A^-$  в динамику синглет-триплетных переходов зависит от скорости электронного обмена, одновременно изменяется масштаб эффекта ХПЯ и может измениться знак эффекта [7].

*ХПЯ в последовательных РП (эффект памяти).* В рассмотренной ситуации электронного обмена химическая реакция в РП создает последовательные пары, которые отличаются конфигурацией ядерных спинов, но химически тождественны. За время жизни РП в клетке могут также успеть произойти химические реакции, которые дают новые радикалы и новые радикальные пары. Например, при фотолизе дибензилкетона образуется сначала пара  $\{\text{PhCH}_2\text{CO CH}_2\text{Ph}\}$ . После отщепления  $\text{CO}$  группы эта пара превращается в пару  $\{\text{PhCH}_2 \text{CH}_2\text{Ph}\}$ . Поляризация спинов ядер в продуктах рекомбинации вторичной пары зависит не только от спиновой динамики в этой, вторичной паре. Оказывается, что эффекты ХПЯ во вторичной паре зависят также от спиновой динамики в первичной паре. Эффекты ХПЯ, которые наблюдаются в продуктах рекомбинации вторичной пары последовательности из двух РП, несут в себе информацию и о спиновой эволюции в первичной паре [8]. Вторичная пара наследует результат спиновой динамики в первичной паре. Такая “память” о спиновой динамике в первичной паре в эффектах ХПЯ в продуктах рекомбинации вторичной РП представляет большой интерес, с одной стороны, для правильной интерпретации данных по ХПЯ в продуктах ре-

комбинации вторичной пары, с другой стороны, благодаря этому можно получить информацию о первичной РП, даже если по тем или иным причинам не удастся изучить эффекты ХПЯ в продукте рекомбинации самой первичной РП. Эффект памяти спиновой динамики в последовательных РП может дать довольно интересные последствия. Например, предположим, что во вторичной паре  $g$ -факторы радикалов равны. Тогда, казалось бы, в продуктах рекомбинации вторичной пары не должен наблюдаться интегральный эффект ХПЯ. Но если в первичной паре  $g$ -факторы радикалов отличались, то в продуктах рекомбинации вторичной пары может проявиться интегральный эффект ХПЯ, проявляется эффект памяти спиновой динамики в последовательных парах.

Исследования эффектов ХПЯ в спектрах ЯМР стали важнейшим инструментом исследования механизма химических реакций в жидких растворах. С их помощью получены уникальные сведения о механизме реакций. Но есть еще немало проблем. Прежде всего, мало исследований, в которых достигнута не только качественная интерпретация эффектов, но получено количественное согласие эксперимента и теории. А это очень важно. Дело в том, что эффекты ХПЯ могут быть связаны не с основными каналами химического превращения, а со второстепенными каналами. В такой ситуации на основе только качественного анализа эффектов ХПЯ (анализа знаков ХПЯ) можно прийти к ошибочным заключениям в целом о механизме реакции. Другая малоисследованная область – это эффекты ХПЯ в реакциях в твердых телах.

В заключение этой лекции отметим, что модель РП не единственный механизм формирования поляризации спинов в ходе химических реакций. Есть и другие возможности. Например, хорошо известным примером является оптическая поляризация ядерных спинов в молекулярных кристаллах (см., например, [1]).

## Литература

1. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М.: Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение 1978.
2. Salikhov K.M., Molin Yu.N., Sagdeev R.Z., Buchachenko A.L.: Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions. Amsterdam: Elsevier 1984.
3. Kaptein R.: Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization. Ph.D. Thesis, University of Leiden. Leiden, the Netherlands 1970.
4. Sarvarov F.S., Salikhov K.M., Sagdeev R.Z.: CIDNP in Low Magnetic Fields. Chem. Phys. **16**, 41–47 (1976)
5. Салихов К.М., Сарваров Ф.С., Сагдеев Р.З., Молин Ю.Н.: Диффузионная теория рекомбинации радикальных пар с учетом синглет-триплетных переходов. Кинетика и катализ **16**, 279–289 (1975)
6. Salikhov K.M.: Mutual Effect of Nuclei upon CIDNP in High Fields. Violation of the Kaptein Rules. Chem. Phys. **64**, 371–379 (1982)
7. Kruppa A.I., Leshina T.V., Sagdeev R.Z., Salikhov K.M., Sarvarov F.S.: Electron Exchange Effect on CIDNP Formation in Electron Transfer Reactions. Chem. Phys. **67**, 27–33 (1982)
8. Hollander J.A.: CIDNP and Rate Processes of Radicals. Ph.D. Thesis, University of Leiden. Leiden, the Netherlands 1976.

# Лекция седьмая

## Химическая поляризация электронных спинов. Реакции в растворах

В этой лекции делается попытка объяснить механизм формирования ХПЭ, опираясь только на начальные сведения из квантовой механики. Обсуждаются проявления ХПЭ в спектрах ЭПР радикалов, вышедших из клетки в объем раствора.

- 1 Феноменологическое описание химической поляризации электронных спинов:
  - а) спектроскопические проявления ХПЭ, ХПЭ в РП и в радикалах, вышедших из клетки;
  - б) неравновесные населенности спиновых состояний;
  - в) спиновая когерентность;
  - г) ХПЭ и второе начало термодинамики.
- 2 Синглетное состояние двух спинов:
  - а) волновая функция;
  - б) средние значения проекций спинового момента;
  - в) отсутствие спектра ЭПР для синглетных пар спинов.
- 3 Триpletные состояния радикальных пар и спектры ЭПР.
- 4 Механизм формирования ХПЭ.
- 5 Спиновая динамика РП:
  - а) S-T переходы;
  - б) роль спин-спинового взаимодействия в РП.
- 6 Интегральный и мультиpletный эффект ХПЭ в спектрах ЭПР радикалов, вышедших из клетки.
- 7 Некоторые перспективы исследования и применения ХПЭ в реакциях радикалов в растворах.



Еще одним замечательным проявлением спиновой динамики в радикальных парах является поляризация спинов неспаренных электронов [1, 2]. Представим себе ансамбль молекул, которые под действием света распадаются на два радикала. Есть две стадии такого распада в растворах: промежуточная стадия существования спин-коррелированных геминальных радикальных пар и последующая стадия распада РП на независимые радикалы. Эффекты химической поляризации электронных спинов проявляются и в спектрах ЭПР РП и в спектрах радикалов, вышедших из клетки. Проявления эффектов ХПЭ в спектрах ЭПР РП будут обсуждаться подробно в следующей лекции. В этой лекции будут обсуждены преимущественно эффекты ХПЭ, которые наблюдаются в спектрах ЭПР радикалов, избежавших рекомбинации в РП и вышедших из клетки в объем раствора. В действительности, эффекты ХПЭ в радикалах, вышедших из клетки, формируются за время жизни РП в результате спиновой динамики в РП. Выходя из клетки в раствор, радикалы наследуют поляризацию неспаренных электронов, которая уже сформировалась на стадии РП.

Прежде чем сформулировать проявления эффектов ХПЭ в спектрах ЭПР, приведем некоторые сведения по ЭПР радикалов. Во внешнем магнитном поле  $B_0$  спин неспаренного электрона имеет два стационарных состояния, обозначим их  $\alpha$  и  $\beta$ , в которых проекция спина равна  $+1/2$  и  $-1/2$ , соответственно. Энергии этих состояний равны

$$E_\alpha = \frac{1}{2}g\beta B_0, \quad E_\beta = -\frac{1}{2}g\beta B_0,$$

где  $g$  – фактор спектроскопического расщепления,  $\beta$  – магнетон Бора. Переходы между этими уровнями энергии дают резонансную линию в спектре ЭПР на частоте

$$\omega_0 = \frac{g\beta B_0}{\hbar}.$$

Каждый радикал, вообще говоря, имеет свой характеристический  $g$ -фактор, поэтому радикалы имеют разные частоты  $\omega_0$ . За счет сверхтонкого взаимодействия неспаренных электронов с магнитными ядрами радикала уровни энергии спина неспаренного электрона расщепляются. В результате в спектре ЭПР радикала появляется сверхтонкая структура (СТС). Каждая компонента спектра соответствует определенной конфигурации ядерных спинов. Ядерные спины в разных конфигурациях создают разные локальные поля для спина неспаренного электрона и, как результат, для разных конфигураций ядерных спинов электронный спин радикала имеет разную резонансную частоту.

Описанная ситуация соответствует спин-гамильтониану вида

$$\mathcal{H} = g\beta B_0 S_z + \hbar a S_z I_z,$$

где  $S$  и  $I$  – операторы спинового момента электрона и ядра, соответственно.

При  $I_z = 1/2$

$$\mathcal{H}\left(+\frac{1}{2}\right) = g\beta B_0 S_z + \frac{1}{2} \hbar a S_z = \left(g\beta B_0 + \frac{1}{2} \hbar a\right) S_z = \hbar \omega_0^+ S_z.$$

При  $I_z = -1/2$

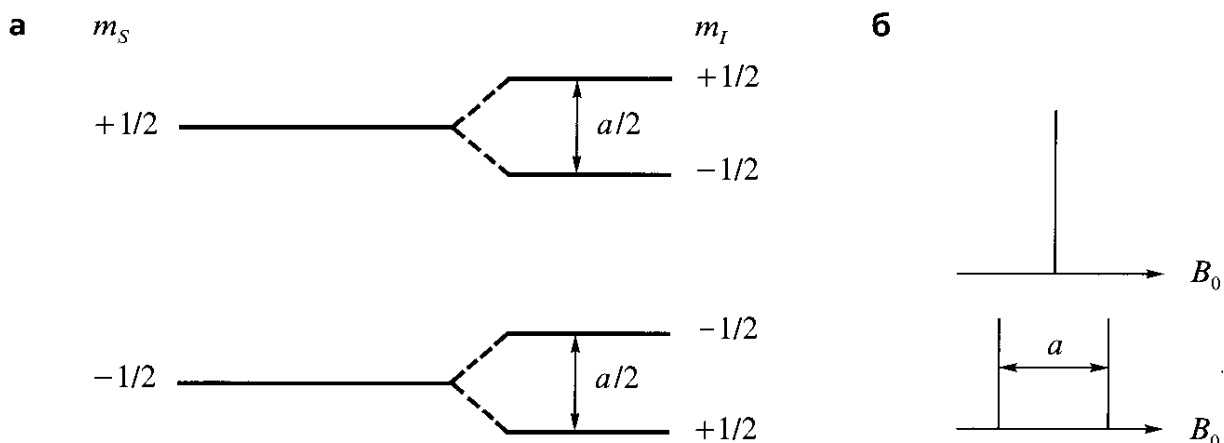
$$\mathcal{H}\left(-\frac{1}{2}\right) = g\beta B_0 S_z - \frac{1}{2} \hbar a S_z = \left(g\beta B_0 - \frac{1}{2} \hbar a\right) S_z = \hbar \omega_0^- S_z.$$

Для радикала с одним магнитным ядром расщепление уровней за счет СТВ и появление сверхтонкой структуры спектра ЭПР показаны на рис. 1. Компоненты СТС отстоят на величину, равную константе сверхтонкого взаимодействия  $a$  (см. рис. 1б).

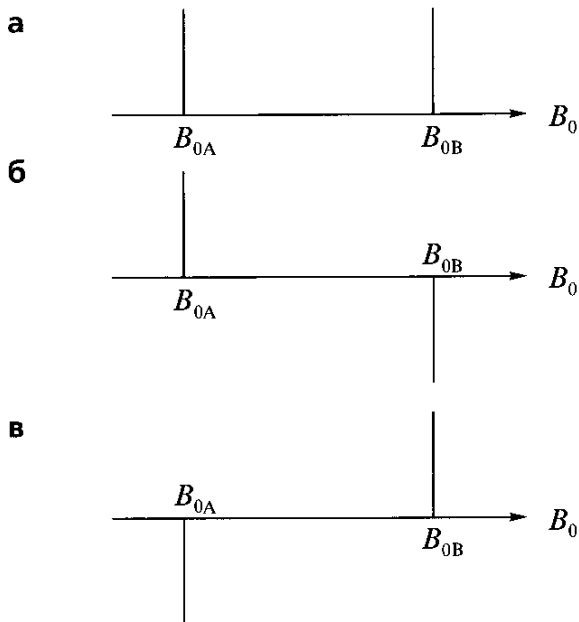
В спектрах ЭПР радикалов, вышедших из клетки в объем раствора, наблюдается интегральный и мультиплетный эффекты ХПЭ.

Интегральная поляризация электронного спина дается интегральной интенсивностью всех СТС компонент спектра ЭПР радикала. Интегральный эффект может быть типа А (поглощение) или типа Е (эмиссия). Если РП составляли два радикала с разными  $g$ -факторами и если эти радикалы не содержат магнитных ядер или СТВ с магнитными ядрами пренебрежимо мало, то интегральный эффект ХПЭ проявляется в спектре ЭПР радикалов, вышедших из клетки, в виде спектра АЕ или ЕА, показанного на рис. 2б и в. Для сравнения, на рис. 2а показана схема спектра в условиях термодинамического равновесия.

Говоря об интегральном эффекте ХПЭ, необходимо отметить, что в реальных системах нередко в поляризацию электронных спинов вклад вносит не только обсуждаемый сейчас механизм радикальных пар. Важную роль может играть так называемый триплетный механизм поляризации электронных спинов. Этот механизм связан с тем, что внутримоле-



**Рис. 1.** Расщепление уровней энергии неспаренного электрона за счет сверхтонкого взаимодействия с одним магнитным ядром со спином  $I = 1/2$  (а) и появление сверхтонкой структуры спектра ЭПР (б).



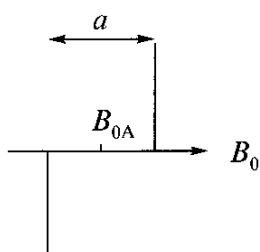
**Рис. 2.** Интегральный эффект ХПЭ. Схематическое изображение равновесного спектра ЭПР двух радикалов, имеющих разные  $g$ -факторы (а). АЕ (б) или ЕА (в) спектры радикалов А и В, вышедших из клетки в раствор в условиях формирования эффекта ХПЭ.  $B_{0A}$ ,  $B_{0B}$  суть индукции магнитного поля, при которых выполняется условие резонанса в эксперименте по ЭПР.

кулярные синглет-триплетные безизлучательные переходы могут быть селективными по отношению к подуровням триплетного терма. В результате этой селективности триплетные подуровни оказываются заселенными по-разному (см., например, [1]).

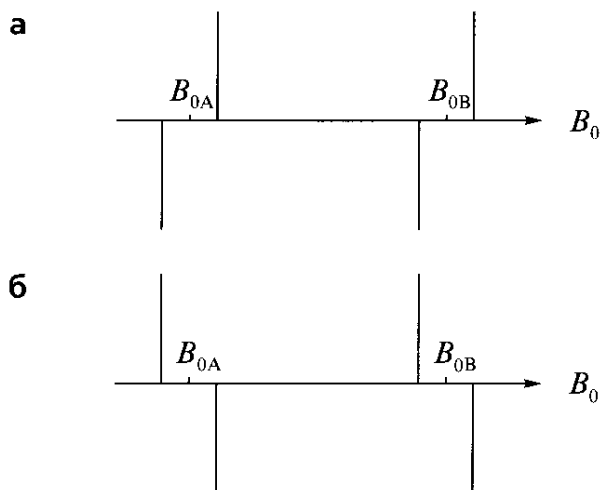
Мультиплетный эффект ХПЭ состоит в разной поляризации компонент СТС в спектре ЭПР радикалов, вышедших из клетки. В общем случае оба эффекта ХПЭ, интегральный и мультиплетный, проявляются одновременно. Но если  $g$ -факторы радикалов пары равны, то проявляется только мультиплетный эффект. Предположим, что  $g_A = g_B$  и что радикал А имеет одно магнитное ядро со спином  $1/2$ . В этой ситуации ожидаемый вид спектра ЭПР радикалов, вышедших из клетки в объем раствора, показан на рис. 3.

Две СТС компоненты спектра ЭПР радикала А оказываются поляризованными с противоположным знаком, в зависимости от знака обменного интеграла ожидается ЕА или АЕ тип СТС спектра радикала А, а интенсивность линии ЭПР радикала В равна нулю.

На коротких временах жизни РП можно наблюдать эффекты ХПЭ в спектрах ЭПР спин-коррелированных пар. Предположим, что радикалы пары не имеют магнитных ядер. И пусть  $g$ -факторы радикалов пары разные и имеется спин-спиновое взаимодействие (обменное и диполь-дипольное) между электронами пары. Эффект ХПЭ для такой пары проявляется в виде ЕАЕА или АЕАЕ спектра ЭПР, как это показано на рис. 4. Две линии, относящиеся либо к А, либо к В, имеют противоположные поля-



**Рис. 3.** Мультиплетный эффект ХПЭ для простейшей модельной ситуации, когда  $g$ -факторы радикалов пары равны и только один из радикалов пары (А) имеет одно магнитное ядро со спином  $1/2$ . Изображен спектр типа ЕА.  $B_{0A}$  ( $=B_{0B}$ ) – индукция магнитного поля, при которой зеемановское расщепление для электронных спинов равно частоте СВЧ поля в эксперименте по ЭПР.

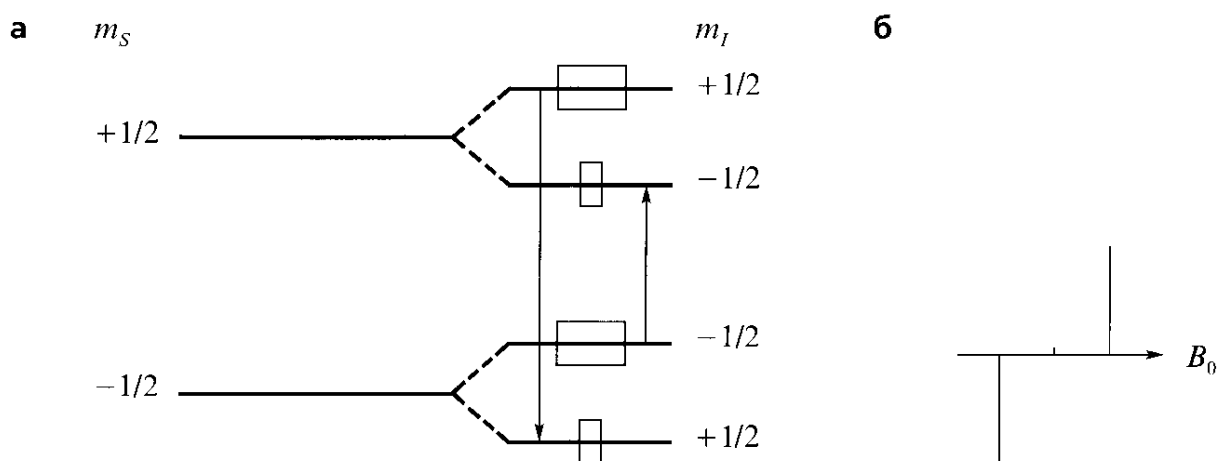


**Рис. 4.** Схематическое представление ЕАЕА (а) и АЕАЕ (б) спектра ЭПР РП в условиях формирования ХПЭ.  $B_{0A}$ ,  $B_{0B}$  – суть индукции магнитного поля, при которых выполняется условие резонанса в эксперименте по ЭПР.

ризации: ЕА (рис. 4а) или АЕ (рис. 4б). О паре линий, ЕА или АЕ, говорят, что они демонстрируют антифазную структуру.

Наряду с антифазной структурой, показанной на рисунке, спектр ЭПР спин-коррелированных пар проявляет еще интересные свойства. Интенсивность каждой компоненты спектра ЭПР спин-коррелированной пары проявляет осцилляции, т.е. квантовые биения во время-разрешенных экспериментах. Более подробно спектры ЭПР спин-коррелированных РП будут обсуждены в следующей лекции.

Интегральный и мультиплетный эффект ХПЭ радикалов, избежавших геминальной рекомбинации и вышедших из клетки в объем раствора, можно сформулировать в терминах неравновесной населенности спиновых уровней радикалов. Ситуация здесь аналогична эффекту ХПЯ. Например, мультиплетный эффект ЕА типа в спектре ЭПР радикала означает, что уровни энергии радикала заселены так, как это показано на рис. 5: преимущественно заселены уровни с параллельной ориентацией спинов электрона и ядра. Мультиплетный эффект АЕ типа в спектре ЭПР радикала означает преимущественную заселенность уровней с противоположными ориентациями спинов электрона и ядра (эти рассуждения относятся к случаю  $a > 0$ ).



**Рис. 5.** Мультиплетный эффект ХПЭ в спектре ЭПР одного радикала. Схема неравновесных населенностей уровней энергии радикала с одним магнитным ядром со спином 1/2 (а) и схематическое представление спектра типа ЕА (б). Прямоугольники условно обозначают населенности уровней, стрелками показаны направления преимущественных переходов.

Антифазная структура спектра ЭПР спин-коррелированных РП (см. рис. 4) также может быть наглядно представлена в терминах неравновесной заселенности спиновых уровней спин-коррелированных РП. Подробнее этот вопрос будет обсуждаться в следующей лекции в связи с изучением спектров ЭПР состояний с разделенными зарядами в реакционном центре фотосинтеза. Для объяснения упомянутых выше осцилляций интенсивности линий ЭПР спин-коррелированных РП уже оказывается недостаточно привлекать неравновесные населенности спиновых уровней энергии. Для этого надо учитывать квантовую когерентность в состоянии спинов РП. Мы еще вернемся к вопросу о спиновой когерентности в РП. Пока только поясним кратко, о чем идет речь. Пусть система может находиться в двух стационарных состояниях  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ . Система может тогда находиться и в состоянии линейной суперпозиции  $\varphi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2$ . В этом состоянии  $|c_k|^2$ ,  $k = 1, 2$  дает вероятность найти систему в  $k$ -ом стационарном состоянии. Величина  $c_1^*c_2$  характеризует когерентность состояния. Те, кто знакомы с методом молекулярных орбиталей в теории электронного строения, могут заметить, что можно провести аналогию между квантовой когерентностью в суперпозиционных квантовых состояниях и порядком связи в методе молекулярных орбиталей, выбранных в виде линейной суперпозиции атомных орбиталей.

Завершая формальное описание эффектов ХПЭ и их проявлений в спектрах ЭПР, ответим на вопрос, не противоречат ли эффекты ХПЯ и ХПЭ второму началу термодинамики. Действительно, эффекты ХПЯ и ХПЭ означают появление определенной упорядоченности спинов относительно внешнего магнитного поля, которая отличается от равновесной упорядоченности, или определенную упорядоченность во взаимной ориентации спинов. Откуда же берется этот порядок? Ответ состоит в следующем. Радикальные пары образуются в состоянии с высокой степенью корреляции спинов двух неспаренных электронов, т.е. в момент образования пары есть взаимная упорядоченность электронных спинов. Для геминальных РП, например, эта стартовая упорядоченность спинов РП наследуется от молекулы-предшественницы РП. Причем, эта стартовая упорядоченность спинов такова, что ее нельзя измерить непосредственно в экспериментах по магнитному резонансу. Но спиновая динамика РП переводит эту стартовую упорядоченность спинов неспаренных электронов в такие формы упорядоченности спинов, которые уже доступны для измерения этими методами. Таким образом, формирование эффектов ХПЯ и ХПЭ не есть появление порядка из беспорядка, что противоречило бы второму началу термодинамики, а это трансформация одной формы упорядоченности спинов в другие формы, которые непосредственно проявляются в спектрах магнитного резонанса. Эта трансформация упорядоченности спинов происходит в результате спиновой динамики РП.

Для иллюстрации этих утверждений рассмотрим пример. Предположим, что РП образовалась в результате распада молекулы в синглетном электронно-возбужденном состоянии. В этом случае РП образуется в синглетном состоянии. Давайте внимательнее посмотрим, что же представляет собой синглетное состояние двух спинов.

Синглетное состояние двух спинов неспаренных электронов РП задается волновой функцией

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_A\beta_B - \beta_A\alpha_B).$$

Эта функция показывает, что состояния двух спинов коррелированы. В этом состоянии с равной вероятностью представлены состояния  $\alpha_A\beta_B$  и  $\beta_A\alpha_B$ , в которых спины партнеров пары ориентированы в противоположные стороны. В синглетном состоянии пары никак не участвуют состояния двух спинов с одинаковыми проекциями  $\alpha_A\alpha_B$  и  $\beta_A\beta_B$ . Отметим очень важное свойство волновой функции синглетного состояния: эту функцию нельзя представить в виде произведения волновых функций отдельных спинов:

$$\psi_A = a_1\alpha_A + a_2\beta_A, \quad \psi_B = b_1\alpha_B + b_2\beta_B.$$

Действительно, непосредственной подстановкой легко убедиться в том, что нельзя представить волновую функцию синглетного состояния как произведение  $\psi_A$  и  $\psi_B$  никаким выбором коэффициентов  $a_k$  и  $b_k$ ,  $k = 1, 2$ :

$$\psi_S \neq \psi_A\psi_B.$$

Еще одно свойство синглетных состояний заключается в том, что РП в синглетном состоянии нельзя наблюдать с помощью метода ЭПР. Чтобы в этом убедиться, рассмотрим некоторые свойства синглетного состояния двух спинов.

В квантовой механике среднее значение любой физической величины  $Q$  дается соотношением

$$\langle Q \rangle = \langle \psi | Q | \psi \rangle.$$

С помощью этого выражения для любого состояния  $\psi$  можно рассчитать средние значения проекций спинового момента партнеров пары на  $x$ ,  $y$ ,  $z$  оси:  $S_{Ax}$ ,  $S_{Ay}$ ,  $S_{Az}$ ,  $S_{Bx}$ ,  $S_{By}$ ,  $S_{Bz}$ . Оказывается, что для синглетного состояния все эти средние значения равны нулю. Покажем это для иллюстрации на одном примере. Найдем среднее значение  $S_{Az}$ . Чтобы найти величину

$$\langle S_{Az} \rangle = \langle \psi_S | S_{Az} | \psi_S \rangle,$$

найдем сначала результат действия оператора  $S_{Az}$  на волновую функцию синглетного состояния. Учитывая, что  $\alpha$  и  $\beta$  – собственные функции оператора  $S_z$  с собственными значениями  $+1/2$  и  $-1/2$ , т.е. учитывая уравнения

$$S_z\alpha = \frac{1}{2}\alpha, \quad S_z\beta = -\frac{1}{2}\beta,$$

получаем

$$S_{Az} \psi_S = S_{Az} \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_A \beta_B - \beta_A \alpha_B) = \frac{1}{2\sqrt{2}} (\alpha_A \beta_B + \beta_A \alpha_B).$$

Используя этот результат и свойство ортогональности функций  $\alpha$  и  $\beta$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = 0,$$

получаем

$$\langle \psi_S | S_{Az} | \psi_S \rangle = 0.$$

Аналогичным образом можно рассчитать и средние значения других проекций спинов.

Посмотрим, можно ли переменным магнитным полем вызвать переход РП из синглетного состояния в одно из других (триплетных) состояний РП. Чтобы ответить на этот вопрос, надо записать оператор взаимодействия РП с переменным магнитным полем и найти, есть ли отличные от нуля матричные элементы перехода из синглетного состояния в другие состояния РП. Предположим, система координат выбрана так, что взаимодействие спинов с переменным полем  $B_1$  имеет вид

$$\mathcal{H}_{\text{СВЧ}} = g\beta B_1 (S_{Ax} + S_{Bx}).$$

Найдем результат действия этого оператора на волновую функцию синглетного состояния. Для этого надо учесть следующие свойства, присущие спинам  $1/2$ ,

$$S_x \alpha = \frac{1}{2} \beta, \quad S_x \beta = \frac{1}{2} \alpha.$$

С учетом этих свойств получаем

$$\begin{aligned} (S_{Ax} + S_{Bx}) \psi_S &= (S_{Ax} + S_{Bx}) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_A \beta_B - \beta_A \alpha_B) \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}} (\beta_A \beta_B - \alpha_A \alpha_B + \alpha_A \alpha_B - \beta_A \beta_B) = 0. \end{aligned}$$

Отсюда следует, что действие оператора взаимодействия спинов с СВЧ полем на волновую функцию синглетного состояния дает нуль. Таким образом, матричные элементы перехода из синглета в любое состояние РП для взаимодействия спинов с переменным магнитным полем равны нулю,

$$\langle \psi | \mathcal{H}_{\text{СВЧ}} | \psi_S \rangle = 0.$$

Поэтому взаимодействие  $\mathcal{H}_{\text{СВЧ}}$  не может вызвать переходов из синглетного состояния РП. Радикальную пару в синглетном состоянии нельзя за-

регистрировать с помощью ЭПР, поскольку она не дает никакого спектра ЭПР.

Если РП находится в триплетном состоянии, ситуация другая. Взаимодействие с переменным полем вызывает переходы между триплетными состояниями. Например, если РП находится в триплетном состоянии  $\psi_{T_0}$  с нулевой проекцией суммарного спина двух электронов на ось квантования, то имеем

$$\begin{aligned}(S_{Ax} + S_{Bx})\psi_{T_0} &= (S_{Ax} + S_{Bx})\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_A\beta_B + \beta_A\alpha_B) \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}}(\beta_A\beta_B + \alpha_A\alpha_B + \alpha_A\alpha_B + \beta_A\beta_B) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_A\alpha_B + \beta_A\beta_B).\end{aligned}$$

Видно, что оператор взаимодействия спинов с переменным магнитным полем может перевести функцию  $\psi_{T_0}$  в суперпозицию триплетных состояний  $\alpha_A\alpha_B$  и  $\beta_A\beta_B$  с проекцией суммарного спина  $+1$  и  $-1$ . Значит, в принципе могут наблюдаться резонансные переходы между триплетными подуровнями. Интенсивность линий зависит от разности населенностей уровней. Если в начальный момент образования РП все триплетные уровни заселены одинаково, то в такой ситуации также спектр ЭПР не должен наблюдаться.

Таким образом, в синглетно-рожденной РП должна произойти спиновая динамика, которая создает предпосылки для наблюдения спектра ЭПР, часть РП должна оказаться в триплетном состоянии, причем населенности триплетных подуровней должны отличаться. Механизм формирования эффектов ХПЭ, которые проявляются в спектрах ЭПР, состоит в том, что спиновая динамика РП трансформирует начальную упорядоченность спинов в такую упорядоченность спинов, которая уже может быть непосредственно измерена в ЭПР экспериментах.

В синглетно-рожденной паре, т.е. в случае синглетного предшественника РП, в начальный момент отличны от нуля средние значения величин, которые характеризуют взаимную упорядоченность, взаимную корреляцию двух спинов,

$$\langle \psi_S | S_{Az} S_{Bz} | \psi_S \rangle = -\frac{1}{4}, \quad \langle \psi_S | S_A S_B | \psi_S \rangle = -\frac{3}{4}.$$

Спиновая динамика РП уменьшает эту взаимную упорядоченность (поляризацию) спинов пары, одновременно появляются другие формы упорядоченности (поляризации) спинов, которые доступны наблюдению методами ЭПР или ЯМР.

Рассмотрим более детально формирование ХПЭ на примере простой модели. Пусть молекула распадается и рождает синглетную пару радикалов. Рассмотрим такую ситуацию, когда радикалы имеют разные  $g$ -фак-



торы. Это означает, что во внешнем магнитном поле  $B_0$  в РП индуцируются S-T<sub>0</sub> переходы по Δg-механизму. Но оказывается, что просто S-T<sub>0</sub> переходы еще недостаточны для появления эффектов ХПЭ. Наряду с синглет-триплетными переходами обязательно должно еще оперировать спин-спиновое взаимодействие. Поэтому рассмотрим РП, спин-гамильтониан которой включает зеемановское взаимодействие неспаренных электронов с магнитным полем  $B_0$  и обменное взаимодействие ( $J$ )

$$\mathcal{H} = g_A \beta B_0 S_{Az} + g_B \beta B_0 S_{Bz} - J \left( \frac{1}{2} + 2 \mathbf{S}_A \mathbf{S}_B \right).$$

Анализ спиновой динамики в рассматриваемой ситуации сводится к тому, чтобы решить уравнение движения для волновой функции

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \mathcal{H} \psi$$

при условии, что начальное состояние синглетное.

Эту задачу можно решить таким образом. Находим собственные функции  $\varphi_k$  и собственные значения  $E_k$  спин-гамильтониана из уравнения

$$\mathcal{H} \varphi_k = E_k \varphi_k, \quad k = 1, 2, 3, 4.$$

Для системы из двух спинов  $S = 1/2$  имеется четыре собственных состояния гамильтониана.

В обсуждаемой ситуации начальное состояние не является собственным для гамильтониана, действие  $\mathcal{H}$  на  $\psi_S$  не дает ту же функцию  $\psi_S$ . Но начальное состояние можно представить в виде суперпозиции собственных состояний гамильтониана

$$\psi(0) = \psi_S = \sum_{k=1}^4 c_k \varphi_k.$$

Волновая функция в момент времени  $t$  находится из решения уравнения Шредингера и равна

$$\psi(t) = \sum_{k=1}^4 \exp\left(-i \frac{E_k t}{\hbar}\right) c_k \varphi_k.$$

Если следовать описанному алгоритму действий, то для рассматриваемой РП получаются следующие результаты.

Собственные состояния и уровни энергии РП равны

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \alpha_A \alpha_B = \psi_{T_{+1}}, & E_1 &= \frac{1}{2} (g_A \beta B_0 + g_B \beta B_0) - J, \\ \varphi_2 &= \cos \phi \psi_S + \sin \phi \psi_{T_0}, & E_2 &= \Omega, \\ \varphi_3 &= -\sin \phi \psi_S + \cos \phi \psi_{T_0}, & E_3 &= -\Omega, \end{aligned}$$

$$\varphi_4 = \beta_A \beta_B = \psi_{T_{-1}}, \quad E_4 = -\frac{1}{2}(g_A \beta B_0 + g_B \beta B_0) - J,$$

где  $\Omega = (J^2 + q^2)^{1/2}$ ,  $\cos \phi = (1/2 + J/2\Omega)^{1/2}$ ,  $\sin \phi = \text{sign}(q)(1/2 - J/2\Omega)^{1/2}$ ;  $q = (1/2)(g_A \beta B_0 - g_B \beta B_0)$  – полуразность зеемановских частот электронов пары;  $\psi_{T_{+1}}$ ,  $\psi_{T_0}$ ,  $\psi_{T_{-1}}$  – функции триплета.

В базисе этих собственных состояний начальное синглетное состояние пары представляет суперпозицию

$$\psi_S = \cos \phi \varphi_2 - \sin \phi \varphi_3.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \psi(t) &= \exp\left(-i \frac{E_2 t}{\hbar}\right) \cos \phi \varphi_2 - \exp\left(-i \frac{E_3 t}{\hbar}\right) \sin \phi \varphi_3 \\ &= \exp\left(-i \frac{\Omega t}{\hbar}\right) \cos \phi \varphi_2 - \exp\left(i \frac{\Omega t}{\hbar}\right) \sin \phi \varphi_3. \end{aligned}$$

Преобразуем далее эту функцию, подставив приведенные выше выражения для  $\varphi_2$  и  $\varphi_3$ . Получаем

$$\psi(t) = \left\{ \cos\left(\frac{\Omega t}{\hbar}\right) - i \frac{J}{\Omega} \sin\left(\frac{\Omega t}{\hbar}\right) \right\} \psi_S - \left\{ i \frac{q}{\Omega} \sin\left(\frac{\Omega t}{\hbar}\right) \right\} \psi_{T_0}.$$

Отсюда мы видим, что в момент времени  $t$  РП оказывается в синглетном состоянии с вероятностью

$$p(S) = \left| \cos\left(\frac{\Omega t}{\hbar}\right) - i \frac{J}{\Omega} \sin\left(\frac{\Omega t}{\hbar}\right) \right|^2 = 1 - \left(\frac{q}{\Omega}\right)^2 \sin^2\left(\frac{\Omega t}{\hbar}\right),$$

и в триплетном состоянии с вероятностью

$$p(T_0) = \left(\frac{q}{\Omega}\right)^2 \sin^2\left(\frac{\Omega t}{\hbar}\right).$$

Конверсия синглетной РП в триплетную пару индуцируется разностью зеемановских частот, а при  $q = 0$  РП остается в исходном синглетном состоянии,  $p(S) = 1$ ,  $p(T_0) = 0$ .

Используя полученную волновую функцию, исследуем поляризацию, т.е. упорядоченность электронных спинов. Например, среднее значение величины  $S_A S_B$  равно

$$\langle \psi(t) | S_A S_B | \psi(t) \rangle = -\frac{3}{4} + \left(\frac{q}{\Omega}\right)^2 \sin^2\left(\frac{\Omega t}{\hbar}\right).$$

За счет спиновой динамики модуль среднего значения  $S_A S_B$  осциллирует между  $3/4$  и  $|-3/4 + (q/\Omega)^2|$ . Уменьшение этой величины (по модулю) одновременно сопровождается появлением новых форм спиновой упорядоченности (спиновой поляризации). Найдем среднее значение проекций спинового момента каждого из партнеров РП. Имеем

$$\langle \psi(t) | S_{Az} | \psi(t) \rangle = \frac{Jq}{\Omega^2} \sin^2 \left( \frac{\Omega t}{\hbar} \right),$$

$$\langle \psi(t) | S_{Bz} | \psi(t) \rangle = -\frac{Jq}{\Omega^2} \sin^2 \left( \frac{\Omega t}{\hbar} \right).$$

Для сравнительно короткоживущих РП, когда  $\Omega t < 1$ ,  $\sin^2(\Omega t/\hbar) \approx (\Omega t/\hbar)^2$ . В этом случае для поляризации спинов пары получаем

$$\langle \psi(t) | S_{Az} | \psi(t) \rangle \approx Jqt^2,$$

$$\langle \psi(t) | S_{Bz} | \psi(t) \rangle \approx -Jqt^2.$$

Отсюда следует несколько важных заключений.

- а) В результате спиновой динамики появляется поляризация спинов партнеров пары.
- б) Поляризации спинов партнеров пары равны по величине, но имеют противоположные знаки.
- в) Из приведенных формул видно, что поляризация спинов является результатом спиновой динамики, в которую вносят вклад разница зеемановских частот и обменный интеграл. Если обменный интеграл равен нулю,  $J = 0$ , но есть разница зеемановских частот,  $q \neq 0$ , то хотя состояние РП осциллирует между синглетом и триплетом, происходят переходы из синглета в триплет, ХПЭ не появляется,  $\langle \psi(t) | S_{Az} | \psi(t) \rangle = 0$ ,  $\langle \psi(t) | S_{Bz} | \psi(t) \rangle = 0$ . Таким образом, для формирования эффектов ХПЭ обменное взаимодействие имеет принципиальное значение.

Рассмотрим вид спектров ЭПР радикалов, вышедших из клетки. Предположим, что в момент времени  $t$  РП распадается и радикалы пары расходятся. При этом расстояние между радикалами возрастает, и в хорошем приближении можно считать, что при распаде РП обменное взаимодействие между радикалами выключается. После выключения обменного взаимодействия формирование поляризации спинов прекращается, каждый спин сохраняет ту поляризацию, которую он приобрел за время жизни в клетке.

Интенсивность линии ЭПР радикала, вышедшего из клетки, пропорциональна поляризации спина  $\langle \psi(t) | S_z | \psi(t) \rangle$  в момент распада РП. Из приведенных расчетов следует, что линии ЭПР радикалов, вышедших из клетки, имеют разные знаки. Для каждого из радикалов пары имеется интегральный эффект ХПЭ. Спектр ЭПР двух радикалов может быть либо типа АЕ, либо типа ЕА. Из приведенных выше формул видно, что тип интегрального эффекта ХПЭ зависит от знака произведения обменного

интеграла и разности зеемановских частот,  $Jq$ . В приведенных расчетах предполагалось, что РП рождаются в синглетном состоянии. Если РП рождаются в триплетном состоянии, то знак поляризации спинов противоположен знаку поляризации спинов, который ожидается для синглетного предшественника РП.

Знак интегральной поляризации данного радикала, вышедшего из клетки в объем раствора, задается знаком параметра

$$\Gamma_{\text{NE}} = \mu \Delta g J,$$

где  $\mu = +1$  или  $-1$  для триплетного или синглетного предшественника РП, соответственно.

Если  $g$ -факторы радикалов равны, то интегральный эффект ХПЭ не формируется. Но за счет сверхтонкого взаимодействия может сформироваться мультиплетный эффект ХПЭ. Рассмотрим РП, в которой разностью  $g$ -факторов радикалов можно пренебречь, но есть сверхтонкое взаимодействие с одним ядром со спином  $1/2$ . Разобьем ансамбль всех РП на два подансамбля. В одном подансамбле спин ядра имеет проекцию  $+1/2$ , а в другом – проекцию  $-1/2$ . Соответственно в спектре ЭПР радикала А, содержащего магнитное ядро, появляется сверхтонкая структура, линия ЭПР расщепляется на дублет. В рассматриваемой ситуации одна компонента СТС соответствует резонансной частоте, которая меньше, чем резонансная частота спина-партнера по паре В (см. рис. 6). Другая компонента СТС соответствует резонансу на частоте, которая больше частоты резонанса для спина-партнера В без магнитного ядра. В каждом подансамбле РП радикалы выносят из клетки интегральную поляризацию. В подансамбле РП с положительной проекцией ядерного спина интегральная поляризация спинов пары дается формулами, которые следуют из приведенных выше выражений:

$$\langle \psi(t) | S_{Az} | \psi(t) \rangle_+ = \frac{Ja}{4\Omega^2} \sin^2 \left( \frac{\Omega t}{\hbar} \right),$$

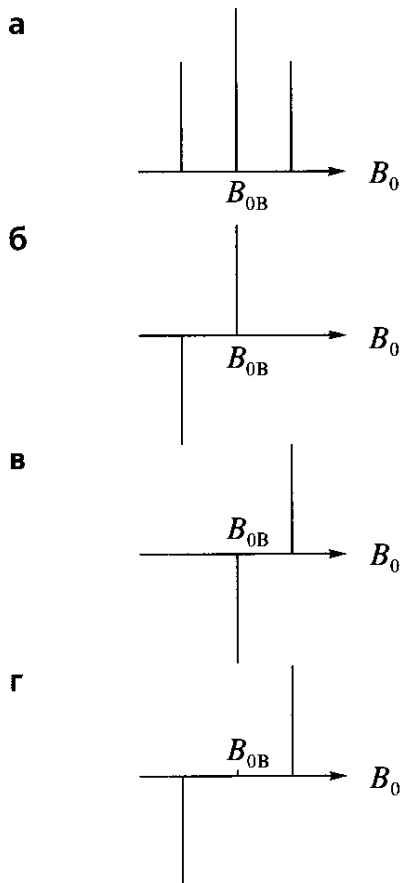
$$\langle \psi(t) | S_{Bz} | \psi(t) \rangle_+ = -\frac{Ja}{4\Omega^2} \sin^2 \left( \frac{\Omega t}{\hbar} \right),$$

в подансамбле РП с отрицательной проекцией ядерного спина имеем

$$\langle \psi(t) | S_{Az} | \psi(t) \rangle_- = -\frac{Ja}{4\Omega^2} \sin^2 \left( \frac{\Omega t}{\hbar} \right),$$

$$\langle \psi(t) | S_{Bz} | \psi(t) \rangle_- = \frac{Ja}{4\Omega^2} \sin^2 \left( \frac{\Omega t}{\hbar} \right),$$

где  $\Omega = (J^2 + (a/4)^2)^{1/2}$ .



**Рис. 6.** К формированию мультиплетного эффекта ХПЭ в спектре ЭПР пары радикалов с одинаковыми  $g$ -факторами. Равновесный спектр ЭПР (а), спектр ЭПР в подансамбле двух радикалов с проекцией ядерного спина  $+1/2$  (б), спектр ЭПР в подансамбле двух радикалов с проекцией ядерного спина  $-1/2$  (в), суммарный спектр ЭПР (г).  $B_{0A}$ ,  $B_{0B}$  суть индукции магнитного поля, при которых выполняется условие резонанса в эксперименте по ЭПР.

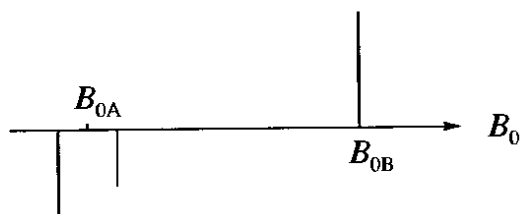
На рис. 6б и в показан схематически интегральный эффект ХПЭ в подансамблях РП с положительной и отрицательной проекцией спина ядра. В этих подансамблях спин радикала В имеет поляризацию разного знака, и суммарная поляризация этого спина равна нулю. В этих же подансамблях линии спектра ЭПР радикала А также имеют поляризации разного знака, но в отличие от спектра радикала В эти линии имеют разные резонансные частоты, это разные компоненты сверхтонкой структуры спектра ЭПР радикала А. В итоге получаем, что СТС компоненты спектра ЭПР радикала оказываются поляризованными по-разному, проявляется мультиплетный эффект ХПЭ (см. рис. 6г). В данной ситуации спин радикала В не поляризуется.

Вид спектра ЭПР при наличии мультиплетного эффекта ХПЭ определяется знаком параметра

$$\Gamma_{ME} = -\mu J.$$

Если  $\Gamma_{ME} > 0$ , то мультиплетная поляризация спина дает спектр типа ЕА (см. рис. 6г), если  $\Gamma_{ME} < 0$ , то мультиплетная поляризация спина дает спектр типа АЕ.

В общем случае радикалы, вышедшие из клетки в объем раствора, обнаруживают одновременно интегральный и мультиплетный эффект ХПЭ. Если  $g$ -факторы радикалов отличаются, то, например, РП с одним магнитным ядром вновь можно разбить на два подансамбля. В этих подансамблях, например, для короткоживущих РП эффект ХПЭ пропорционален частоте синглет-триплетных переходов  $q_+ = (1/2)(g_A \beta B_0 - g_B \beta B_0) +$



**Рис. 7.** Одновременное проявление мультиплетного и интегрального эффекта ХПЭ в спектре ЭПР двух радикалов А и В, вышедших из клетки в раствор.  $B_{0A}$ ,  $B_{0B}$  суть индукции магнитного поля, при которых выполняется условие резонанса в эксперименте по ЭПР.

$\hbar a/4$  и  $q = (1/2)(g_A \beta B_0 - g_B \beta B_0) - \hbar a/4$  в подансамблях с положительной и отрицательной проекциями спина ядра, соответственно. Поскольку эти частоты синглет-триплетных переходов не совпадают, интегральный эффект ХПЭ в двух подансамблях по величине не совпадает, и поэтому интенсивности СТС компонент спектра ЭПР радикала А отличаются по величине. Такое одновременное проявление мультиплетного и интегрального эффекта ХПЭ схематически показано на рис. 7.

Таким образом, спиновая динамика РП приводит к ряду интересных эффектов в спектрах ЭПР радикалов. Наблюдаемые спектры ЭПР самих РП будет обсуждаться в следующей лекции. В этой лекции показано, что радикалы пары при распаде РП наследуют от спин-коррелированных пар поляризацию электронных спинов, которая проявляется в спектрах ЭПР этих радикалов в виде интегрального и/или мультиплетного эффектов.

Изучение эффектов ХПЭ может дать уникальную информацию о механизме химических реакций. Особенно важно то, что эффект ХПЭ прямо отражает спин-спиновые взаимодействия неспаренных электронов (обменное и диполь-дипольное). В следующей лекции излагается применение ХПЭ для изучения строения реакционного центра и кинетики переноса электрона в реакционном центре фотосинтеза.

Два метода, ХПЯ и ХПЭ, взаимно дополняют друг друга. Исследование эффектов ХПЭ в радикальных реакциях в растворах дает уникальные сведения об элементарных стадиях реакции. Было бы интересно найти проявление формирования ХПЭ в рамках модели РП для реакций в твердых телах. Эффекты ХПЭ по триплетному механизму хорошо известны как для жидкостей, так и твердых тел (см., например, [1, 2]).

В заключении этой лекции можно еще раз подчеркнуть, что эффекты ХПЭ дают совершенно уникальные возможности для исследования спиновой, молекулярной и химической динамики короткоживущих промежуточных состояний, каковыми являются радикальные пары, бирадикалы и триплетные возбужденные состояния.

## Литература

1. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М.: Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение 1976.
2. Salikhov K.M., Molin Yu.N., Sagdeev R.Z., Buchachenko A.L.: Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions. Amsterdam: Elsevier 1984.

# Лекция восьмая

## Проявление поляризации электронных спинов в спектрах ЭПР состояний с разделенными зарядами в реакционном центре фотосинтеза

В этой лекции обсуждается проявление поляризации электронных спинов в спектре ЭПР спин-коррелированных РП, которые образуются в реакционном центре фотосинтеза. Дана интерпретация антифазной структуры спектра ЭПР и квантовых биений интенсивности линий спектра. Кратко обсуждена возможность изучения свойства короткоживущей предшествующей РП по форме спектра ЭПР последующей пары. Отмечено, что одним из обещающих направлений исследований является добавление в РЦ спина-наблюдателя.

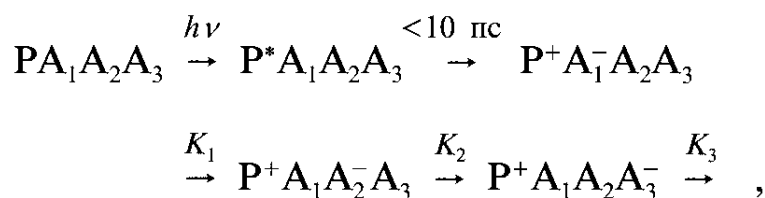
- 1 Первичные стадии разделения заряда при фотосинтезе.
- 2 Последовательные ион-радикальные пары (электрон-дырочные пары) в реакционном центре фотосинтеза.
- 3 Спектр ЭПР спин-коррелированной радикальной пары:
  - а) спин-гамильтониан;
  - б) уровни энергии и стационарные состояния РП;
  - в) равновесный спектр ЭПР РП;
  - г) населенность уровней энергии РП в случае синглетного предшественника РП;
  - д) когерентность состояния РП в случае синглетного предшественника РП. Декогеренизация;
  - е) спектр ЭПР РП в случае синглетного предшественника РП после декогеренизации. Антифазная структура спектра;
  - ж) квантовые биения интенсивности линий ЭПР;
  - з) спектр ЭПР РП в случае триплетного предшественника РП после декогеренизации;
  - и) интенсивность антифазных линий спектра ЭПР;
  - к) усреднение по всем возможным ориентациям РЦ.

- 4 Спектр ЭПР последовательных РП. Перенос поляризации спинов от предшествующей пары на последующую пару.
- 5 Перспективы изучения ХПЭ в состояниях с разделенными зарядами в РЦ.

Спиновая динамика в спин-коррелированных радикальных парах трансформирует начальную взаимную упорядоченность спинов и в результате создает такие формы поляризации (упорядоченности) электронных спинов, которые характерным образом проявляются в экспериментах по электронному парамагнитному резонансу. Проявление химической поляризации электронных спинов в спектрах ЭПР радикалов, вышедших из клетки в объем раствора, обсуждалось в предыдущей лекции. В этой лекции рассматривается форма спектра ЭПР спин-коррелированных РП. В настоящее время особенно много работ посвящено исследованию спиновой поляризации в спектрах ЭПР ион-радикальных (электрон-дырочных) пар, которые образуются в процессе разделения зарядов на первичных стадиях фотосинтеза. Поэтому в этой лекции ориентир взят на РП, образующиеся в реакционном центре (РЦ) фотосинтеза. Однако приведенные результаты могут быть применены и для интерпретации спектров ЭПР спин-коррелированных РП вообще.

Ассимиляция солнечной энергии, т.е. превращение световой энергии в химическую, стартует с поглощения кванта света светособирающими молекулами (антеннами) на поверхности мембраны. Электронное возбуждение безизлучательно передается специальным молекулам внутри мембраны – димерам хлорофилла. Эти димеры хлорофилла входят в состав молекулярных образований, которые называются РЦ фотосинтеза. РЦ фотосинтеза – это достаточно жесткий молекулярный комплекс (молекулярный аппарат). Далее в РЦ происходит процесс разделения зарядов: возбужденный димер хлорофилла отдает электрон первичному акцептору электрона. Этот процесс происходит в пикосекундном диапазоне времен. Например, в РЦ пурпурной бактерии в качестве первичного акцептора выступает бактериофеофитин, электрон живет сотни пикосекунд на феофитине и переносится на первичный хинон  $Q_A$ .

В общем случае светоиндуцированное разделение зарядов в РЦ можно представить в виде следующей схемы:



где  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  – константы скорости переноса электрона, P – первичный донор электрона, A – акцепторы электронов. Для пурпурных бактерий,



например, Р – димер бактериохлорофилла,  $A_1$  – бактериофеофитин,  $A_2$  – первичный хинон  $Q_A$ ,  $A_3$  – вторичный хинон  $Q_B$ . Время жизни электрона на бактериофеофитине 280 пс, в то время как на первичном хиноне электрон живет время порядка микросекунд.

Элементарный акт переноса электрона с точки зрения электронных спинов является неадиабатическим процессом. Это означает, что акт переноса электрона происходит без изменения состояния спинов.

Первичное разделение зарядов на стадии  $P^*A_1A_2A_3 \rightarrow P^+A_1^-A_2A_3$  рождает пару ион-радикалов (электрон-дырочную пару)  $P^+A_1^-$ . В фотосинтетическом реакционном центре первичный донор отдает электрон в синглетном возбужденном состоянии. Следовательно, в РЦ фотосинтеза первичная РП  $P^+A_1^-$  образуется в синглетном спиновом состоянии. Вторичная пара  $P^+A_2^-$  наследует спиновое состояние первичной пары  $P^+A_1^-$  в момент переноса электрона  $A_1^-A_2 \rightarrow A_1A_2^-$ .

Итак, в РЦ фотосинтеза в процессе разделения зарядов образуется последовательность спин-коррелированных РП.

При замещении парамагнитного иона железа диамагнитным ионом цинка, в экспериментах по ЭПР пурпурных бактерий наблюдается сигнал от пары: дырка на доноре и электрон на первичном хиноне  $Q_A$ . Время жизни электрона на бактериофеофитине мало (280 пс), что крайне затрудняет наблюдение первичной пары  $P^+A_1^-$  в ЭПР экспериментах. В хорошем приближении можно пренебречь спиновой динамикой в очень короткоживущей первичной паре  $P^+A_1^-$ . Это означает, что к моменту переноса электрона на хинон пара  $P^+A_1^-$  практически остается в том же самом, синглетном, состоянии, в котором она образовалась.

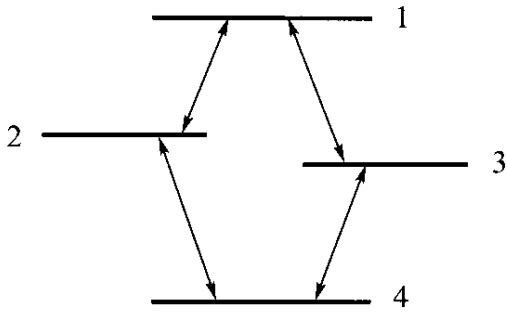
Итак, рассмотрим форму спектра ЭПР спин-коррелированной пары радикалов. Имея в виду состояния с разделенными зарядами в РЦ, предположим, что в начальный момент пара находится в синглетном состоянии. В этой ситуации только что рожденная пара не дает никакого спектра ЭПР. Но в результате движения спинов пара оказывается в таком состоянии, что появляется сигнал ЭПР.

В реальных системах РЦ ориентированы в пространстве случайным образом. Параметры, определяющие спиновую динамику РП, а именно, зеемановские частоты спинов и диполь-дипольное взаимодействие неспаренных электронов, зависят от ориентации РЦ. Наблюдаемый в эксперименте спектр ЭПР складывается из вкладов всех РЦ.

Выберем РЦ с определенной ориентацией в пространстве и обсудим форму спектра ЭПР этого подансамбля пар.

Спин-гамильтониан пары с учетом зеемановского взаимодействия с внешним постоянным магнитным полем  $B_0$ , обменного ( $J$ ) и диполь-дипольного ( $d$ ) взаимодействия равен

$$\mathcal{H} = g_A \beta B_0 S_{Az} + g_B \beta B_0 S_{Bz} - J \left( \frac{1}{2} + 2 \mathbf{S}_A \mathbf{S}_B \right) + 2d S_{Az} S_{Bz} - d(S_{Ax} S_{Bx} + S_{Ay} S_{By}).$$



**Рис. 1.** Схема уровней энергии РП. Стрелками показаны разрешенные ЭПР переходы.

Собственные состояния и собственные значения (уровни энергии) равны [1]:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \alpha_A \alpha_B = \psi_{T_{+1}}, & E_1 &= \frac{1}{2}(g_A \beta B_0 + g_B \beta B_0) - J + \frac{d}{2}, \\ \varphi_2 &= \cos \phi \psi_S + \sin \phi \psi_{T_0}, & E_2 &= -\frac{d}{2} + \Omega, \\ \varphi_3 &= -\sin \phi \psi_S + \cos \phi \psi_{T_0}, & E_3 &= -\frac{d}{2} - \Omega, \\ \varphi_4 &= \beta_A \beta_B = \psi_{T_{-1}}, & E_4 &= -\frac{1}{2}(g_A \beta B_0 + g_B \beta B_0) - J + \frac{d}{2}, \end{aligned}$$

где  $\Omega = ((J + d/2)^2 + q^2)^{1/2}$ ,  $\cos \phi = (1/2 + (2J + d)/4\Omega)^{1/2}$ ,  $\sin \phi = \text{sign}(q)(1/2 - (2J + d)/4\Omega)^{1/2}$ ;  $q = (1/2)(g_A \beta B_0 - g_B \beta B_0)$  – полуразность зеемановских частот электронов пары;  $\psi_{T_{+1}}$ ,  $\psi_{T_0}$ ,  $\psi_{T_{-1}}$  – функции триплета.

Схема уровней энергии показана на рис. 1.

В термодинамическом равновесии населенности уровней ( $n_k$ ,  $k = 1, 2, 3, 4$ ) удовлетворяют условиям

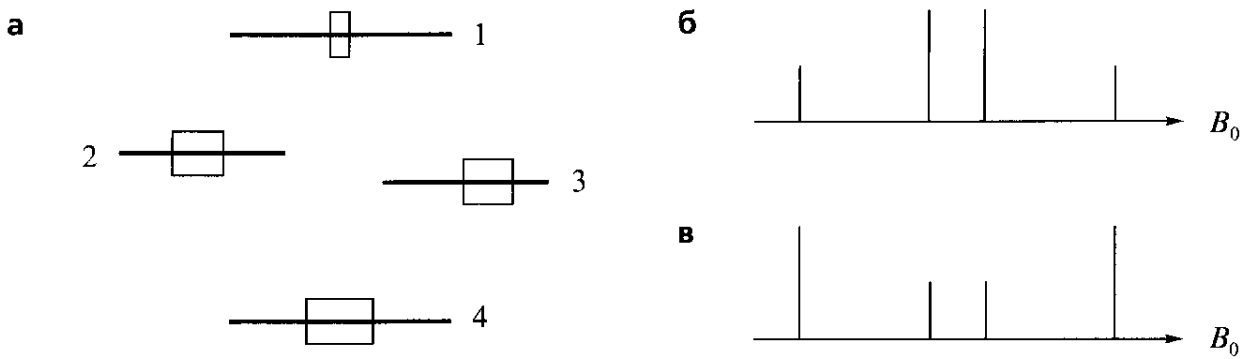
$$n_1 < n_2 \approx n_3 < n_4.$$

Взаимодействие с переменным магнитным полем  $B_1$  равно

$$\mathcal{H}_{\text{СВЧ}} = g_A \beta B_1 S_{Ax} + g_B \beta B_1 S_{Bx} = g \beta B_1 (S_{Ax} + S_{Bx}).$$

Амплитуда переменного поля сравнительно мала, поэтому в последнем выражении можно пренебречь различием  $g$ -факторов РП. Это возмущение индуцирует переходы между собственными состояниями гамильтониана  $\mathcal{H}$ . Уже говорилось, что возмущение  $\mathcal{H}_{\text{СВЧ}}$  индуцирует переходы только между триплетными состояниями РП. Поэтому отличные от нуля матричные элементы перехода для возмущения  $\mathcal{H}_{\text{СВЧ}}$  равны

$$\begin{aligned} \langle \varphi_1 | \mathcal{H}_{\text{СВЧ}} | \varphi_2 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \phi, & \langle \varphi_4 | \mathcal{H}_{\text{СВЧ}} | \varphi_2 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \phi, \\ \langle \varphi_1 | \mathcal{H}_{\text{СВЧ}} | \varphi_3 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \phi, & \langle \varphi_4 | \mathcal{H}_{\text{СВЧ}} | \varphi_3 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \phi. \end{aligned}$$



**Рис. 2.** Уровни энергии РП в условиях термодинамического равновесия (а) и схемы спектров ЭПР РП в случае доминирующего вклада обменного взаимодействия (б) и диполь-дипольного взаимодействия (в). Прямоугольниками условно обозначены населенности уровней.

Эти матричные элементы перехода дают четыре линии в спектре ЭПР, которые соответствуют резонансам на частотах:

$$\omega_{12} = \frac{E_1 - E_2}{\hbar}, \quad \omega_{13} = \frac{E_1 - E_3}{\hbar},$$

$$\omega_{24} = \frac{E_2 - E_4}{\hbar}, \quad \omega_{34} = \frac{E_3 - E_4}{\hbar}.$$

Интенсивности резонансных линий можно оценить как

$$I_{kl} \propto (n_k - n_l) |\langle \varphi_k | \mathcal{H}_{\text{СВЧ}} | \varphi_l \rangle|^2, \quad k, l = 1, 2, 3, 4.$$

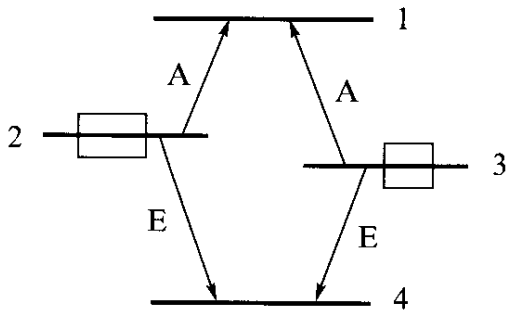
Для того, чтобы лучше представить особенности спектра ЭПР спин-коррелированных пар, приведем форму спектра для термодинамического равновесия. В условиях равновесия разности населенностей уровней РП для разных переходов отличаются мало, и интенсивности линий определяются только квадратами матричных элементов переходов

$$I_{12} = I_{24} \propto \sin^2 \phi, \quad I_{13} = I_{34} \propto \cos^2 \phi.$$

На рис. 2 схематически показаны спектры ЭПР РП в условиях термодинамического равновесия. Спектр изображен для двух крайних случаев только обменного (рис. 2б) или только диполь-дипольного (рис. 2в) взаимодействия спинов в РП. Видно, что внутренние линии в спектре более интенсивны, если в РП доминирует обменное взаимодействие между радикалами. Если же обменное взаимодействие мало по сравнению с диполь-дипольным взаимодействием, то более интенсивны внешние линии спектра ЭПР.

Теперь обратимся к обсуждению спектра ЭПР спин-коррелированной РП в случае синглетного предшественника пары. Синглетное состояние РП можно представить в виде линейной суперпозиции

$$\psi_s = \cos \phi \varphi_2 - \sin \phi \varphi_3.$$



**Рис. 3.** Уровни энергии РП в синглетном состоянии пары. Стрелками показаны переходы, отвечающие поглощению (А) и эмиссии (Е). Прямоугольниками условно обозначены населенности уровней.

Отсюда следует, что в момент рождения синглетной РП из четырех уровней заселены только два, а именно, заселены только состояния  $\varphi_2$  и  $\varphi_3$  (см. рис. 3). Населенность состояния  $\varphi_2$  равна

$$n_2 = \cos^2 \phi,$$

населенность состояния  $\varphi_3$  равна

$$n_3 = \sin^2 \phi,$$

а населенности состояний  $\varphi_1$  и  $\varphi_4$  равны  $n_1 = n_4 = 0$ .

Согласно этим населенностям уровней энергии, можно ожидать спектр ЭПР, состоящий из четырех линий, две линии поглощения (А) и две линии излучения (Е) с одинаковыми по величине интенсивностями. Действительно, подставляя приведенные населенности уровней и матричные элементы перехода в формулу для интенсивности линий

$$I_{kl} \propto (n_k - n_l) |\langle \varphi_k | V | \varphi_l \rangle|^2,$$

получаем:

$$I_{21} \propto (n_2 - n_1) |\langle \varphi_1 | V | \varphi_2 \rangle|^2 = \cos^2 \phi \sin^2 \phi,$$

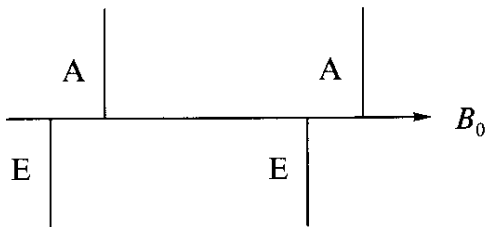
$$I_{42} \propto (n_4 - n_2) |\langle \varphi_2 | V | \varphi_4 \rangle|^2 = -\cos^2 \phi \sin^2 \phi,$$

$$I_{31} \propto (n_3 - n_1) |\langle \varphi_1 | V | \varphi_3 \rangle|^2 = \cos^2 \phi \sin^2 \phi,$$

$$I_{43} \propto (n_4 - n_3) |\langle \varphi_3 | V | \varphi_4 \rangle|^2 = -\cos^2 \phi \sin^2 \phi.$$

Видно, что на переходах 1-2 и 1-3 происходит поглощение, а на переходах 2-4 и 3-4 происходит эмиссия. Такая антифазная структура спектра ЭПР спин-коррелированной РП схематично показана на рис. 4.

Однако в только что приведенных рассуждениях содержалось приближение при описании состояния РП и при интерпретации антифазного



**Рис. 4.** Схема ожидаемого спектра ЭПР РП в случае синглетного предшественника пары. В данном примере спектр имеет антифазную структуру, которая может быть охарактеризована как спектр типа ЕАЕА. В зависимости от знака обменного интеграла или мультиплетности предшественника РП может быть и спектр типа АЕАЕ.

спектра ЭПР РП в случае синглетного предшественника пары. Это поучительная ситуация. Получен результат – антифазный спектр ЭПР РП. Именно такой спектр наблюдается в эксперименте. Но согласие с экспериментом не всегда означает, что теория правильная. Неточность в приведенных выше рассуждениях состоит в пренебрежении когерентностью состояния электронных спинов пары. В обсуждаемой ситуации РП готовится в состоянии линейной суперпозиции

$$\psi_S = \cos\phi\varphi_2 - \sin\phi\varphi_3.$$

Со временем волновая функция изменяется как

$$\begin{aligned} \psi(t) &= \exp\left(-i\frac{E_2 t}{\hbar}\right)\cos\phi\varphi_2 - \exp\left(-i\frac{E_3 t}{\hbar}\right)\sin\phi\varphi_3 \\ &= \exp\left(-i\frac{(-d/2 + \Omega)t}{\hbar}\right)\cos\phi\varphi_2 - \exp\left(i\frac{(d/2 + \Omega)t}{\hbar}\right)\sin\phi\varphi_3. \end{aligned}$$

Согласно этой волновой функции, населенности уровней с номерами 2 и 3 со временем не изменяются, в любой момент времени населенность состояния  $\varphi_2$  остается равной  $n_2 = \cos^2\phi$ , а населенность состояния  $\varphi_3$  равна  $n_3 = \sin^2\phi$ . Но эти населенности не полностью отражают информацию, которая содержится в волновой функции. Кроме населенностей состояний, еще есть когерентность состояний. В данном случае когерентность дается величиной

$$\rho = -\exp\left(i\frac{2\Omega t}{\hbar}\right)\sin\phi\cos\phi.$$

Именно когерентность  $\rho(0) = -\sin\phi\cos\phi$  делает состояние РП в начальный момент синглетным состоянием. Как уже говорилось, в синглетном состоянии спектр ЭПР не может наблюдаться. В то же время с учетом только населенностей уровней следовало бы ожидать приведенный выше антифазный спектр ЭПР РП.

Таким образом, в начальный момент времени РП в синглетном состоянии не дает спектра ЭПР. Однако со временем когерентность состояния

изменяется, так что взаимодействие электронных спинов с переменным магнитным полем получает возможность индуцировать переходы

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_{\text{СВЧ}} \psi(t) &\propto (S_{Ax} + S_{Bx}) \psi(t) \\
 &= (S_{Ax} + S_{Bx}) \left\{ \exp\left(-i \frac{(-d/2 + \Omega)t}{\hbar}\right) \cos \phi \varphi_2 \right. \\
 &\quad \left. - \exp\left(i \frac{(d/2 + \Omega)t}{\hbar}\right) \sin \phi \varphi_3 \right\} \\
 &= -i\sqrt{2} \exp\left(i \frac{dt}{2\hbar}\right) \sin\left(\frac{\Omega t}{\hbar}\right) \sin \phi \cos \phi (\alpha_A \alpha_B + \beta_A \beta_B).
 \end{aligned}$$

В начальный момент, когда пара находится в синглетном состоянии,  $\mathcal{H}_{\text{СВЧ}} \psi(t=0) = 0$ , переменное поле не индуцирует никаких переходов. Спиновая динамика изменяет когерентность состояния спинов, одновременно к синглетному состоянию примешивается триплетное состояние с нулевой проекцией суммарного спина на ось квантования. В результате взаимодействия с переменным полем индуцируются переходы между уровнями РП и появляется спектр ЭПР. В соответствии с населенностями уровней энергии РП появляется спектр ЭПР с антифазной структурой, за исключением начального участка малых времен. Согласно теории [1], интенсивность каждой линии в спектре осциллирует как

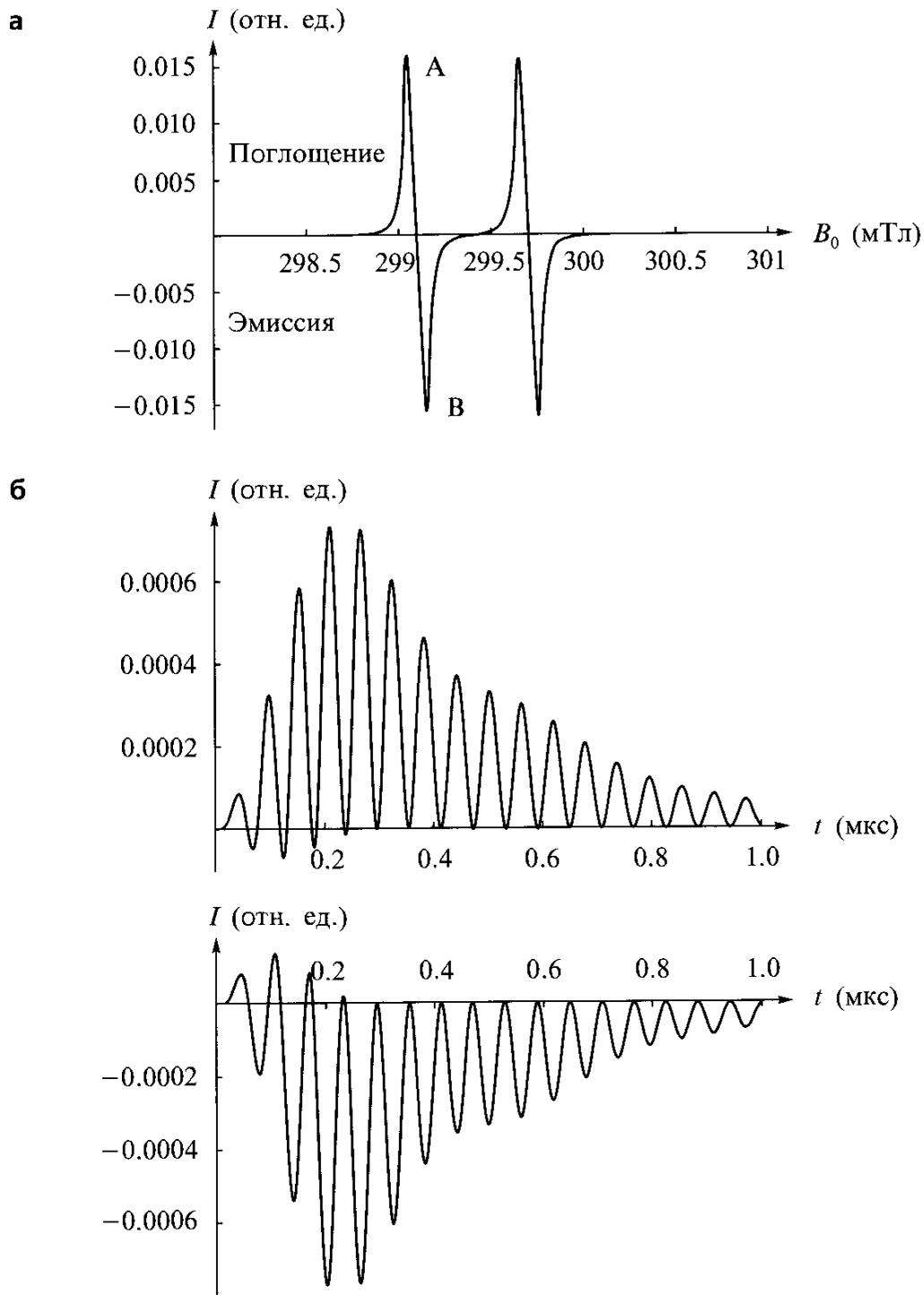
$$I \propto I_0 \sin^2\left(\frac{\Omega t}{\hbar}\right).$$

Для иллюстрации на рис. 5 показаны рассчитанные осцилляции интенсивности линий спектра ЭПР модельной спин-коррелированной РП [2].

Осцилляции интенсивности линий спектров ЭПР спин-коррелированных РП позволяют измерить разность уровней энергии  $E_2$  и  $E_3$  в РП (см. схему уровней энергии РП на рис. 3). Переход между состояниями  $\varphi_2$  и  $\varphi_3$  нельзя наблюдать непосредственно, это запрещенный переход\*. Поэтому измерение квантовых биений интенсивности линий спектра ЭПР очень хорошо дополняет данные по резонансным частотам, измеряемым по положению линий в спектрах ЭПР РП.

Эти осцилляции (квантовые биения) интенсивности линий затухают по мере декогеренизации состояния РП, затухают в результате потери когерентности за счет процессов релаксации. После затухания когерентности состояние РП адекватно описывается населенностями уровней. В этой

\* Переход между состояниями  $\varphi_n$  и  $\varphi_m$  называется запрещенным, если матричный элемент перехода между этими состояниями  $\langle \varphi_n | \mathcal{H}_{\text{СВЧ}} | \varphi_m \rangle$  равен нулю или пренебрежимо мал.



**Рис. 5.** Антифазный спектр ЭПР спин-коррелированной РП (а) и квантовые биения интенсивности линий в точках А и В (б). Расчеты проведены для следующих значений параметров РП.  $g$ -Факторы радикалов взяты равными 2.002 и 2.006,  $J = 0.05$  мТл,  $d = 0$ ,  $B_1 = 10^{-4}$  мТл,  $\omega = 300$  мТл, время жизни РП выбрано 200 нс [2].

ситуации можно применять рассуждения, которые были использованы выше при получении спектра ЭПР РП с антифазной структурой линий.

Таким образом, сразу после образования пары радикалов спектр ЭПР спин-коррелированных РП отсутствует, а после декогеренизации состояния РП наблюдается спектр ЭПР с антифазной структурой линий. В переходном режиме, до завершения декогеренизации, интенсивности линий спектра ЭПР испытывают квантовые биения, обязанные своим происхождением квантовой когерентности состояния РП.

Имея в виду состояния с разделенными зарядами в РЦ фотосинтеза до сих пор в этой лекции считалось, что РП рождаются в синглетном состоянии. В фотохимических реакциях нередко предшественником РП является триплет. Рассуждения, аналогичные приведенным выше, показывают, что при изменении мультиплетности предшественника РП изменяется знак поляризации электронных спинов.

В рамках приведенных выше рассуждений интенсивности линий в спектре ЭПР спин-коррелированных пар должны быть по величине одинаковы. Но более детальный анализ показывает (см., например, [3]), что интенсивности внутренних и внешних линий могут отличаться по величине по ряду причин. Различие интенсивностей линий может дать дополнительную информацию о спин-спиновых взаимодействиях и о скорости рекомбинации РП.

Как уже отмечалось, спектр ЭПР РЦ фотосинтеза зависит от его ориентации относительно внешнего магнитного поля. Для сравнения с экспериментом надо усреднить вклад в наблюдаемый спектр от всех возможных ориентаций РЦ. Чтобы дать представление о том, как реально выглядит такой усредненный спектр ЭПР, приведем спектр ЭПР спин-коррелированной пары в бактериальном реакционном центре  $P_{865}^+Q_A^-$  в  $ZnbRC$  (см. рис. 6а) [4].

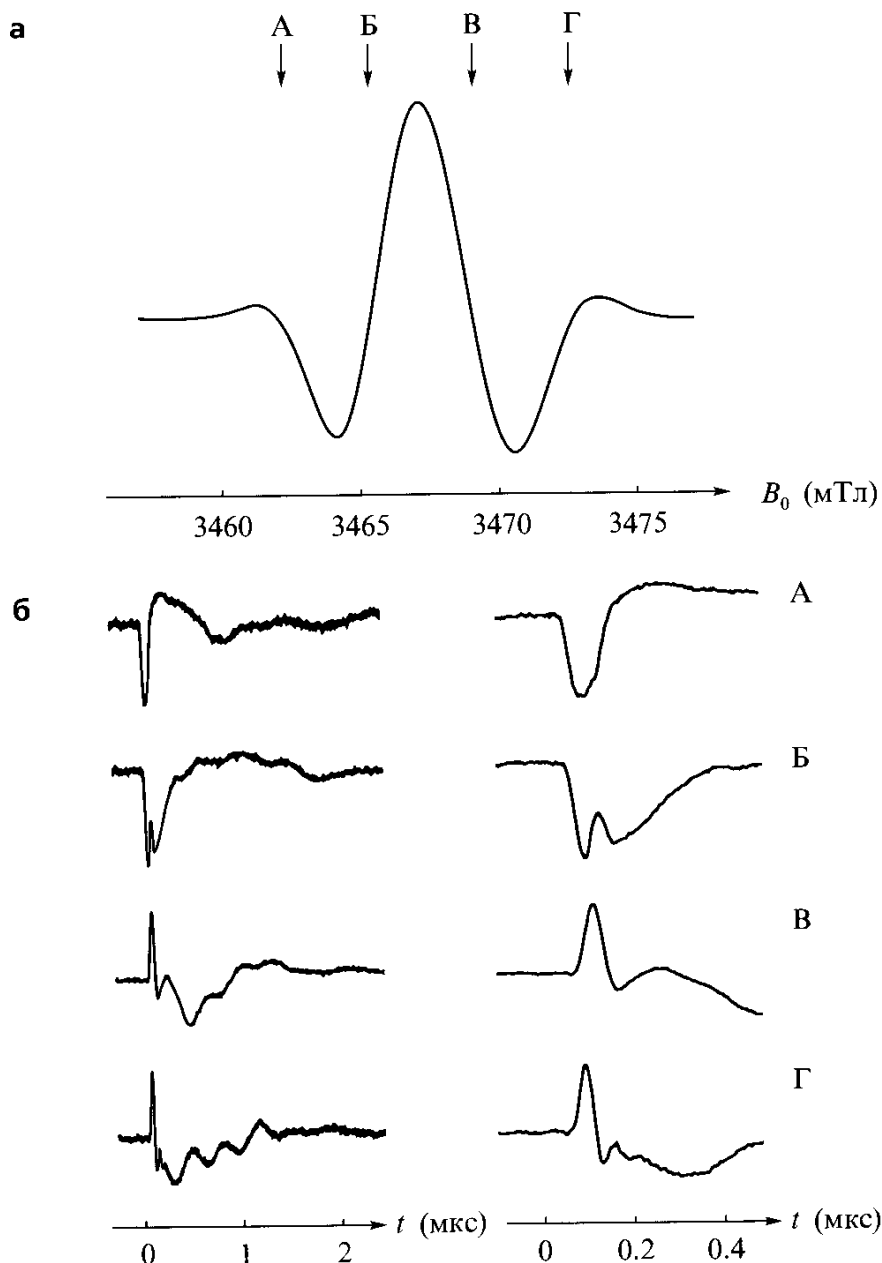
Резонансные частоты отличаются для разных ориентаций РЦ. Более того, в зависимости от ориентации РП изменяется знак диполь-дипольного взаимодействия, поэтому в зависимости от ориентации РЦ электронная спиновая поляризация может давать спектр ЭПР типа АЕАЕ или ЕАЕА. В ансамбле РП возможны такие ситуации, когда в одну и ту же часть спектра попадают линии типа А или Е от РЦ в разной ориентации, тогда вклады этих РЦ в суммарный спектр ЭПР в данной области частот могут полностью или частично компенсировать друг друга. Этими обстоятельствами объясняется наблюдаемая в эксперименте форма спектра ЭПР разделенных зарядов в РЦ фотосинтеза.

На рис. 6б показаны измеренные в эксперименте осцилляции интенсивности линии в спектре ЭПР РЦ бактериального фотосинтеза [4]. В РЦ фотосинтеза образуется последовательность РП. Каждая последующая пара стартует из того состояния спинов неспаренных электронов, в котором они оказались в предыдущей паре к моменту переноса электрона.

Предположим, что первичная пара образовалась в синглетном состоянии. К моменту времени  $t$  спины этой пары оказываются в состоянии

$$\begin{aligned} \psi(t) &= \exp\left(-i\frac{E_2 t}{\hbar}\right) \cos\phi\varphi_2 - \exp\left(-i\frac{E_3 t}{\hbar}\right) \sin\phi\varphi_3 \\ &= \exp\left(-i\frac{(-d/2 + \Omega)t}{\hbar}\right) \cos\phi\varphi_2 - \exp\left(i\frac{(d/2 + \Omega)t}{\hbar}\right) \sin\phi\varphi_3 \\ &= \left\{ \cos\left(\frac{\Omega t}{\hbar}\right) - i\frac{J}{\Omega} \sin\left(\frac{\Omega t}{\hbar}\right) \right\} \psi_s - \left\{ i\frac{q}{\Omega} \sin\left(\frac{\Omega t}{\hbar}\right) \right\} \psi_{T_0}. \end{aligned}$$





**Рис. 6.** ЭПР спектр  $P_{865}^+Q_A^-$  в  $ZnBr_2$  в замороженном растворе при 30 К (а). Стрелками показаны значения индукции магнитного поля, при которых были сняты зависимости интенсивности сигнала ЭПР от времени (б). Спектр снят при частоте СВЧ поля 9.701838 ГГц, мощность СВЧ поля 20 мВт [4].

В этом выражении магнитно-резонансные параметры относятся к первичной РП. Отметим, что в волновой функции опущен несущественный общий фазовый множитель  $\exp(i\Omega t/2\hbar)$ . Отсюда видно, что вторичная пара образуется в смешанном состоянии, с вероятностью  $1 - (q/\Omega)^2 \sin^2(\Omega t/\hbar)$  вторичная пара возникает в синглетном состоянии, как и первичная пара, а с вероятностью  $(q/\Omega)^2 \sin^2(\Omega t/\hbar)$  вторичная пара образуется в триплетном состоянии  $T_0$ . В результате спиновая динамика во вторичной паре и, как результат, электронная спиновая поляризация и спектр ЭПР вторичной пары оказываются зависящими от спиновой эволюции в первичной паре. Это аналогично эффекту памяти при формировании химической поляризации ядерных спинов в последовательных РП. За счет переноса спиновой поляризации во вторичную пару в спектре ЭПР вторич-

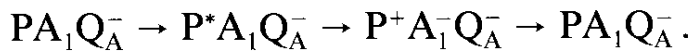
ной пары интенсивности линий (по абсолютному значению) начинают отличаться, появляется сдвиг фазы квантовых биений интенсивности линий спектра ЭПР [2]. Анализируя эти эффекты в спектрах ЭПР последующей пары, можно получить важные сведения о магнитно-резонансных и кинетических параметрах предшествующей короткоживущей РП, которые недоступны или труднодоступны для непосредственного изучения с помощью методов ЭПР.

Разные примеры спектров ЭПР здесь приводятся в основном для того, чтобы показать, что спин-коррелированная РП – это очень интересная физическая система, она обладает многими интересными свойствами.

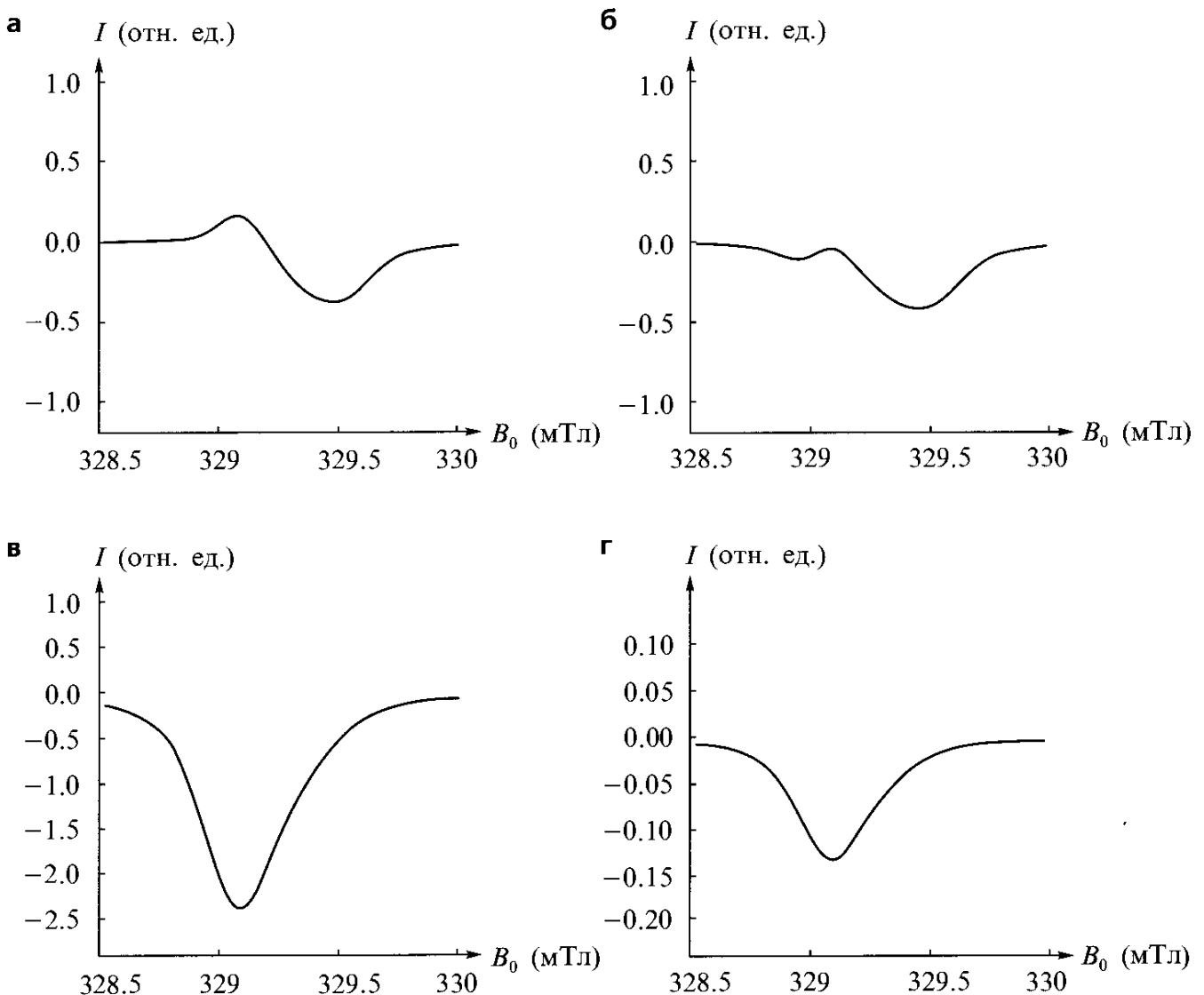
Поляризация спинов интересна с двух точек зрения. С одной стороны, она повышает чувствительность метода ЭПР при исследовании первичных стадий разделения зарядов в реакционном центре фотосинтеза, так как спиновая динамика в спин-коррелированных РП создает неравновесную поляризацию спинов, которая существенно (на порядки) больше равновесной поляризации, и поэтому сигналы ЭПР усилены. С другой стороны, спиновая динамика в РП создает такие формы упорядоченности и/или взаимной упорядоченности электронных спинов, которые пренебрежимо малы или вовсе отсутствуют в термодинамическом равновесии. Поэтому в условиях ХПЭ может наблюдаться не только усиленное поглощение, но и эмиссия на определенных частотах, спектр может иметь антифазную структуру, когда линии поглощения чередуются с линиями эмиссии. Уже сам факт наблюдения эффектов ХПЭ в спектрах ЭПР РЦ фотосинтеза, антифазная структура спектра, указывает на то, что спин-спиновое взаимодействие между радикалами пары играет важную роль в спиновой динамике РП. Найдя из анализа спектров ЭПР параметры спин-спинового взаимодействия, можно сделать заключение о структуре РЦ и о кинетике процесса разделения зарядов в РЦ. Особенно просто получить эти структурные и кинетические данные, если обменное взаимодействие вносит малый вклад в спиновую динамику РП по сравнению с диполь-дипольным взаимодействием радикалов пары. Это связано с тем, что для диполь-дипольного взаимодействия хорошо известна его зависимость от расстояния между радикалами и от взаимной ориентации партнеров пары.

Заканчивая это краткое обсуждение проявлений спиновой поляризации в спектрах ЭПР электрон-дырочных пар в РЦ фотосинтеза, можно отметить предложение изучать спиновую динамику в РЦ фотосинтеза, добавляя в структуру РЦ в заданное положение дополнительную парамагнитную частицу, например, стабильный радикал. Этот дополнительный спин выступает в качестве наблюдателя. Спиновая динамика в системе разделенные заряды плюс парамагнитная добавка создает поляризацию электронного спина наблюдателя. Надеемся, что таким путем можно изучать спиновые взаимодействия на короткоживущих стадиях разделения зарядов в РЦ. В рамках такого подхода пока реализован только один эксперимент. А именно, изучено обменное взаимодействие в первичной паре  $R^+A_1^-$  в бактериальном РЦ с предварительно восстановленным хиноном  $Q_A$ .

В реакционном центре с восстановленным хиноном в результате переноса электрона на бактериофеофетин образуется трехспиновая система



В этой ситуации перенос электрона с феофетина на хинон заблокирован, поэтому первичная пара  $P^+ A_1^-$  рекомбинирует. Спиновая динамика в трехспиновой системе создает поляризацию  $Q_A^-$ . Изучая спектр ЭПР  $Q_A^-$  можно определить величину обменного интеграла в первичной паре  $P^+ A_1^-$ . Эксперимент показывает [5], что для бактериального РЦ восстановленный хинон поляризуется так, что спектр ЭПР на всех частотах соответствует эмиссии. Рассчитывая спектр ЭПР для разных значений обменного интеграла в первичной РП, можно его подобрать так, чтобы рассчитанный спектр совпадал с экспериментом [6]. Например, на рис. 7 приведен спектр ЭПР восстановленного хинона в РЦ пурпурной бактерии, рассчитанный для нескольких значений обменного интеграла.



**Рис. 7.** Рассчитанный спектр ЭПР предварительно восстановленного хинона в бактериальном реакционном фотосинтетическом центре при нескольких значениях обменного интеграла в первичной паре с разделенными зарядами  $P^+ A_1^-$ . Расчеты проведены для  $J_{IQ} = -0.7$  мТл,  $J_{P1} = -0.3$  мТл (а),  $-0.25$  мТл (б),  $1$  мТл (в),  $5$  мТл (г) [6].

Можно надеяться, что изучение спиновой поляризации, в частности, применение метода спина-наблюдателя, даст еще немало результатов и позволит детально разобраться в деталях процесса разделения заряда в реакционном центре.

## Литература

1. Salikhov K.M., Bock C.H., Stehlik D.: Time Development of Electron Spin Polarisation in Magnetically Coupled, Spin Correlated Radical Pairs. *Appl. Magn. Reson.* **1**, 195–213 (1990)
2. Kandrashkin Yu.E., Salikhov K.M., Stehlik D.: Spin Dynamics and EPR Spectra of Consecutive Spin-Correlated Radical Pairs. Model Calculations. *Appl. Magn. Reson.* **12**, 141–166 (1997)
3. Salikhov K.M.: Comment on a Shape of EPR Spectra of Spin-Correlated Radical Pairs and Separate Radicals Escaped Geminate Recombination. *Appl. Magn. Reson.* **13**, 415–437 (1997)
4. Bittl R., van der Est A., Kamlowski A., Lubitz W., Stehlik D.: Time-Resolved EPR of the Radical Pair  $P^+865Q_A^-$  in Bacterial Reaction Centers. Observation of Transient Nutations, Quantum Beats and Envelope Modulation Effects. *Chem. Phys. Lett.* **226**, 349–358 (1994)
5. Hore P.J., Riley D.J., Semlyen J.J., Zwanenburg G., Hoff A.H.: Analysis of Anisotropic Electron Spin Polarization in the Photosynthetic Bacterium *Rhodospirillum Rubrum*. Evidence that the Sign of the Exchange Interaction in the Primary Radical Pair is Positive. *Biochim. Biophys. Acta* **1141**, 221–230 (1993)
6. Salikhov K.M., van der Est A., Stehlik D.: The Transient EPR Spectra and Spin Dynamics of Coupled Three Spin Systems in Photosynthetic Reaction Centres. *Appl. Magn. Reson.* **16**, 101–134 (1999)

# Лекция девятая

## Новые методы регистрации спектров ЭПР короткоживущих промежуточных состояний

Переменные магнитные поля резонансным образом влияют на спиновую динамику РП и тем самым резонансным образом изменяют вероятность рекомбинации РП. На этой основе созданы методы косвенной регистрации спектров ЭПР РП. В этой лекции рассматривается механизм влияния переменного магнитного поля на рекомбинацию РП, излагаются некоторые варианты реализации косвенной регистрации спектров ЭПР короткоживущих РП.

- 1 Влияние переменного магнитного поля на вероятность рекомбинации радикальных пар:
  - а) движение одного спина в постоянном и переменном магнитном полях;
  - б) движение двух спинов в постоянном и переменном магнитном полях;
  - в) динамика синглет-триплетных переходов в РП;
  - г) резонансный характер влияния переменного магнитного поля на синглет-триплетную эволюцию РП.
- 2 Регистрация спектров ЭПР РП по интенсивности рекомбинационной люминесценции. Чувствительность метода.
- 3 Регистрация спектров ЭПР РП по спектрам ЭПР спиновых аддуктов.
- 4 Регистрация спектров ЭПР РП по поляризации ядерных спинов: эффект стимулированной поляризации ядерных спинов (СПЯ). Оценка чувствительности метода.
- 5 Оптическая регистрация спектров ЭПР триплетных возбужденных состояний.
- 6 Некоторые перспективы.

В предыдущих лекциях несколько раз отмечалась возможность влияния переменного магнитного поля на спиновую динамику радикальных пар. В этой лекции предполагается более подробно обсудить эту проблему.

С этой целью рассмотрим сначала движение одного спина  $S = 1/2$  в присутствии постоянного и переменного магнитного полей. Направление постоянного поля  $B_0$  выберем за ось  $z$ , и пусть переменное поле с амплитудой  $B_1$  и частотой  $\omega$  поляризовано по кругу и лежит в плоскости  $xu$ . Спин-гамильтониан спина равен

$$\mathcal{H} = \hbar\omega_0 S_z + \hbar\omega_1(\cos(\omega t)S_x + \sin(\omega t)S_y),$$

где  $\omega_0 = g\beta B_0/\hbar$ ,  $\omega_1 = g\beta B_1/\hbar$ .

Движение спина удобно рассматривать в системе координат, вращающейся вокруг оси  $z$  с частотой переменного поля. В этой системе координат гамильтониан не зависит от времени и равен

$$\mathcal{H} = \hbar(\omega_0 - \omega)S_z + \hbar\omega_1 S_x.$$

Волновая функция спина изменяется со временем в соответствии с уравнением Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \mathcal{H}\psi.$$

Формально легко написать решение этого уравнения

$$\psi(t) = \exp\left(-i\frac{\mathcal{H}t}{\hbar}\right)\psi(0).$$

В рассматриваемой ситуации экспоненциальный оператор  $\exp(-i\mathcal{H}t/\hbar)$  можно представить в простой форме

$$\begin{aligned} \exp\left(-i\frac{\mathcal{H}t}{\hbar}\right) &= \exp\{-i((\omega_0 - \omega)S_z + \omega_1 S_x)t\} \\ &= \cos\left(\frac{\omega_{\text{эфф}}t}{2}\right) - i2(n_z S_z + n_x S_x)\sin\left(\frac{\omega_{\text{эфф}}t}{2}\right), \end{aligned}$$

где  $n_x$  и  $n_z$  — направляющие косинусы эффективного магнитного поля, а  $\omega_{\text{эфф}}$  — частота прецессии спина вокруг этого эффективного поля, причем  $n_x = \omega_1/\omega_{\text{эфф}}$ ,  $n_z = (\omega_0 - \omega)/\omega_{\text{эфф}}$ ,  $\omega_{\text{эфф}} = ((\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2)^{1/2}$ .

С помощью этих выражений можно найти состояние спина в любой момент времени, если задано начальное состояние. Предположим, что в начальный момент спин находится в состоянии  $\alpha$ . Это собственное со-

стояние оператора  $S_z$ , т.е.  $S_z\alpha = (1/2)\alpha$ . Оператор  $S_x$  переводит спин из этого состояния в  $\beta$  состояние, т.е.  $S_x\alpha = (1/2)\beta$ . С учетом этих соотношений имеем

$$\begin{aligned} \psi(t) &= \exp\left(-i\frac{\mathcal{H}t}{\hbar}\right)\alpha \\ &= \left\{ \cos\left(\frac{\omega_{\text{эфф}}t}{2}\right) - i n_z \sin\left(\frac{\omega_{\text{эфф}}t}{2}\right) \right\} \alpha - i n_x \sin\left(\frac{\omega_{\text{эфф}}t}{2}\right) \beta. \end{aligned}$$

Вероятность того, что под действием переменного поля спин перейдет из состояния  $\alpha$  в состояние  $\beta$  равна

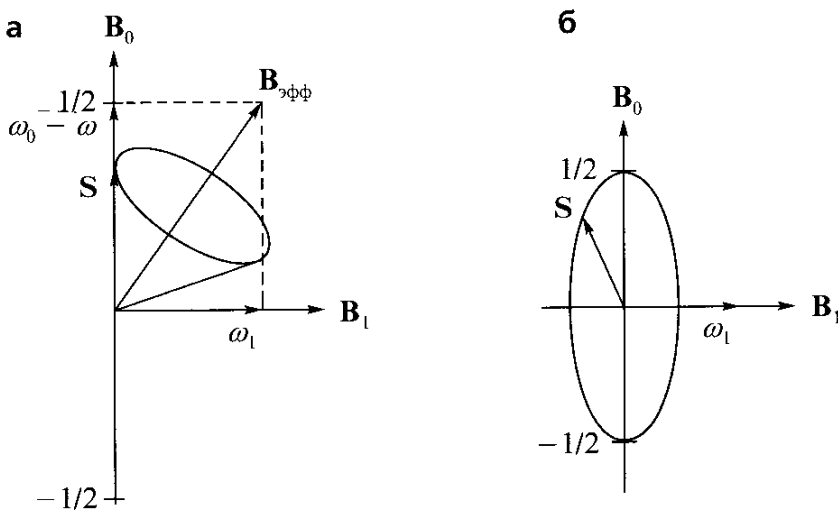
$$p = \left\{ n_x \sin\left(\frac{\omega_{\text{эфф}}t}{2}\right) \right\}^2.$$

Отсюда видно, что спин осциллирует между  $\alpha$  и  $\beta$  состояниями с частотой  $\omega_{\text{эфф}}$ . Вероятность переворота спина достигает наибольшего значения в моменты времени, когда  $\omega_{\text{эфф}}t = \pi n$ ,  $n = 1, 2, \dots$ . Наибольшее значение вероятности переворота спина равно

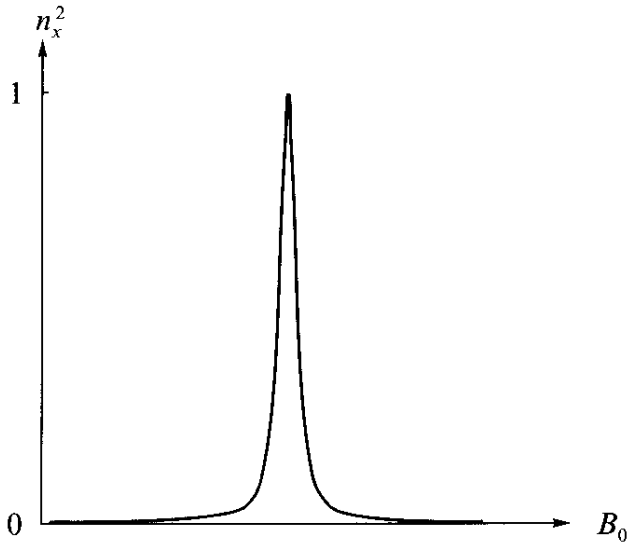
$$p = (n_x)^2 = \left(\frac{\omega_1}{\omega_{\text{эфф}}}\right)^2 = \frac{\omega_1^2}{(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2}.$$

Эта вероятность зависит от индукции магнитного поля  $B_0$  резонансным образом, она проходит через максимум, когда зеемановское расщепление оказывается в резонансе с частотой переменного поля, т.е. при выполнении условия  $\omega_0 = \omega$ .

Приведенные результаты можно наглядно представить с помощью векторной модели (см. рис. 1). Вектор спинового момента прецессирует вокруг суммарного магнитного поля. Рассматриваемое начальное состояние спина отвечает ориентации вектора спинового момента вдоль направле-



**Рис. 1.** Векторная модель движения спина  $S = 1/2$ : случай нерезонансного переменного поля  $\omega_0 \neq \omega$  (а) и резонансного переменного поля  $\omega_0 = \omega$  (б).



**Рис. 2.** Полевая зависимость  $n_x^2$ . Отчетливо виден резонансный характер зависимости вероятности от индукции внешнего магнитного поля.

ния постоянного магнитного поля. В результате прецессии вокруг суммарного поля у вектора спинового момента появляются отличные от нуля поперечные компоненты и изменяется проекция на направление постоянного поля. Вдали от резонанса спин прецессирует вокруг направления, которое лишь немного отклонено от направления постоянного магнитного поля, и поэтому проекция спина на направление постоянного поля меняется мало (рис. 1а). В резонансной ситуации спин прецессирует вокруг направления переменного поля (во вращающейся системе координат) и, как видно из рис. 1б, в этом случае спин может опрокинуться и полностью изменить свою ориентацию. Рисунок 2 иллюстрирует резонансный характер зависимости вероятности переворота спина от  $B_0$  при фиксированной частоте переменного поля.

Используя приведенные результаты, можно рассмотреть движение пары не взаимодействующих между собой спинов А и В. Спин-гамильтониан системы во вращающейся системе координат равен

$$\mathcal{H} = \hbar(\omega_{0A} - \omega)S_{Az} + \hbar(\omega_{0B} - \omega)S_{Bz} + \hbar\omega_1(S_{Ax} + S_{Bx}).$$

Здесь  $\omega_{0A} = g_A\beta B_0/\hbar$ ,  $\omega_{0B} = g_B\beta B_0/\hbar$ . Оператор эволюции дается в этом случае оператором

$$\begin{aligned} \exp\left(-i\frac{\mathcal{H}t}{\hbar}\right) &= \left\{ \cos\left(\frac{\omega_{A\text{эфф}}t}{2}\right) - i2(n_{Az}S_{Az} + n_{Ax}S_{Ax})\sin\left(\frac{\omega_{A\text{эфф}}t}{2}\right) \right\} \\ &\quad \times \left\{ \cos\left(\frac{\omega_{B\text{эфф}}t}{2}\right) - i2(n_{Bz}S_{Bz} + n_{Bx}S_{Bx})\sin\left(\frac{\omega_{B\text{эфф}}t}{2}\right) \right\}. \end{aligned}$$

Если начальное состояние системы задано функцией  $\psi_{\text{нач}}$ , то в момент времени  $t$  волновая функция равна

$$\psi(t) = \exp\left(-i\frac{\mathcal{H}t}{\hbar}\right)\psi_{\text{нач}}.$$



Вероятность того, что в момент времени  $t$  система окажется в конечном состоянии  $\psi_{\text{кон}}$ , определяется проекцией  $\psi(t)$  в состояние  $\psi_{\text{кон}}$ , т.е.

$$p(\text{нач} \rightarrow \text{кон}) = \left| \left\langle \psi_{\text{кон}} \left| \exp\left(-i\frac{\mathcal{H}t}{\hbar}\right) \psi_{\text{нач}} \right\rangle \right|^2.$$

С помощью этих формул можно найти, например, вероятность синглетной паре остаться в начальном синглетном состоянии,  $p(S \rightarrow S)$ , или вероятность оказаться в одном из триплетных состояний  $T_{+1}$ ,  $T_0$  и  $T_{-1}$ ,  $p(S \rightarrow T_{+1})$ ,  $p(S \rightarrow T_0)$ ,  $p(S \rightarrow T_{-1})$ . Получаются такие результаты [1, 2]:

$$p(S \rightarrow S) = \left| \left\langle \psi_S \left| \exp\left(-i\frac{\mathcal{H}t}{\hbar}\right) \psi_S \right\rangle \right|^2 = \left\{ \cos\left(\frac{\omega_{A\text{эфф}}t}{2}\right) \cos\left(\frac{\omega_{B\text{эфф}}t}{2}\right) + n_A n_B \sin\left(\frac{\omega_{A\text{эфф}}t}{2}\right) \sin\left(\frac{\omega_{B\text{эфф}}t}{2}\right) \right\}^2,$$

$$n_A n_B = n_{Ax} n_{Bx} + n_{Az} n_{Bz},$$

$$p(S \rightarrow T_0) = \left\{ n_{Az} \sin\left(\frac{\omega_{A\text{эфф}}t}{2}\right) \cos\left(\frac{\omega_{B\text{эфф}}t}{2}\right) - n_{Bz} \cos\left(\frac{\omega_{A\text{эфф}}t}{2}\right) \sin\left(\frac{\omega_{B\text{эфф}}t}{2}\right) \right\}^2,$$

$$p(S \rightarrow T_{+1}) = p(S \rightarrow T_{-1}) = \frac{1}{2} \{1 - p(S \rightarrow S) - p(S \rightarrow T_0)\}.$$

В отсутствие переменного магнитного поля из этих формул получаем результаты, которые уже встречались при обсуждении  $\Delta g$ -механизма синглет-триплетных переходов. Действительно, из этих уравнений при  $B_1 = 0$  имеем

$$p(S \rightarrow T_0) = \sin^2\left(\frac{(\omega_A - \omega_B)t}{2}\right),$$

$$p(S \rightarrow T_{+1}) = 0,$$

$$p(S \rightarrow T_{-1}) = 0.$$

Без переменного магнитного поля синглетная пара может оказаться только в одном из триплетных состояний  $T_0$ , два других триплетных состояния  $T_{+1}$  и  $T_{-1}$  не смешиваются с синглетным состоянием.

В присутствии переменного магнитного поля  $B_1$ , перпендикулярного постоянному магнитному полю  $B_0$ , ситуация принципиально изменяется. Все состояния пары смешиваются, система может перейти в синглетное состояние не только из состояния  $T_0$ , как это имеет место без переменного поля, но и из состояний  $T_{+1}$  и  $T_{-1}$ . Наглядно это можно интерпретиро-

вать так. Разность зеемановских частот спинов пары индуцирует переходы между состояниями  $S$  и  $T_0$ . Взаимодействие спинов с переменным полем индуцирует переходы между триплетными состояниями. В результате появляется возможность перехода пары из синглетного состояния в состояния  $T_{+1}$  и  $T_{-1}$ . Такой переход является двухступенчатым: переходы идут, с одной стороны, за счет разности зеемановских частот из  $S$  в  $T_0$ , с другой стороны, за счет взаимодействия с переменным полем из  $T_0$  в  $T_{+1}$  и  $T_{-1}$ . Эту ситуацию иллюстрирует рис. 3.

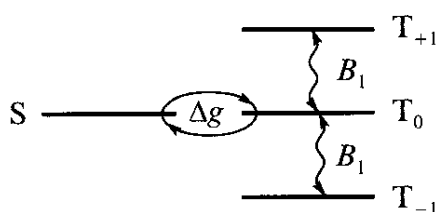
Индуцированные переменным полем переходы между триплетными состояниями пары зависят от частоты поля резонансным образом, поэтому и вероятность синглет-триплетных переходов резонансным образом зависит от частоты поля. Вероятность перехода из синглетного состояния в триплетные состояния  $T_{+1}$  и  $T_{-1}$  достигает наибольшего значения, когда частота переменного поля оказывается в резонансе с частотой переходов между триплетными подуровнями. Это замечание очевидно из рис. 3. И конечно, это заключение следует из приведенных выше формул. Для оценок эффективности синглет-триплетных переходов можно поступить так. Приведенные выше вероятности усредним по достаточно большому интервалу времени, так что для любых  $\omega \neq 0$  среднее значение  $\sin(\omega t)$  в хорошем приближении можно считать равным нулю, а среднее значение  $\sin^2(\omega t)$  можно положить равным  $1/2$ . Найденное таким образом среднее значение вероятности перехода из  $S$  в  $T_{+1}$  равно [3]

$$\langle p(S \rightarrow T_{+1}) \rangle = \frac{\omega_1^2 [(\omega_A - \omega_B)^2 + \omega_{A\text{эфф}}^2 + \omega_{B\text{эфф}}^2]}{8\omega_{A\text{эфф}}^2 \omega_{B\text{эфф}}^2}.$$

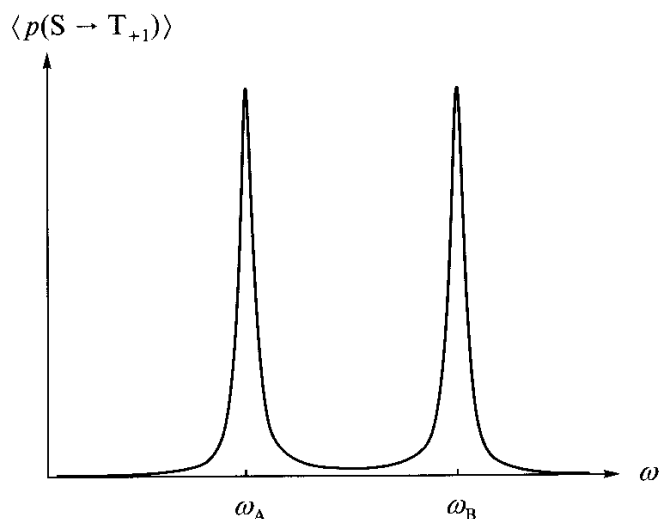
Знаменатель этого выражения принимает наименьшие значения, когда частота поля оказывается в резонансе либо с  $A$ , либо с  $B$  спином. При резонансе  $\omega_{\text{эфф}} = \omega_1$ . График зависимости  $\langle p(S \rightarrow T_{+1}) \rangle$  от частоты  $\omega$  показан на рис. 4.

На рис. 4 четко видны резонансы. Еще раз подчеркнем, что переменное магнитное поле  $B_1$  непосредственно не индуцирует переходов из синглетного состояния пары в триплетное, но, тем не менее, взаимодействие спинов пары с этим полем влияет на динамику синглет-триплетной конверсии, причем роль этого поля особенно велика, когда частота поля оказывается в резонансе с переходами между триплетными состояниями пары, которые переменное поле индуцирует.

Для дальнейшей иллюстрации зависимости вероятности  $S$ - $T$  переходов от частоты переменного поля рассмотрим две конкретные ситуации:  $\omega = \omega_{0A}$ , т.е. переменное поле настроено в резонанс со спином  $A$ , и



**Рис. 3.** Смешивание синглетного состояния пары со всеми триплетными состояниями при одновременном действии  $\Delta g$ -механизма  $S$ - $T_0$  переходов и индуцированного полем  $B_1$  переходов между триплетными подуровнями.



**Рис. 4.** Иллюстрация резонансного характера смешивания S и  $T_{+1}$  состояний пары спинов в присутствии постоянно-го и переменного магнитных полей.

$\omega = (\omega_{0A} + \omega_{0B})/2$ , т.е. частота переменного поля равна средней резонансной частоте спинов пары.

При  $\omega = \omega_{0A}$  получаем

$$p(S \rightarrow T_{+1}) \approx \frac{1}{2} \sin^2\left(\frac{\omega_1 t}{2}\right),$$

когда амплитуда переменного поля мала, т.е.  $\omega_1 \ll \omega_A - \omega_B$ , и

$$p(S \rightarrow T_{+1}) \approx \frac{1}{2} \sin^2\left(\frac{(\omega_A - \omega_B)^2 t}{4\omega_1}\right),$$

когда амплитуда переменного поля велика, т.е.  $\omega_1 \gg \omega_A - \omega_B$ .

Отсюда видно, что в слабых переменных полях ( $\omega_1 \ll \omega_A - \omega_B$ ) переход S- $T_{+1}$  контролируется переходом  $T_0$ - $T_{+1}$ , индуцируемым переменным полем, поэтому вероятность  $p(S \rightarrow T_{+1})$  зависит только от  $\omega_1$  и не зависит от  $\omega_A - \omega_B$ , частота переходов равна  $\omega_1$ . В сравнительно сильных полях ( $\omega_1 \gg \omega_A - \omega_B$ ) частота S- $T_{+1}$  переходов равна  $(\omega_A - \omega_B)^2/2\omega_1$ . Вероятность перехода S- $T_{-1}$  равна вероятности перехода S- $T_{+1}$ .

При частоте  $\omega = (\omega_{0A} + \omega_{0B})/2$  динамика S-T переходов сильно изменяется. В этом случае вероятность для РП перейти из синглетного состояния во все триплетные состояния равна

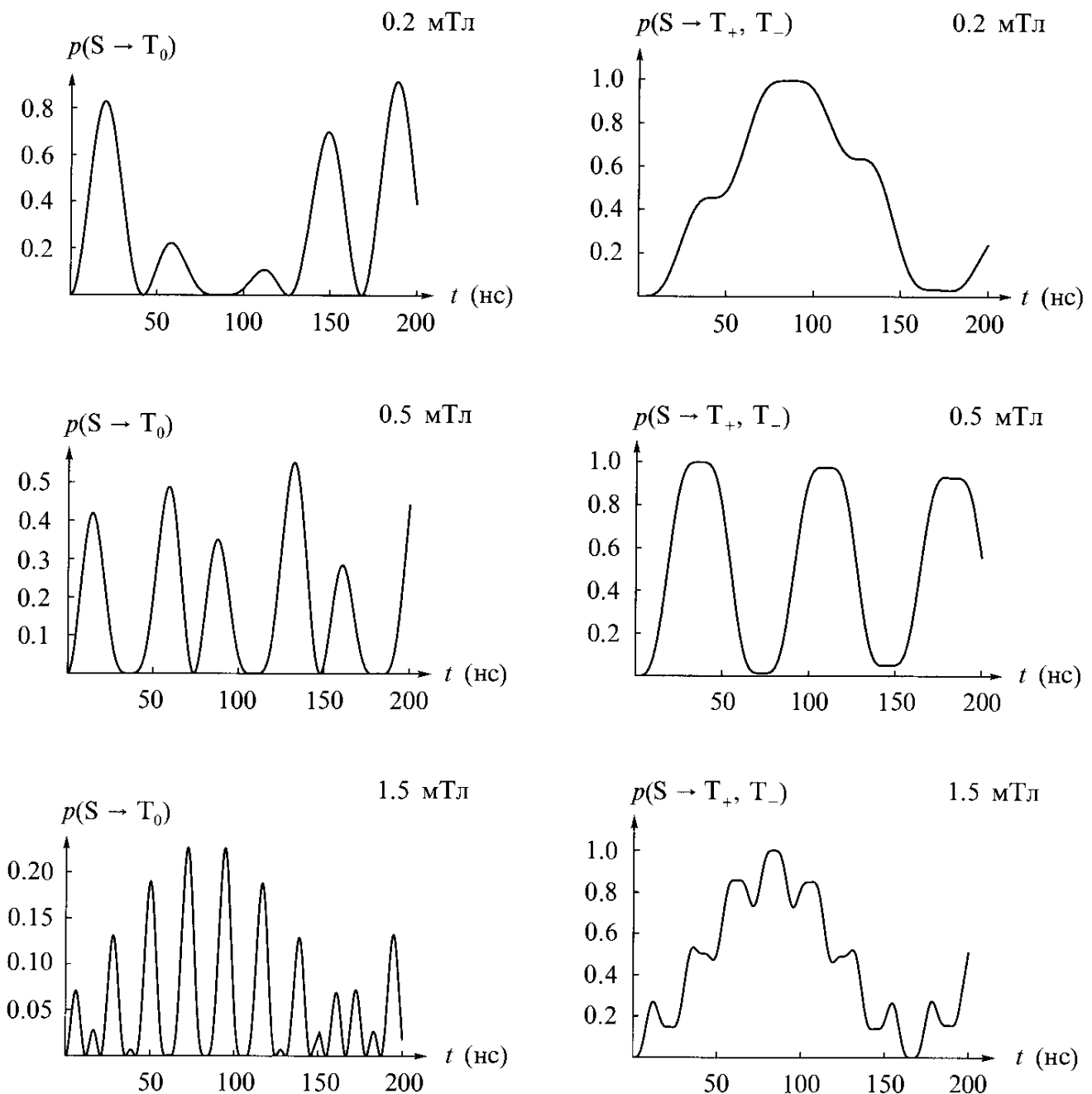
$$p(S \rightarrow T) = \frac{\Delta^2}{\Omega^2} \sin^2\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \left\{ 1 - \frac{\Delta^2}{4\Omega^2} \sin^2\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \right\},$$

вероятность перехода РП из синглетного состояния в состояние  $T_0$  равна

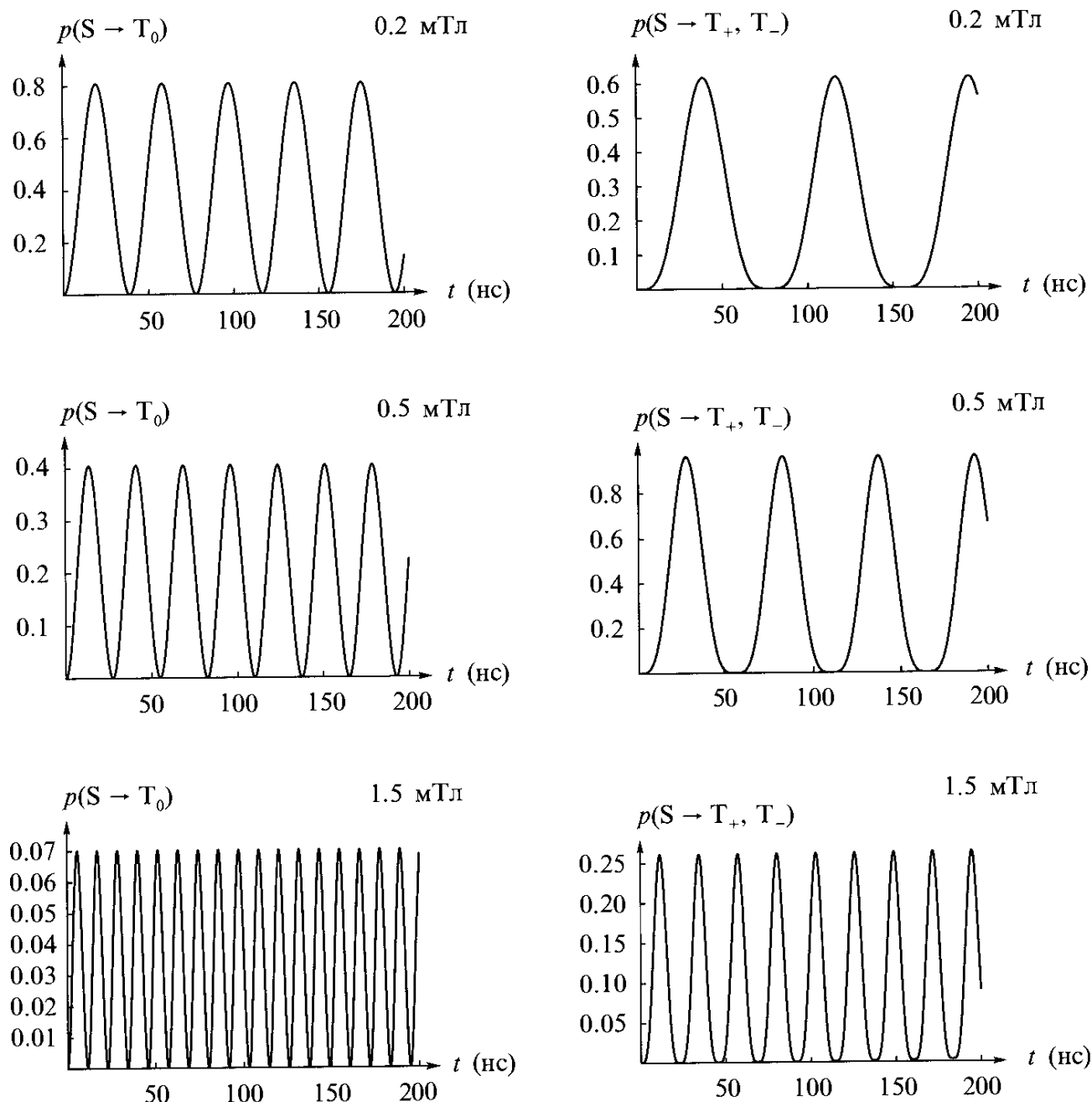
$$p(S \rightarrow T_0) = \frac{\Delta^2}{4\Omega^2} \sin^2 \Omega t,$$

где  $\Omega = (\Delta^2/4 + \omega_1^2)^{1/2}$ ,  $\Delta = \omega_A - \omega_B$ .

Из этих уравнений вытекают интересные заключения. Оказывается, возможны ситуации, когда из начального синглетного состояния пара спинов переходит полностью в триплетные состояния  $T_{+1}$  и  $T_{-1}$ . При этом населенность триплетного состояния  $T_0$  равна нулю. Рисунки 5 и 6 иллюстрируют такую возможность. Это очень интересная перспектива: если создать РП импульсом света и приложить соответствующий импульс переменного поля, то можно РП перевести в такое состояние, когда будут заселены только два из триплетных состояния пары,  $T_{+1}$  и  $T_{-1}$ . Другое интересное заключение: если  $\omega = (\omega_{0A} + \omega_{0B})/2$ , то при больших значениях амплитуды переменного поля (при  $\omega_1 \gg \omega_A - \omega_B$ ) эффективность син-



**Рис. 5.** Зависимость от времени вероятностей найти РП в триплетных подуровнях для радикальной пары, рожденной в синглетном состоянии. Предполагается, что переменное поле находится в резонансе с тем спином, у которого  $g$ -фактор равен 2.0000. Кривые рассчитаны при следующих значениях параметров РП:  $g$ -факторы радикалов пары равны 2.0000 и 2.0005, значения  $B_1$  равны 0.2, 0.5 и 1.5 мТл.



**Рис. 6.** Зависимость от времени вероятностей найти РП в триплетных подуровнях для радикальной пары, рожденной в синглетном состоянии. Предполагается, что переменное поле имеет несущую частоту, равную среднему значению резонансных частот спинов пары, т.е. переменное поле находится в резонансе с центром спектра. Кривые рассчитаны при следующих значениях параметров РП:  $g$ -факторы радикалов пары равны 2.0000 и 2.0005, значения  $B_1$  равны 0.2, 0.5 и 1.5 мТл.

глет-триплетной конверсии уменьшается с ростом  $\omega_1$ . Из последних формул имеем

$$p(S \rightarrow T) \propto \frac{(\omega_A - \omega_B)^2}{\omega_1^2} \ll 1$$

при  $\omega_1 \gg \omega_A - \omega_B$ .

Таким образом, при накачке переменным полем на средней частоте увеличение амплитуды поля  $B_1$  запирает синглет-триплетную конверсию пары.

Обычно радикалы имеют магнитные ядра. Сверхтонкое взаимодействие расщепляет линии ЭПР, оно вызывает сверхтонкую структуру спектра ЭПР, это взаимодействие индуцирует S-T переходы в РП (СТВ-механизм). В сильных магнитных полях приведенные выше результаты могут быть легко обобщены на РП, в которых проявляется СТВ-механизм синглет-триплетной конверсии пар. При наличии СТВ ансамбль РП можно разбить на подансамбли с разными конфигурациями ядерных спинов. В каждом подансамбле радикалы пары имеют резонансные частоты, которые определяются конфигурацией  $\{m\}$  ядерных спинов,

$$\omega_A = \frac{g_A \beta B_0}{\hbar} + \sum_k a_k m_k,$$

$$\omega_B = \frac{g_B \beta B_0}{\hbar} + \sum_k b_k m_k.$$

Здесь  $a$  и  $b$  – константы СТВ,  $m$  – проекция ядерного спина, суммирование ведется по всем магнитным ядрам радикалов А и В, соответственно. В каждом подансамбле мы имеем два электронных спина с резонансными частотами  $\omega_A$  и  $\omega_B$ , и влияние переменного магнитного поля на спиновую динамику такой пары описывается теми формулами, которые были приведены выше. В результате можно заключить, что при наличии СТС спектра ЭПР радикалов эффективность S-T переходов должна резонансным образом изменяться при совпадении частоты поля с положением СТС компонент спектра ЭПР.

В принципе, спектр ЭПР можно измерять, меняя частоту  $\omega$  переменного поля  $B_1$  при фиксированной индукции постоянного магнитного поля  $B_0$  или меняя  $B_0$  при фиксированной частоте  $\omega$ . В последнем случае при изменении  $B_0$  частоты ЭПР изменяются и оказываются в резонансе с полем  $B_1$ . Обычно в ЭПР спектроскопии применяется именно второй подход – варьируется  $B_0$ .

Таким образом, переменное магнитное поле влияет на эффективность синглет-триплетной конверсии РП, причем это влияние обнаруживает резонансный характер: оно возрастает при совпадении частоты переменного магнитного поля с частотами ЭПР переходов в РП. Это обстоятельство открывает возможность регистрации спектров ЭПР радикальных пар, измеряя выход продуктов рекомбинации РП или выход продуктов реакций радикалов, вышедших из клетки в объем раствора, а не измеряя поглощаемую мощность или наведенную индукцию, как это обычно делается в ЭПР экспериментах. Ниже рассматривается несколько вариантов такой косвенной регистрации спектров ЭПР короткоживущих промежуточных состояний, каковыми являются РП.

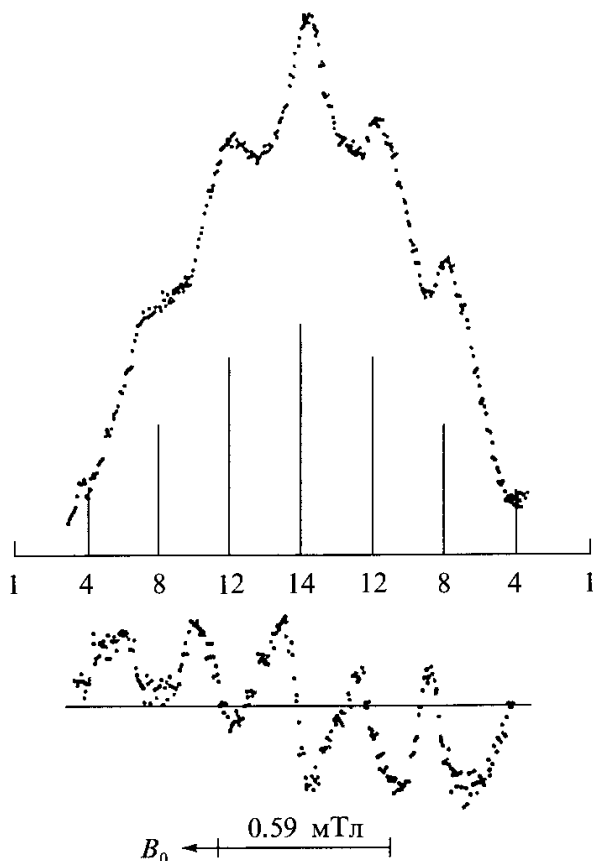
В результате рекомбинации РП может образоваться электронно-возбужденная молекула в синглетном или триплетном состоянии, в дальнейшем эта возбужденная молекула может высветить квант света. Такой процесс называется рекомбинационной люминесценцией. Как правило, РП может

рекомбинировать только в синглетном состоянии. Но это не означает, что РП никогда не рекомбинируют из триплетного состояния. Люминесценция может происходить из синглетного возбужденного состояния, и тогда она называется флуоресценцией. Но люминесценция может происходить и из триплетного возбужденного состояния, тогда она называется фосфоресценцией. Флуоресценцию и фосфоресценцию в эксперименте можно регистрировать по отдельности. Два обстоятельства позволяют идентифицировать флуоресценцию и фосфоресценцию. Во-первых, времена жизни возбужденных состояний, ответственных за флуоресценцию и фосфоресценцию, синглета и триплета, отличаются. Триплетные возбужденные состояния имеют, как правило, гораздо большее время жизни. Во-вторых, флуоресценция и фосфоресценция дают свет на разных частотах. Мы видели, что переменное поле резонансным образом изменяет населенность синглетных и триплетных состояний РП. Следовательно, переменное поле может изменить интенсивность флуоресценции и/или фосфоресценции. Если при накачке переменным полем на фиксированной частоте варьировать поле  $B_0$ , то при совпадении частоты переменного поля с частотами ЭПР переходов в РП интенсивность рекомбинационной люминесценции будет резонансным образом изменяться. Таким образом, в такой постановке эксперимента полевая зависимость интенсивности люминесценции дает спектр ЭПР РП. Этот метод регистрации спектра называется методом ОДЭПР (оптически детектируемый ЭПР).

Метод ОДЭПР по сравнению с обычным методом ЭПР дает чрезвычайный выигрыш в чувствительности. Современные спектрометры ЭПР, работающие на частоте 9.5 ГГц, позволяют регистрировать порядка  $10^{11}$  свободных радикалов в системе. В методе ОДЭПР в принципе можно измерять один фотон, так что в принципе достаточно одной РП в системе для регистрации ЭПР переходов в паре. Для получения всего спектра необходимо, конечно, много фотонов, надо копить сигнал. Если работать в режиме счета единичных фотонов, то стационарных концентраций порядка 100 РП в системе достаточно для регистрации спектра ЭПР короткоживущих РП. Таким образом, чувствительность метода ОДЭПР в миллиарды раз превосходит чувствительность традиционных методов ЭПР.

Приведу несколько примеров. Молин Ю. Н. с соавторами [1, 4] методом ОДЭПР зарегистрировал спектр ЭПР пары (дифенил)<sup>-</sup>/(дифенил)<sup>+</sup> в сквалане. Эти ион-радикальные пары создавались ионизирующим облучением от радиоактивного источника  $^{22}\text{Na}$ . Измеренный на опыте спектр (полевая зависимость интенсивности рекомбинационной люминесценции) представлен на рис. 7.

Для регистрации спектров ЭПР радикальных пар можно наблюдать любые продукты радикальных реакций. Например, можно наблюдать концентрацию спиновых аддуктов. В систему добавляются молекулы, которые связывают активные радикалы и дают в итоге стабильные радикалы. Концентрация этих стабильных радикалов (спиновых аддуктов) может измеряться с помощью обычных методов ЭПР. В этом случае про-

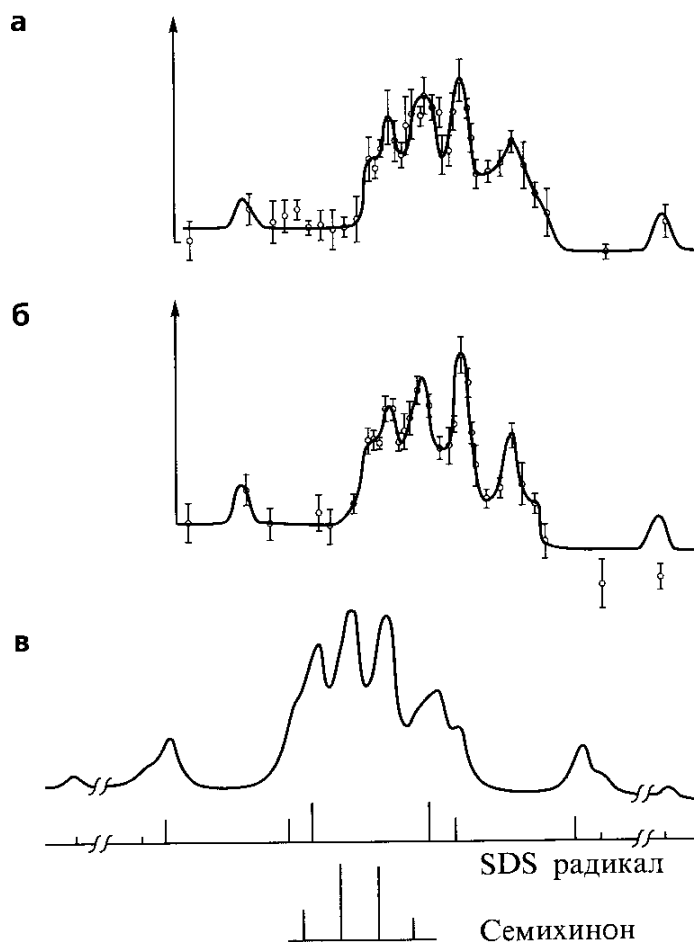


**Рис. 7.** ОДЭПР спектр пары (дифенил)<sup>-</sup>/ (дифенил)<sup>+</sup> в сквалане при комнатной температуре. Схематически показана также ожидаемая СТС спектра. Приведенный спектр копился в течение 1 часа, стационарное количество РП в образце порядка 100. Внизу приведена первая производная спектра ЭПР. Концентрация дифенила составила 0.005 моль/л [1].

исходит следующее. Радикалы, избежавшие рекомбинации в клетке, выходят в объем раствора и дают спиновый аддукт. Вероятность избежать рекомбинации в паре для радикалов зависит резонансным образом от частоты накачки переменным полем. На рис. 8 показан результат, заимствованный из работы [4]. Изучалось фотовосстановление метилнафтохинона в мицеллярном растворе SDS (додецилсульфат натрия, мицеллообразующий ко-фактор). В систему добавлялись растворимые в воде ловушки для радикалов. Эти ловушки захватывали радикалы, вышедшие из мицеллы. Получается стабильный радикал – спиновый аддукт. Измеряется интенсивность линии ЭПР этих аддуктов. Эта интенсивность зависит от частоты накачки РП в клетке. На рисунке показаны полученные таким образом спектры ЭПР РП для двух разных спиновых ловушек. Оба спектра, естественно, совпадают, так как это спектр РП, а не спектр спинового аддукта. На рисунке внизу показаны ожидаемые спектр ЭПР РП и линии ЭПР партнеров пары.

Еще один косвенный метод регистрации спектров ЭПР РП связан с эффектом стимулированной поляризации ядерных спинов. Если частота переменного магнитного поля совпадает с частотой некоторой компоненты СТС спектра ЭПР РП, то в подансамбле РП с соответствующей конфигурацией ядерных спинов (которая как раз отвечает данной СТС компоненте спектра ЭПР РП) спиновая динамика и, как результат, вероятность рекомбинации РП изменяется этим переменным магнитным полем. Таким образом, в присутствии переменного магнитного поля в продукте рекомбинации РП происходит накопление или обеднение конфигурацией





**Рис. 8.** Спектр ЭПР пары фотовосстановленного метил-нафтохинона и SDS радикала, измеренный по сигналу ЭПР спинового аддукта – продукта присоединения SDS радикала к фенол-*m*-бутил нитрону (**а**) и диметил-нитрозобензолсульфату (**б**). Внизу показан рассчитанный спектр ЭПР пары и схематически показаны компоненты СТС радикалов пары (**в**) [4].

ядерных спинов, которая дает выбранную СТС компоненту спектра ЭПР РП. Меняя частоту переменного поля, попадая в резонанс с разными СТС компонентами спектра ЭПР РП, можно обогащать (или обеднять) продукт рекомбинации РП разными конфигурациями ядерных спинов. В этих же условиях радикалы, избежавшие рекомбинации в клетке и вышедшие в объем раствора, обедняются (или обогащаются) селективно определенными конфигурациями ядерных спинов. Индуцированная переменным магнитным полем поляризация ядер называется стимулированной поляризацией ядер (СПЯ). СПЯ может формироваться одновременно с ХПЯ. Но СПЯ может формироваться и тогда, когда ХПЯ не ожидается.

Для иллюстрации последнего утверждения рассмотрим пример. Пусть дана РП с одинаковыми  $g$ -факторами партнеров пары, и пусть один из радикалов пары А имеет одно магнитное ядро со спином  $I = 1/2$ . Предположим, что РП рождается в триплетном состоянии и не может рекомбинировать пока не произойдет ее конверсия в синглетное состояние. В этой ситуации обычный эффект ХПЯ не формируется в сильных постоянных магнитных полях, так как в обоих подансамблях РП с положительной и отрицательной проекцией ядерного спина на направление постоянного магнитного поля  $B_0$  частота синглет-триплетных переходов одинаковая. В присутствии переменного поля ситуация может измениться. Разобьем ансамбль РП на два подансамбля с положительной и отрицательной проекцией ядерного спина. В подансамбле с положительной проекцией ядерного спина ЭПР частоты радикалов пары равны

$$\omega_A^+ = \omega_0 + \frac{a}{2}, \quad \omega_B = \omega_0,$$

а в подансамбле с отрицательной проекцией ядерного спина ЭПР частоты радикалов пары равны

$$\omega_A^- = \omega_0 - \frac{a}{2}, \quad \omega_B = \omega_0,$$

где  $a$  – константа СТВ. Предположим, что частота переменного поля равна  $\omega_A^+$ , тогда в подансамбле РП с положительной ориентацией ядерного спина РП могут из всех триплетных состояний перейти в синглетное состояние и рекомбинировать. В этой же ситуации в подансамбле с отрицательной проекцией ядерного спина только РП в триплетном состоянии  $T_0$  могут перейти в синглетное состояние и рекомбинировать. В результате продукт рекомбинации РП в клетке обогащается молекулами с положительной ориентацией ядерного спина.

На рис. 9 показано, как формируется спектр ЭПР РП, измеряемый с помощью СПЯ. Для сравнения показано также, как формируется спектр ОДЭПР [5]. На рис. 10 показан спектр ЭПР пары  $\{\text{НО-Ph-O} \cdot \text{O-Ph}\}$ , измеренный по интенсивности линии ЯМР протонов р-бензохинона, регенерированного клеточной рекомбинацией [6].

Оценим чувствительность метода СПЯ для регистрации спектров ЭПР короткоживущих РП. При комнатной температуре в полях порядка нескольких тесла, которые применяются в современных экспериментах по ядерному магнитному резонансу, равновесная поляризация спинов протонов порядка  $10^{-5}$ . В этих условиях удастся зарегистрировать спектр ЯМР, если в образце находится порядка  $10^{17}$  протонов. Значит, спектрометры ЯМР позволяют измерить поляризацию порядка  $P_0 = 10^{17} \cdot 10^{-5} = 10^{12}$ . Пусть  $\tau$  – время жизни РП, оно порядка наносекунд, а  $T_1$  – время релаксации поляризованных ядер – это время порядка секунд. Если стационарная концентрация РП равна  $N$ , то стационарная концентрация поляризованных ядер равна

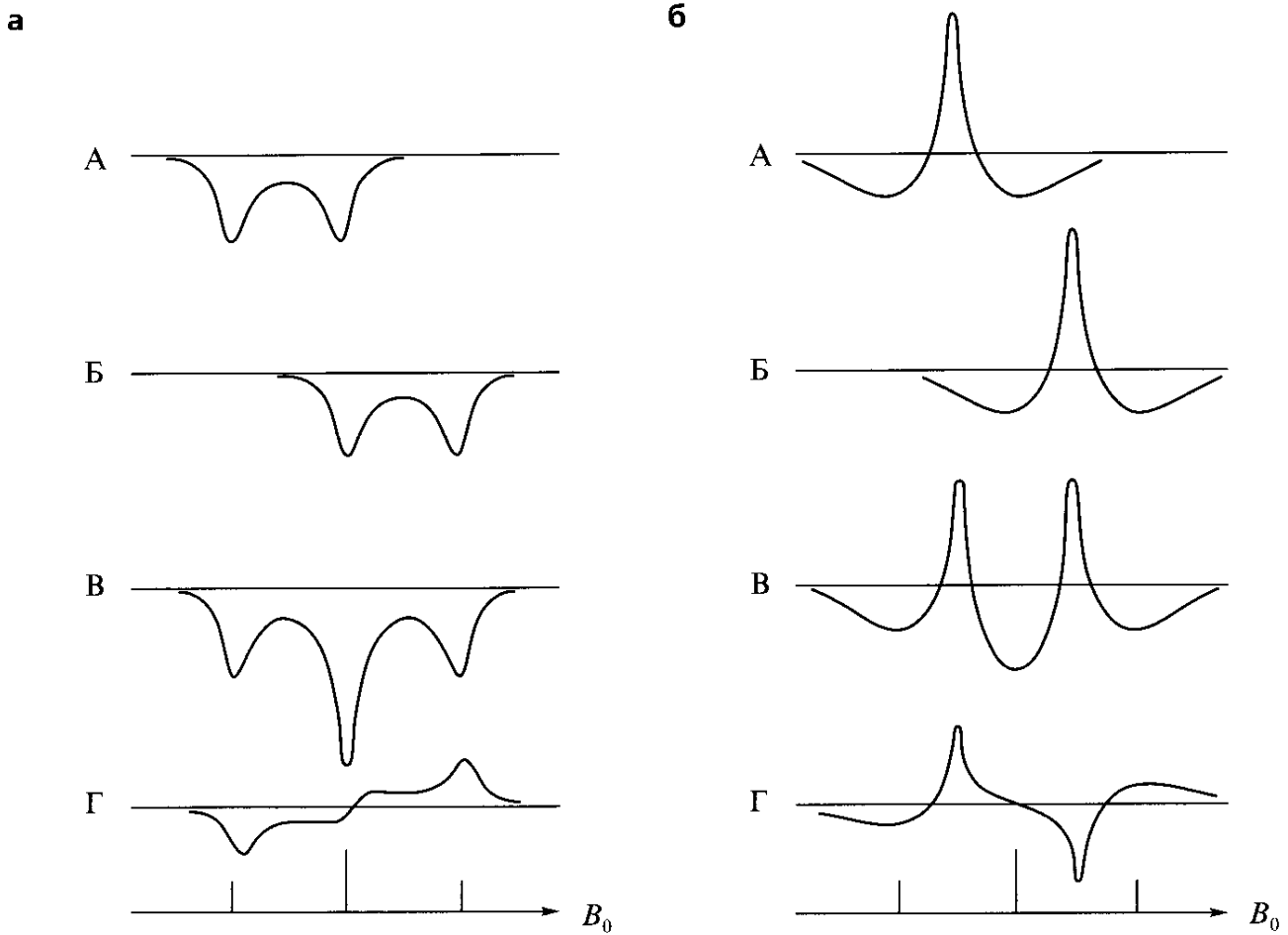
$$n = N \frac{T_1}{\tau} = N \cdot 10^8.$$

Обозначим через  $P_{\text{СПЯ}}$  поляризацию одного ядерного спина за счет СПЯ. В условиях формирования СПЯ  $P_{\text{СПЯ}}$  порядка 0.1. Итак, поляризация ядер в образце в условиях формирования СПЯ равна

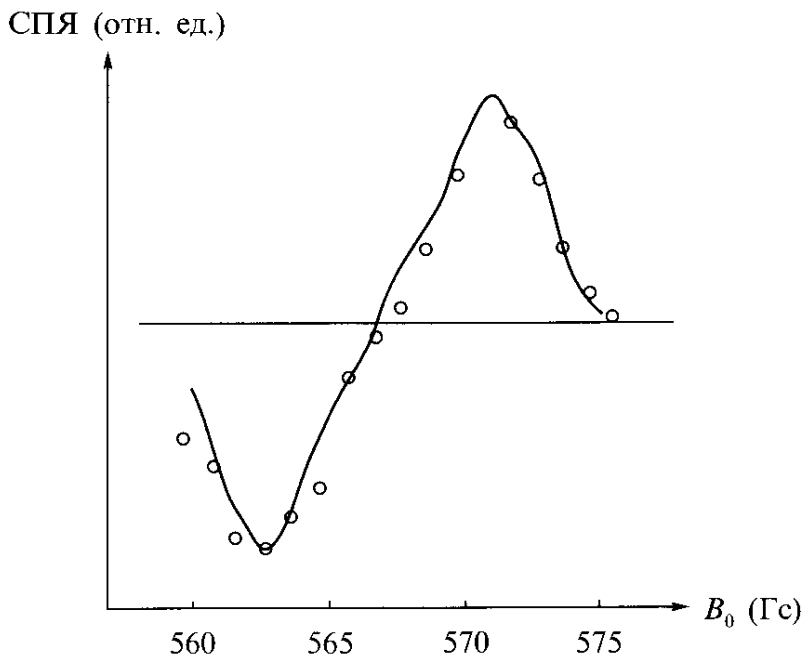
$$P = N \frac{T_1}{\tau} P_{\text{СПЯ}} = NP_{\text{СПЯ}} \cdot 10^8 \approx N \cdot 10^7.$$

Спектрометры ЯМР позволяют измерять  $P$  порядка  $10^{12}$ , т.е. чувствительность метода регистрации спектра ЭПР РП по эффекту СПЯ определяется условием

$$NP_{\text{СПЯ}} \cdot 10^8 \approx 10^{12}.$$



**Рис. 9.** Спектр ЭПР РП с одним магнитным ядром со спином  $1/2$  в случае слабого СВЧ поля,  $\omega_1 < a$  (**а**), и в случае сильного СВЧ поля,  $\omega_1 > a$  (**б**). Зависимость вероятности рекомбинации РП с положительной (А) и с отрицательной (Б) ориентацией ядерного спина от индукции магнитного поля; В – суммарная вероятность рекомбинации обоих подансамблей (сумма спектров ЭПР, представленных кривыми А и Б, т.е. спектр ОДЭПР); Г – разность вероятностей рекомбинации обоих подансамблей (разность спектров ЭПР, представленных кривыми А и Б, т.е. спектр ЭПР, измеренный по эффекту СПЯ. Внизу схематически показан равновесный спектр ЭПР [5].



**Рис. 10.** Спектр ЭПР пары  $\{HO-Ph-O \cdot \cdot O-Ph\}$ , измеренный по эффекту СПЯ [6].

Отсюда получаем, что с помощью эффекта СПЯ можно регистрировать порядка ста тысяч, миллиона РП. Выигрыш в чувствительности получается по двум причинам. Во-первых, из-за химического накопления поляризованных ядер, так как прежде чем успевают произойти релаксация ядерных спинов еще миллионы раз успевают образоваться и рекомбинировать РП. Во-вторых, в продукте рекомбинации спин-коррелированной РП ядерные спины оказываются поляризованными, причем степень поляризации на многие порядки может превосходить равновесную поляризацию.

В заключение отметим, что косвенные методы регистрации спектров ЭПР промежуточных короткоживущих частиц были предложены и начали применяться еще до того, как были открыты спин-коррелированные радикальные пары. Можно отметить метод оптической регистрации спектров ЭПР триплетных возбужденных молекул. Предположим, что молекулы оказались в триплетном возбужденном состоянии и происходит фосфоресценция. В ряде ситуаций время жизни по отношению к фосфоресцентному высвечиванию разное для разных триплетных подуровней. Если приложить переменное магнитное поле, то при совпадении частоты поля с частотами переходов между триплетными подуровнями молекулы перекачиваются из долгоживущих подуровней в короткоживущие триплетные подуровни. В результате при совпадении частоты переменного магнитного поля с частотами ЭПР переходов в триплетной молекуле фосфоресценция на короткое время загорается, общее время жизни триплетных молекул сокращается. Такой метод ОДЭПР триплетных состояний широко применяется для исследования триплетных экситонов в молекулярных кристаллах.

## Литература

1. Molin Yu.N., Anisimov O.A., Grigoryants V.M., Molchanov V.K., Salikhov K.M.: *J. Phys. Chem.* **84**, 1853–1859 (1980)
2. Salikhov K.M., Molin Yu.N.: Peculiarities of Spin Dynamics of Geminate Radical Pairs under Microwave Pumping. *J. Phys. Chem.* **97**, 13259–13266 (1993)
3. Salikhov K.M., Sakaguchi Y., Hayashi H.: A Contribution to the Theory of ODEPR of Spin-Correlated Radical Pairs. *Chem. Phys.* **220**, 355–371 (1997)
4. Okazaki M.: Reaction-Yield-Detected ESR and Its Application to Control Chemical Reactions. in: *Dynamic Spin Chemistry. Magnetic Controls and Spin Dynamics of Chemical Reactions* (Nagakura S., Hayashi H., Azumi T., eds.), chap. 8, pp. 249–289. Tokyo: Kodansha Ltd. and John Wiley & Sons, Inc. Co-publication 1998.
5. Mikhailov S.A., Salikhov K.M., Plato M.: Theory of Stimulated Nuclear Polarization in High Magnetic Fields. *Chem. Phys.* **117**, 197–217 (1987)
6. Багрянская Е.Г.: Канд. дисс., Новосибирский Институт химической кинетики и горения СОРАН. Новосибирск 1985.

# Лекция десятая

## Химические реакции и квантовая когерентность.

### Некоторые перспективы спиновой химии

В этой лекции обсуждается проявление суперпозиции квантовых состояний (квантовой когерентности) молекулярной системы при движении вдоль координаты реакции. Обсуждается возможность управлять химическими превращениями с использованием эффектов квантовой когерентности.

- 1 Когерентность.
- 2 Создание квантовой когерентности в элементарных актах химических реакций.
- 3 Спиновая когерентность в реакции радикальных пар.
- 4 Когерентный контроль химических реакций.
- 5 Другие разделы спиновой химии.
- 6 Перспективы спиновой химии.

В предыдущих лекциях уже несколько раз отмечалось, что для спиновой динамики радикальных пар и для спектроскопических проявлений их спиновой динамики важное значение имеет когерентность состояния спинов. В элементарных химических актах следует ожидать, как правило, появления спиновой когерентности. Важно при этом подчеркнуть, что появление спиновой когерентности не обязательно связано с участием радикальных пар в реакции.

Прежде чем продолжить обсуждение эффектов когерентности в химических реакциях, кратко суммируем, что такое когерентность в квантовой механике. Рассмотрим некоторую молекулярную систему. Оператор энергии этой системы обозначим через  $\mathcal{H}$ . Стационарные (собственные) состояния  $\psi_k$  и уровни энергии этих стационарных состояний  $E_k$  находятся из решения уравнения Шредингера

$$\mathcal{H}\psi_k = E_k\psi_k.$$

Согласно квантовой механике система может находиться в состоянии линейной суперпозиции стационарных состояний

$$\psi = \sum_k c_k \psi_k.$$

Измеряемой величиной является квадрат модуля волновой функции

$$|\psi|^2 = \sum_k |c_k|^2 |\psi_k|^2 + \sum_n \sum_k c_n^* c_k \psi_n^* \psi_k.$$

Эта величина состоит из двух частей. Первое слагаемое в правой части отражает населенности  $|c_k|^2$  стационарных состояний  $\psi_k$  в линейной суперпозиции. Очень интересным является второе слагаемое в правой части этого выражения. Оно показывает, что вклады разных стационарных состояний в наблюдаемую величину интерферируют. Это интерференционное слагаемое изменяется со временем согласно уравнению

$$|\psi(t)|^2 = \sum_k |c_k|^2 |\psi_k|^2 + \sum_n \sum_k c_n^* c_k \psi_n^* \psi_k \exp\left(-\frac{(E_k - E_n)t}{\hbar}\right).$$

Видно, что именно за счет перекрестных произведений стационарных состояний интерференционная картина изменяется со временем. Величины  $c_n^* c_k$  ( $n \neq k$ ) характеризуют когерентность состояния квантовой системы.

Эти общеизвестные положения квантовой механики непосредственно проектируются на реагирующие системы. Обозначим через  $\psi_{\text{нач}}$  начальное состояние молекулярной системы (исходное состояние реагентов) и через  $\psi_{\text{кон}}$  конечное состояние молекулярной системы (состояние продук-

тов реакции). Следует ожидать, что при движении вдоль координаты реакции (от состояния реагентов в состояние продуктов реакции) молекулярная система будет проходить через суперпозицию состояний  $\psi_{\text{нач}}$  и  $\psi_{\text{кон}}$ . А это означает, что при движении вдоль координаты реакции, т.е. в ходе элементарного акта химической реакции важную роль может играть квантовая когерентность.

Во всех предыдущих лекциях отмечалось, что, например, при фотоиндуцированном распаде молекул возникают РП в когерентном спиновом состоянии. Рассмотрим подробнее, как это происходит. Распад электронно-возбужденных молекул происходит достаточно быстро, так что спины электронов не успевают изменить свое состояние, они наследуют то состояние, которое они имели в молекуле-предшественнице. Следовательно, если молекула распадается из электронно-возбужденного синглетного состояния на два свободных радикала, то рождается пара радикалов, у которой неспаренные электроны находятся в синглетном состоянии. Если же молекула распадается из электронно-возбужденного триплетного состояния на два свободных радикала, то рождается пара радикалов, у которой неспаренные электроны находятся в триплетном состоянии. В обоих случаях оказывается, что РП образуется в квантовом когерентном состоянии. Давайте убедимся в этом.

Пусть молекула-предшественница РП находилась в одном из собственных состояний  $\psi_{\text{мол}}$  оператора энергии молекулы  $\mathcal{H}_{\text{мол}}$

$$\mathcal{H}_{\text{мол}} \psi_{\text{мол}} = E \psi_{\text{мол}}.$$

При распаде молекулы на два радикала внезапно изменяются параметры взаимодействия спинов: параметры магнитного взаимодействия в РП (обменный интеграл, параметр диполь-дипольного взаимодействия) совершенно другие по сравнению с их значениями в молекуле-предшественнице РП. А вот начальное состояние спины РП наследуют от молекулы-предшественницы. Обозначим через  $\mathcal{H}_{\text{РП}}$  спин-гамильтониан РП. Спин-гамильтонианы молекулы и РП не коммутируют, т.е.

$$[\mathcal{H}_{\text{мол}}, \mathcal{H}_{\text{РП}}] \neq 0.$$

В квантовой механике собственные (стационарные) состояния двух операторов  $\mathcal{H}_{\text{мол}}$  и  $\mathcal{H}_{\text{РП}}$  не совпадают, если они не коммутируют. Отсюда следует, что собственная функция  $\psi_{\text{мол}}$  молекулы-предшественницы не является собственной функцией для РП

$$\mathcal{H}_{\text{РП}} \psi_{\text{мол}} \neq E \psi_{\text{мол}}.$$

Таким образом, при распаде молекулы образуется РП, у которой спины неспаренных электронов в момент образования пары оказываются не в собственном состоянии РП. Введем собственные функции РП, которые находятся из уравнения Шредингера

$$\mathcal{H}_{\text{РП}} \varphi_n = E \varphi_n.$$

Согласно вышеприведенным рассуждениям, начальное состояние спинов РП дается функцией

$$\varphi(0) = \psi_{\text{мол}}.$$

Эту функцию можно представить как линейную суперпозицию стационарных состояний РП

$$\varphi(0) = \psi_{\text{мол}} = \sum c_k \varphi_k.$$

Таким образом, РП рождается в когерентном состоянии.

В приведенных рассуждениях принято во внимание, что за время распада электронно-возбужденной молекулы на два радикала состояние спинов не успевает измениться. Процессы, в которых волновая функция (т.е. состояние системы) не успевает следовать за изменениями параметров оператора энергии (гамильтониана), называются неадиабатическими. С точки зрения спинов распад молекул, как правило – неадиабатический процесс.

Можно сформулировать условия, при которых возникает спиновая когерентность в элементарном химическом акте.

1. Процесс должен быть неадиабатическим с точки зрения спинов. Это означает, что за время движения атомов вдоль координаты реакции на расстояние порядка 0.1 нм, т.е. время порядка  $10^{-12}$  секунды, магнитные взаимодействия не должны успеть заметно изменить состояние спинов. Это условие, как правило, выполняется.
2. Спин-гамильтонианы системы в состоянии реагентов и в состоянии продуктов, т.е. в начале и в конце элементарного химического акта не должны коммутировать. В общем случае эти операторы могут коммутировать только в результате случайного стечения обстоятельств.

Отсюда следует очень интересный вывод. Оказывается, для формирования спиновой когерентности в продукте элементарного химического акта вовсе не обязательно образование РП [1]. Таким образом, при выполнении приведенных выше условий эффекты химической поляризации ядерных и электронных спинов могут появиться и без участия радикальных пар.

Например, предположим, дан ансамбль молекул. Пусть импульс света вызывает распад молекул на два диамагнитных фрагмента. Спин-гамильтонианы ядерных спинов в исходной молекуле и во фрагментах, вообще говоря, не должны коммутировать. Следовательно в спектрах ядерного магнитного резонанса фрагментов распада должны наблюдаться ХПЯ. Такая возможность химической поляризации спинов экспериментально еще не исследована.



Следует отметить, что в неадиабатических элементарных химических актах появляется не только спиновая когерентность. Может появиться когерентность вращательных, колебательных и электронных состояний.

Исследование эффектов когерентности, в частности спиновой когерентности, в элементарных химических актах представляется весьма перспективным с нескольких точек зрения.

Когерентность характерным образом проявляется в спектроскопии. Например, в одной из предыдущих лекций уже обсуждались квантовые биения интенсивности линий во время-разрешенных спектрах электронного парамагнитного резонанса состояний с разделенными зарядами в реакционном центре фотосинтеза [2]. Спектроскопические проявления когерентности позволяют изучить тонкие детали элементарного химического акта.

Очень интересная возможность – когерентный контроль химических реакций. Чтобы пояснить это утверждение рассмотрим переход между двумя состояниями. Пусть в начальный момент времени,  $t = 0$ , система находится в состоянии 1 с энергией  $E_1$ , и пусть имеется состояние 2 с энергией  $E_2$ , равной  $E_1$ , т.е.  $E_2 = E_1$ . Предположим, что эти два состояния связаны некоторым взаимодействием с матричным элементом перехода, равным  $V$ . Обсудим вероятность  $p(t)$  найти систему в любой момент времени в состоянии 2. Временная зависимость этой вероятности очень сильно зависит от когерентности. Если переход из начального состояния 1 в конечное состояние 2 происходит некогерентным образом, со временем происходит выравнивание населенностей этих состояний, и после достижения  $p = 1/2$  населенности этих состояний в дальнейшем сохраняют значение  $1/2$ . В случае когерентного движения искомая вероятность равна

$$p = \sin^2\left(\frac{Vt}{\hbar}\right).$$

Два обстоятельства в этом результате совершенно замечательные:

- а) эта вероятность осциллирует, т.е. она не изменяется монотонно, как это ожидается для некогерентного движения;
- б) эта вероятность в определенные моменты времени достигает значения 1.

Когда при  $Vt/\hbar = \pi/4$  эта вероятность становится равной  $1/2$ , оба состояния оказываются равнозаселенными, переход из начального состояния в конечное продолжается как бы по инерции дальше, до полного перехода системы в состояние 2 и т.д. Этот пример показывает, что квантовая когерентность может играть очень важную роль в процессах переходов и в элементарных химических актах.

Как можно было бы реализовать то, что называется когерентным контролем реакции в данном примере? Предположим, что импульсом света можно возбудить продукт (состояние 2). Возбужденная молекула может, например, диссоциировать. Наибольший выход продуктов распада получится в том случае, когда этот импульс света подается в один из тех моментов времени, когда в результате когерентного движения система пол-

ностью оказывается в состоянии 2, т.е. в момент времени, который удовлетворяет условию

$$\frac{Vt}{\hbar} = \frac{1}{2}(2n + 1)\pi, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Из этого примера видно, что можно оптимизировать химическое превращение, используя когерентный характер движения системы вдоль координаты реакции.

Можно надеяться, что всесторонний анализ квантовой когерентности в элементарных химических актах может привести к совершенно новым способам управления химическими процессами.

Интересным проявлением спиновой когерентности в радикальных реакциях является осцилляция рекомбинации геминальных радикальных пар в растворе. Предположим, что РП образовались в синглетном состоянии и пусть  $g$ -факторы радикалов пары отличаются, а сверхтонкое взаимодействие пренебрежимо мало. В этой модельной ситуации вероятность найти РП в синглетном состоянии в любой момент времени  $t$  равна

$$p = \cos^2\left(\frac{(g_A - g_B)\beta B_0 t}{2\hbar}\right),$$

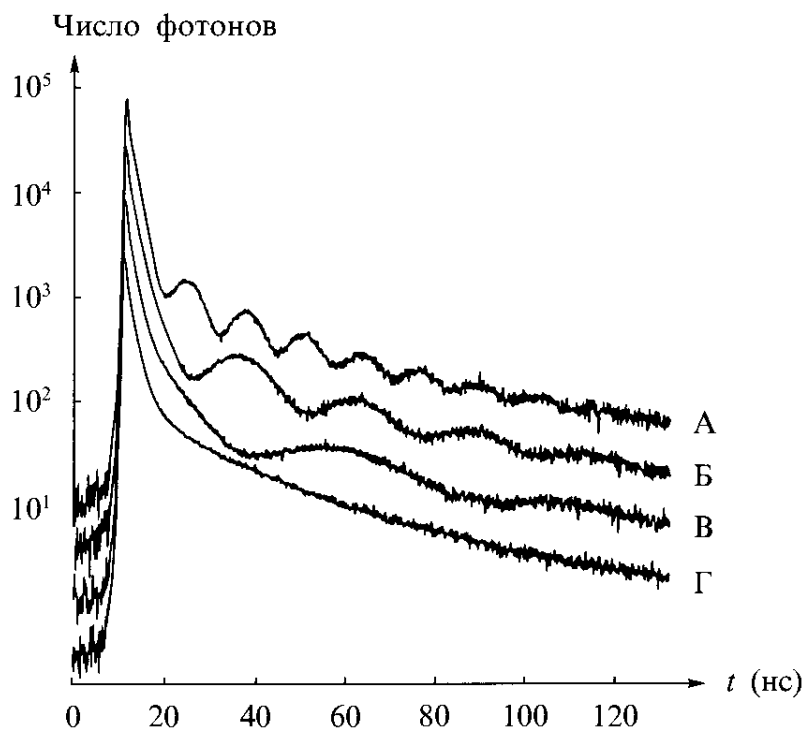
где  $g_A$  и  $g_B$  – факторы спектроскопического расщепления радикалов А и В пары соответственно,  $\beta$  – магнетон Бора,  $B_0$  – индукция магнитного поля,  $\hbar$  – постоянная Планка.

Предполагается, что РП рекомбинируют только в синглетном состоянии. Следовательно, в обсуждаемой ситуации выход продуктов рекомбинации осциллирует с частотой, равной  $(g_A - g_B)\beta B_0 t/2\hbar$ . На рис. 1 приведены экспериментальные данные по рекомбинационной люминесценции пары (дифенилсульфид- $d_{10}$ )<sup>+</sup>/(*p*-терфенил- $d_{14}$ )<sup>-</sup> в изооктане при комнатной температуре [3]. Отчетливо видны осцилляции, причем с ростом индукции магнитного поля  $B_0$  частота осцилляций растет. Полученные результаты полностью согласуются с приведенной выше формулой, они показывают, что в данной системе основной механизм синглет-триплетных переходов в РП связан с разностью  $g$ -факторов радикалов пары.

Как уже отмечалось, осцилляции рекомбинации РП можно использовать для контроля радикальных реакций.

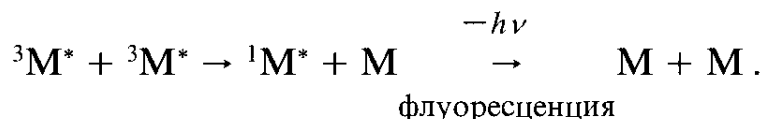
В этих лекциях, в основном, речь шла о реакциях, которые протекают в жидкости через образование короткоживущих спин-коррелированных РП. Вне рассмотрения остался ряд интересных процессов, которые играют роль в химической кинетике и в которых проявляются магнитно-спиновые эффекты, а также родственные процессы, как например, образование и рекомбинация электронов и дырок в полупроводниках.

Во многих случаях, фотофизические и фотохимические процессы связаны с образованием триплетных возбужденных молекул или триплетных экситонов. В первой лекции уже отмечалось наблюдение магнитно-спиновых эффектов для аннигиляции триплетных экситонов в молекулярных

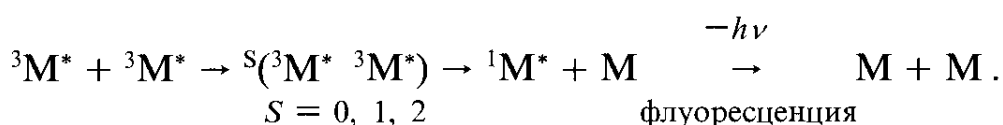


**Рис. 1.** Спад рекомбинационной флуоресценции для  $3 \cdot 10^{-2}$  моль/л (дифенилсульфид- $d_{10}$ )<sup>+</sup> и  $10^{-3}$  моль/л (р-терфенил- $d_{14}$ )<sup>-</sup> в изооктане при комнатной температуре в магнитном поле 0.96 (А), 0.48 (Б), 0.24 (В) и 0.017 (Г) Тл [3].

кристаллах [4]. Механизм этой аннигиляции состоит в следующем. При столкновении двух триплетных экситонов возможна передача энергии, в результате чего одна из молекул может оказаться в синглетном возбужденном состоянии. Время жизни синглетного возбужденного состояния меньше времени жизни триплетного состояния. Наблюдаемой величиной, которая свидетельствует о триплет-триплетной аннигиляции, может служить замедленная флуоресценция синглетных возбужденных молекул. Схему рассматриваемого процесса можно представить в виде



Магнитно-спиновые эффекты появляются благодаря двум обстоятельствам. Во-первых, имеется спиновое правило отбора для этого процесса. Суммарный спин двух триплетов может быть  $S = 0, 1$  или  $2$ . Флуоресценцию дает синглетное состояние с  $S = 0$ . Значит, аннигиляция триплетов возможна только для таких пар триплетов, которые имеют  $S = 0$ . Во-вторых, два столкнувшихся в конденсированной среде триплета образуют пару, так что приведенная выше схема аннигиляции триплетов должна быть дополнена промежуточным состоянием пары триплетов



За время жизни пары ( $^3M^* \ ^3M^*$ ) происходит спиновая динамика, происходят переходы с изменением суммарного спина  $S$ . Одним из механизмов изменения  $S$  для пары триплетов является, например, диполь-дипольное взаимодействие двух неспаренных электронов в триплетной возбужденной молекуле. Из этих рассуждений видно, что аннигиляция триплетов формально аналогична рекомбинации радикалов: имеется спиновое правило отбора для процесса, образуется промежуточное состояние пары реагентов, в котором осуществляется спиновая динамика, и пара может переходить из реакционноспособного состояния в нереакционноспособное и наоборот. В итоге, также как и для рекомбинации радикалов, аннигиляция триплетов обнаруживает зависимость от постоянного и переменного магнитных полей.

Взаимодействие триплетных состояний со свободными радикалами или парамагнитными комплексами приводит к тушению триплетов. Например, при столкновении триплетного состояния со свободным радикалом образуется пара, суммарный спин которой может принимать значение  $S = 1/2$  или  $3/2$ . В результате тушения триплетного состояния должны остаться радикал со спином  $1/2$  и молекула с нулевым спином, так что тушение возможно только для суммарного спина пары триплет + радикал, равного  $1/2$ . В состоянии с  $S = 3/2$  тушение триплетного состояния запрещено по спину. Вновь налицо все необходимые предпосылки для появления магнитно-спиновых эффектов в тушении триплетов, например, свободными радикалами. Отметим, что спиновая динамика в паре триплет + радикал приводит к поляризации электронных спинов радикалов [5].

В заключение сформулируем некоторые перспективы спиновой химии.

Методы спиновой химии, основанные на изучении магнитных и спиновых эффектов, стали весьма информативными методами исследования молекулярной динамики элементарных химических актов. С помощью магнитных и спиновых эффектов можно получать уникальную информацию о механизме химических реакций. На основе магнитных и спиновых эффектов созданы исключительно чувствительные методы регистрации спектров магнитного резонанса промежуточных короткоживущих парамагнитных частиц в ходе элементарных актов химического превращения. Накопленный позитивный опыт применения методов спиновой химии для исследования элементарных химических актов, механизма химических реакций дает основание быть уверенным, что такое применение спиновых и магнитных эффектов будет и впредь широко развиваться.

Магнитные и спиновые эффекты могут найти применение в технологии. Магнитный изотопный эффект может найти применение для разделения изотопов, особый интерес представляет возможность разделения изотопов тяжелых элементов. Заслуживает всяческого внимания исследование влияния магнитных полей на химические реакции. Полученные в этой области результаты могут оказаться важными для магнитобиологии. Можно также отметить перспективы когерентного контроля химических реакций.

## Литература

1. Salikhov K.M.: Creation of Spin Coherent States in the Course of Chemical Reactions. *Chem. Phys. Lett.* **201**, 261–264 (1993)
2. Salikhov K.M., Bock C.H., Stehlik D.: Time Development of Electron Spin Polarization in Magnetically Coupled, Spin-Correlated Radical Pairs. *Appl. Magn. Reson.* **1**, 195–211 (1990)
3. Molin Yu.N.: Quantum Beats in Recombination of Spin-Correlated Radical Pairs. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **20**, 7–15 (1999)
4. Johnson R.C., Merrifield R.E.: Effects of Magnetic Field on the Mutual Annihilation of Triplet Excitons in Anthracene Crystals. *Phys. Rev. B* **1**, 896–902 (1970)
5. Blatter C., Jent F., Paul H.: A Novel Radical-Triplet Pair Mechanism for Chemically Induced Electron Polarization (CIDEP) of Free Radicals in Solution. *Chem. Phys. Lett.* **166**, 375–380 (1990)

Салихов Кев Минуллович

# 10 лекций ПО СПИНОВОЙ ХИМИИ

Ответственный редактор Ахмин С. М.

Редактор Мосина Л. В.

Технический редактор Мусина А. Н.

Корректор Рябенкова Г. А.

Редакция журнала “Applied Magnetic Resonance”

Казанский физико-технический институт КНЦ РАН

420029, Казань, Сибирский тракт, 10/7

Издательство УНИПРЕСС

420008, Казань, Кремлевская, 18

Лицензия № 0192 от 23 июня 1997 года

Подписано в печать 28.04.2000

Формат 70×100/16

Гарнитура Times. Печать офсетная

Усл. печ. л. 9,5. Уч. изд. л. 9,7

Тираж 525 экз. Заказ 05/21

Отпечатано в ООО “ДАС”

420008, Казань, Университетская, 17

Лицензия № 0118 от 3 апреля 1998 года