

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
МЕЖДУНАРОДНЫЙ ТОМОГРАФИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

на правах рукописи

**Иванов Константин Львович**

КИНЕТИКА МНОГОСТАДИЙНЫХ ЖИДКОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ  
С УЧАСТИЕМ ЧАСТИЦ СО СПИНОВЫМИ СТЕПЕНЯМИ СВОБОДЫ

01.04.17 – химическая физика, в том числе физика горения и взрыва

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Научные консультанты:  
д.ф.-м.н. Лукзен Н. Н.,  
д.х.н., академик РАН Сагдеев Р. З.

Новосибирск – 2007

# Оглавление

<b>Список сокращений</b>	vii
<b>Введение</b>	viii
<b>1 Интегральная теория встреч многостадийных реакций</b>	1
1.1 Обзор литературы: методы описания кинетики реакций в жидкой фазе	2
1.2 Метод “эффективных” частиц . . . . .	7
1.2.1 Схема реакции и определение “эффективных” частиц . . . . .	7
1.2.2 Вектора населенностей . . . . .	9
1.2.3 Реакционные операторы и операторы движения . . . . .	11
1.2.4 Учет наличия квантовых состояний реагентов . . . . .	16
1.3 Многочастичные методы описания многостадийных реакций . . . . .	21
1.3.1 Матричное пространство Фока . . . . .	21
1.3.2 Частичные матрицы плотности . . . . .	24
1.3.3 Матричные корреляционные формы . . . . .	26
1.4 Интегральная теория встреч . . . . .	28
1.4.1 Вывод общих кинетических уравнений . . . . .	28
1.4.2 Контактное приближение . . . . .	32
1.5 Расчет констант скорости многостадийных реакций . . . . .	33
1.5.1 Константы скорости в модели столкновительных комплексов .	34
1.5.2 Расчет констант скорости в рамках интегральной теории встреч	36
1.6 Учет начальных парных корреляций частиц . . . . .	40
1.7 Заключение . . . . .	45
<b>2 Применение теории встреч для описания кинетики реакций метастабильных частиц и свободных радикалов</b>	47

2.1	Обзор литературы . . . . .	48
2.1.1	Расчет кинетических коэффициентов интегральной теории встреч	48
2.1.2	Кинетика реакций с участием метастабильных частиц . . . . .	51
2.1.3	Теоретическое описание процессов ВЭО . . . . .	53
2.1.4	Основы применения метода ХПЯ для изучения структуры белков	55
2.2	Кинетика реакций с участием метастабильных частиц . . . . .	57
2.2.1	Реакция обратимого внутримолекулярного переноса возбуждения	58
2.2.2	Реакция ассоциации-диссоциации с участием метастабильных частиц . . . . .	66
2.3	Влияние реакций ВЭО на спиновую динамику свободных радикалов .	76
2.3.1	Общие уравнения интегральной теории встреч для реакции ВЭО	76
2.3.2	Реакции ВЭО в сильном внешнем магнитном поле . . . . .	83
2.3.3	Реакция ВЭО в слабых магнитных полях, случай радикала с одним ядром . . . . .	94
2.3.4	ВЭО при полуклассическом учете СТВ . . . . .	102
2.4	Описания ХПЯ в фотохимических реакциях белков . . . . .	108
2.4.1	Случай белка с одним реакционным пятном . . . . .	109
2.4.2	Зависимость кинетических коэффициентов от доступности аминокислотных остатков . . . . .	123
2.4.3	Сравнение со случаем свободных аминокислот . . . . .	127
2.4.4	Случай белка с несколькими реакционными пятнами . . . . .	129
2.5	Заключение . . . . .	139
<b>3</b>	<b>Модифицированная теория встреч многостадийных реакций</b>	<b>142</b>
3.1	Обзор литературы: модификация ИТВ . . . . .	142
3.2	Многочастичный вывод модифицированной теории встреч . . . . .	146
3.3	Реакция обратимого переноса энергии с участием метастабильных частиц . . . . .	153
3.3.1	Частичные функции распределения и уравнения ИТВ . . . . .	153
3.3.2	Корреляционные формы . . . . .	157
3.3.3	Уравнения модифицированной теории встреч . . . . .	161
3.3.4	Квантовый выход люминесценции . . . . .	166

3.3.5 Эффективные скорости переноса энергии . . . . .	173
3.4 Заключение . . . . .	176
<b>4 Магнитные эффекты, ХПЯ и ХПЭ в многоспиновых системах</b>	<b>178</b>
4.1 Обзор литературы . . . . .	178
4.1.1 Теоретическое описание эффектов спиновой поляризации, образующейся при геминальной рекомбинации радикальных пар . . . . .	178
4.1.2 Спиновый катализ в химических реакциях . . . . .	183
4.1.3 Метод времяразрешенных магнитных эффектов . . . . .	185
4.2 Теоретическое исследование полевой зависимости ХПЯ в многоядерных системах . . . . .	189
4.2.1 Метод расчета . . . . .	190
4.2.2 Полевые зависимости ХПЯ гистидина . . . . .	196
4.2.3 Полевые зависимости ХПЯ тирозина . . . . .	207
4.2.4 Перспективы изучения полевых зависимостей ХПЯ . . . . .	219
4.3 Интегральная и мультиплетная ХПЭ спина-наблюдателя, формирующаяся при рекомбинации радикал-бирадикальных пар . . . . .	221
4.3.1 Метод расчета . . . . .	221
4.3.2 ХПЭ в сильном магнитном поле . . . . .	223
4.3.3 ХПЭ в нулевом магнитном поле . . . . .	226
4.3.4 ХПЭ в окрестности $J$ -резонанса и полевая зависимость поляризации . . . . .	230
4.4 Расчеты ВРМЭ для ИРП, содержащих ион-радикалы с двумя группами эквивалентных ядер . . . . .	236
4.4.1 Расчет спиновой динамики в нулевом магнитном поле . . . . .	237
4.4.2 Модельные расчеты кинетик ВРМЭ для ИРП, содержащих неэквивалентные ядра . . . . .	246
4.4.3 Сравнение с экспериментом . . . . .	248
4.5 Влияние реакций ион-радикальной димеризации на кинетику ВРМЭ	255
4.6 Заключение . . . . .	261
<b>5 Явления переноса неравновесной поляризации и спиновой релаксации в системе связанных ядерных спинов</b>	<b>263</b>

5.1	Обзор литературы . . . . .	264
5.1.1	Перенос спиновой поляризации за счет сильной связи спинов .	264
5.1.2	Импульсная ЯМР-спектроскопия неравновесных спиновых систем . . . . .	267
5.2	Перенос неравновесной ядерной спиновой поляризации за счет сильной связи спинов . . . . .	270
5.2.1	Полевая зависимость эффективности переноса поляризации в двухспиновой системе . . . . .	270
5.2.2	Общий формализм . . . . .	276
5.2.3	Результаты для двух- и трехспиновой систем . . . . .	282
5.2.4	Сравнение с экспериментом . . . . .	299
5.3	Двумерный нутационный ЯМР анализ неравновесной поляризации в системе связанных спинов . . . . .	311
5.3.1	Общий случай $N$ взаимодействующих спинов . . . . .	312
5.3.2	Система трех связанных спинов . . . . .	314
5.3.3	Двумерный нутационный анализ спектров ХПЯ в многоспиновых системах . . . . .	319
5.4	Эффекты спиновой релаксации в системе сильно связанных спинов .	322
5.4.1	Метод расчета релаксационных эффектов . . . . .	326
5.4.2	Результаты для двухспиновой и трехспиновой систем . . . . .	329
5.4.3	Сравнение расчетов с экспериментальными данными для гидрида . . . . .	332
5.5	Заключение . . . . .	337
	<b>Основные результаты и выводы</b>	<b>339</b>
	<b>Благодарности</b>	<b>343</b>
	<b>А Уравнения для ядра ИТВ</b>	<b>345</b>
	<b>В Ядра ИТВ для реакции прямого и обратного переноса электрона</b>	<b>346</b>
	<b>С Приближение точечных встреч</b>	<b>349</b>

D Вычисление модифицирующего оператора в случае реакции межмолекулярного переноса энергии	350
E Выражения для спиновых тензоров	353
F Выражения для Фурье-гармоник	355

# Список сокращений

- ВРМЭ – времяразрешенный магнитный эффект  
ВЭО – вырожденный электронный обмен  
ГП – гиперполяризация  
ИКК – интер-комбинационная конверсия  
ИРП – ион-радикальная пара  
ИТВ – интегральная теория встреч  
МКФ/КФ – матричная корреляционная форма/корреляционная форма  
МТВ – модифицированная теория встреч  
НЧМ – некоррелированная частотная миграция  
ПДБ – полная доступность боковых цепей (аминокислотных остатков)  
ПИП – поляризация, индуцированная параводородом  
ПЭП – приближение эффективных пар  
РБП – радикал-бирадикальная пара  
РП – радикальная пара  
РЧ – радиочастотный (импульс)  
ССИ – спад свободной индукции  
СТВ – сверхтонкое взаимодействие  
СТС – сверхтонкая структура  
ХПЭ – химическая поляризация электронов  
ХПЯ – химическая поляризация ядер  
ЧМП/МП – частичная матрица плотности/матрица плотности  
ЭПР – электронный парамагнитный резонанс  
ЯМР – ядерный магнитный резонанс

# Введение

Исследование кинетики бимолекулярных реакций с участием короткоживущих частиц в жидкой фазе представляет значительный экспериментальный и теоретический интерес. К таким процессам относятся, в частности, процессы тушения люминесценции, реакции переноса электрона, энергии, атома водорода, реакции рекомбинации радикалов. С развитием экспериментальной техники появилась возможность исследовать кинетику данных реакций в широком диапазоне времен с использованием как оптических (лазерный импульсный фотолиз), так и магниторезонансных методов регистрации короткоживущих частиц (ЭПР, методы химической поляризации электронов и ядер). Для получения количественной информации об элементарных скоростях и механизмах химических процессов важное значение имеет развитие теории реакций в жидкой фазе. При этом под “химической реакцией” может подразумеваться широкий круг процессов, приводящих как к изменению структуры реагентов, так и к смене их внутреннего состояния (энергетического, зарядового или спинового).

В жидкости (в отличие от газовой фазы) на кинетику реакций существенное влияние оказывает кинематика относительного движения реагентов в жидкости и их взаимодействие с молекулами растворителя. На данный момент общепринятым упрощенным методом учета влияния среды является разделение теории на 2 части [1]: теорию элементарного акта и теорию реакций, контролируемых подвижностью реагентов. Предметом теории реакций, контролируемых подвижностью реагентов (в частности, диффузионной), является исследование кинетики химических процессов при заданной скорости протекания элементарного акта. Теория элементарного акта (одним из примеров такой теории является, например, теория Маркуса переноса электрона [2, 3, 4, 5], теория Крамерса [6] и др. [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13]) рассчитывает скорость протекания реакции при фиксированных пространственных

положениях реагентов. Эту скорость мы далее будем считать заданной и будем интересоваться влиянием подвижности реагентов на кинетику химических процессов. В последнее время развитие теории обратимых и многостадийных диффузионно-контролируемых процессов привлекает внимание большого числа исследователей. Построение такой теории представляет из себя весьма сложную проблему, поскольку для этого требуется решение задачи многих тел, что возможно только в ряде простейших случаев. Однако ситуация значительно упрощается в приближении малых концентраций реагентов. Существенным достижением в области теории диффузионно-контролируемых реакций стало создание [14, 15, 16] интегральной теории встреч (ИТВ). Данный метод позволяет описывать кинетику бимолекулярных реакций с учетом кинематики сближения реагентов и эволюции их внутренних состояний. При этом уравнения ИТВ имеют интегро-дифференциальный вид и не всегда сводятся к общепринятым кинетическим уравнениям закона действующих масс. ИТВ оперирует не константами скорости реакций, а ядрами (функциями памяти) интегро-дифференциальных уравнений, которые не зависят от концентраций реагентов и могут быть выражены через характеристики отдельной реакционной пары. К сожалению, до сих пор ИТВ имела ряд ограничений: она не может описывать многостадийные реакции, содержащие стадии ассоциации-диссоциации, а также не может учитывать наличие в начальный момент коррелированных (геминальных) пар реагентов в растворе. Одной из задач данной работы является снятие этих ограничений и окончательная формулировка ИТВ как универсального метода описания кинетики многостадийных реакций с произвольным числом элементарных стадий. Для вывода кинетических уравнений будут использоваться методы, развитые ранее для элементарных реакций [17, 18].

Важным шагом в развитии ИТВ является ее применение для описания кинетики конкретных химических процессов. Ранее ТВ применялась для реакций переноса энергии [19, 20, 21, 22] и электрона [23, 24, 25, 26, 27, 28] и было показано, что она позволяет описывать кинетику процессов, которая в общем случае не подчиняется закону действия масс ввиду расходности соответствующих “констант скорости” [19, 20, 21, 29]. Здесь ИТВ будет применена для ряда других процессов. Во-первых, будет показано, что ИТВ имеет преимущества с точки зрения расчета констант скорости диффузионно-контролируемых многостадийных реакций. Во-вторых, при

помощи ИТВ будут исследованы пределы применимости закона действия масс в случае реакций метастабильных частиц. При этом будет проведено сравнение реакции обратимого переноса энергии между короткоживущими молекулами и реакция ассоциации-диссоциации с участием метастабильных реагентов и будет показано отличие этих процессов. В-третьих, ИТВ будет применена для описания кинетики реакций свободных радикалов, что является важным с точки зрения развития теории спиновой химии – области науки, исследующей влияние спиновых степеней свободы на протекание химических реакций [30]. Здесь будут рассмотрены два важных частных случая реакций вырожденного обмена (ВЭО) и их влияния на спиновую динамику ион-радикалов и химической поляризации ядер (ХПЯ), возникающей в фотокимических реакциях с участием молекул белков и использующейся для изучения их структуры и динамики [31, 32, 33, 34]. В последнем случае принципиальной сложностью развития теории является необходимость рассмотрения спин-селективных и одновременно стерически затрудненных реакций. Тем не менее, ИТВ позволяет описывать кинетику вышеупомянутых явлений. По сути дела, в данной работе будет завершено развитие ИТВ: будет получен конечный вид ее уравнений, кроме того, общая теория будет применена для ситуаций, в которых простые феноменологические подходы неприменимы.

Тем не менее, и ИТВ обладает рядом недостатков. Даже в случае необратимых реакций она неправильно описывает кинетику реакций на больших временах [35, 36]. Для того чтобы избавиться от этого недостатка ИТВ, ее следует модифицировать, что было впервые сделано Киприяновым и соавторами с использованием бинарной концепции [35], основанной на точно решаемых кинетических моделях [37] и суммировании диаграмм [38]. Позже уравнения модифицированной теории встреч (МТВ) были получены при помощи адаптации методов неравновесной статистической механики на системы химически реагирующих частиц [17, 39]. Авторами был разработан универсальный метод получения иерархий на корреляционные формы и был предложен новый метод вывода бинарных немарковских кинетических уравнений для произвольных реакционных систем [17]. Было показано, что МТВ дает более точные оценки для величин квантовых выходов люминесценции [22] и описывает кинетику реакции в более широком временном интервале, чем ИТВ [36]. Отличие МТВ от ИТВ заключается в виде ее функции памяти, зависящей от концентраций

реагентов.

Однако, уравнения МТВ были получены только для нескольких простых реакций, т.е. на данный момент времени ИТВ по-прежнему является самым общим подходом для описания кинетики диффузионно-контролируемых процессов. Все остальные известные теоретические подходы были развиты лишь для описания кинетики элементарных реакций. В связи с этим, важным является обобщение МТВ для случая многостадийных реакций, что является одной из задач данной работы. Здесь будут полученные уравнения МТВ для многостадийных реакций, не содержащих стадий ассоциации-диссоциации, но имеющих произвольное числоmono- и бимолекулярных стадий. Эффективность МТВ будет продемонстрирована на основе сравнения ее результатов для реакции обратимого переноса энергии с результатами теории многочастичного ядра [40].

Другим важным аспектом данной работы будет развитие теоретических методов расчета магнитных эффектов в химических реакциях для многоспиновых систем. Это актуально для определения магниторезонансных параметров короткоживущих радикалов и ион-радикалов методами времязарезенных магнитных эффектов (ВРМЭ) [30, 41, 42] и методами спиновой поляризации [30]. Метод ХПЯ является инструментом для исследования короткоживущих радикалов, прямое детектирование которых при помощи ЭПР-спектроскопии зачастую невозможно. Эффекты ХПЯ проявляются в аномальной форме спектров ЯМР продуктов спин-селективных реакций радикальных пар, амплитуды эффектов ХПЯ отражают распределение спиновой плотности в промежуточных радикалах и, таким образом, дают информацию об их структуре [30]. Для нахождения констант СТВ магнитных ядер радикалов недостаточно измерять спектры ЯМР при фиксированной величине внешнего магнитного поля, но требуется исследовать полевую зависимость эффектов ХПЯ. Это осуществимо при помощи методики ЯМР с переключением поля, например, за счет механического позиционирования датчика ЯМР в полях различной напряженности [43, 44]. При этом для анализа полученных спектров в слабых полях требуется соответствующее развитие теоретического описания, которое может быть достаточно проблематичным в случае радикалов с большим числом магнитных ядер. Задача теоретического описания полевых зависимостей ХПЯ в многоспиновых системах и сравнение расчетов с экспериментальными данными для амино-

кислот будет решаться в данной работе на основе уже известных методов расчета явлений спиновой поляризации [45, 46]. Также будут рассмотрены эффекты электронной спиновой поляризации стабильного спинового центра – спина-катализатора [47, 48, 49], возникающей при рекомбинации спиновых триад [50, 51] – радикал-бирадикальных пар. Данные эффекты представляют фундаментальный интерес с точки зрения изучения эффектов спинового катализа радикальных реакций парамагнитными частицами [50, 51, 52, 53, 54]. Будет проведено исследование зависимости эффектов электронной поляризации от величины внешнего магнитного поля, которое дополнит проведенное ранее исследование [55] магнитных эффектов в реакциях радикал-бирадикальных пар. В работе также будет проводиться развитие теории метода ВРМЭ, являющегося весьма эффективным инструментом для идентификации ион-радикалов в неполярных растворах и определения их констант СТВ [56, 57, 58, 59]. Это исследование направлено на развитие теоретических основ метода, который ранее не применялся для исследования ион-радикалов, содержащих неэквивалентные ядра. В данной работе будут получены аналитические результаты для кинетик ВРМЭ ион-радикальных пар, содержащих партнеры с неэквивалентными ядрами, будут исследованы перспективы метода для исследования магнитных параметров таких ион-радикалов. Будет проведено сравнение общих результатов с экспериментальными данными, полученными в Институте Химической Кинетики и Горения СО РАН (Новосибирск). Также будет рассмотрено теоретически влияние процессов димеризации ион-радикалов на кинетики ВРМЭ.

В ряде случаев при анализе неравновесной ядерной поляризации важно учитывать не только спиновую эволюцию в промежуточных (в случае ХПЯ – радикальных) частицах, но и в самих продуктах реакции [60, 61, 62, 63]. Такая эволюция вызвана эффектами переноса неравновесной поляризации в продуктах, и, во-первых, может осложнять получение информации о свойствах радикалов, во-вторых, может быть использована для усиления ЯМР-сигналов ядер, не поляризованных напрямую. В данной работе будет изучаться перенос поляризации, эффективный в слабых полях и вызванный спин-спиновыми взаимодействиями [60]. При этом будут рассматриваться корегентные эффекты при переносе неравновесной поляризации, которые могут быть вызваны тем, что кроме неравновесных населенностей спиновых состояний системы в ряде случаев могут также возникать когерентности между ними

[64, 65, 66]. Будет проанализировано влияние эволюции когерентностей на кинетику процессов переноса поляризации, будет установлена роль антипересечений ядерных спиновых подуровней в данных процессах. Для анализа спектров ЯМР большого числа спинов при наличии неравновесной поляризации будет разработан метод разделения спиновых порядков. Также будут исследованы эффекты ядерной спиновой релаксации в слабых магнитных полях, имеющие сходную природу с процессами переноса поляризации. Будет проведено сравнение теоретических результатов с экспериментальными данными, полученными в Свободном университете Берлина для аминокислот, нуклеотидов и циклических кетонов.

Текст диссертации организован следующим образом.

В первой главе приведен метод “эффективных” частиц, на основе которого сформулирован подход к описанию многочастичных реакций и получены уравнения ИТВ в наиболее общем виде. Здесь также приводятся общие результаты для значений констант скорости диффузионно-контролируемых многостадийных реакций.

Вторая глава посвящена применению ИТВ для описания кинетики реакций с участием метастабильных частиц, реакций ВЭО, времяразрешенной ХПЯ, образующейся в реакциях белковых макромолекул.

В третьей главе развита МТВ многостадийных реакций, проведено описание кинетики реакции обратимого переноса энергии, обсуждается точность результатов МТВ и теории многочастичного ядра.

В четвертой главе проводится расчет ВРМЭ и явлений спиновой поляризации для систем с большим числом магнитных ядер, проводится сравнение расчетов с экспериментальными данными по ХПЯ и ВРМЭ.

Пятая глава посвящена развитию теории когерентного переноса неравновесной спиновой поляризации ядер в слабых полях за счет сильной связи спинов, теории явлений релаксации в системе связанных спинов, также в данной главе развит общий метод разделения спиновых порядков при наличии неравновесной поляризации, проводится сравнение расчетов с экспериментальными данными.

В начале каждой главы приводится обзор литературы по соответствующей теме. В конце диссертации приведены основные результаты и выводы работы, благодарности, приложения, а также список цитируемой литературы. В тексте диссертации ссылки на работы с участием автора диссертации снабжены подчеркиванием.

# Глава 1

## Интегральная теория встреч многостадийных реакций

В данной главе получены кинетические уравнения многостадийных реакций в приближении ИТВ. Показано, что широкий класс химических реакций можно описывать при помощи формализма “эффективных” частиц с “внутренней структурой”. Отправной точкой метода являются многочастичные уравнения Лиувилля для “матриц плотности” реакционной системы в матричном аналоге пространства Фока, позволяющие получить бесконечные иерархии сначала для частичных матриц плотности, а затем и для матричных корреляционных форм, в терминах которых строилось замыкание полученных иерархий. Известные из литературы для элементарных реакций способы замыкания иерархии обобщены на матричный случай, что позволило вывести уравнения ИТВ для многостадийных реакций в наиболее общей постановке задачи. Впервые в схему многостадийной реакции были включены стадии обратимой ассоциации-диссоциации и произведен учет наличия при  $t = 0$  геминальных пар реагентов, в общем случае включены в рассмотрение спиновые степени свободы реагирующих частиц. Изложенные в данной главе результаты получены в работах [67, 68, 69, 70, 71, 72].

## 1.1 Обзор литературы: методы описания кинетики реакций в жидкой фазе

Обзор литературы посвящен современным методам описания кинетики бимолекулярных реакций в жидкостях.

Наиболее известным способом описания кинетики реакций является закон действующих масс, в рамках которого кинетика реакции  $A+B \rightarrow \text{Продукты}$  описывается уравнением

$$\frac{dN_A}{dt} = -kN_A N_B = \frac{dN_B}{dt}, \quad (1.1.1)$$

где  $N_A$  и  $N_B$  – концентрации реагентов  $A$  и  $B$  соответственно. Константа скорости  $k$  определяется только термодинамическими параметрами системы и не зависит ни от концентраций реагентов, ни от времени.

В газовой фазе описание кинетики реакций с помощью уравнение (1.1.1) является вполне приемлемым. В жидкости, однако, ситуация качественно иная в силу иного (как правило, диффузионного) характера движения реагентов. Благодаря этому реагенты в жидкости (плотной, конденсированной среде, препятствующей их расхождению) находятся вблизи друг друга достаточно продолжительное время (так называемый “клеточный” эффект) [73, 74, 75], представления о котором играют базовую роль в формулировке основных принципов спиновой химии [30]. Хорошо известно, что контакты между реагентами в этом случае происходят сериями. Каждую серию таких контактов принято называть “встречей” реагентов. Серии повторных контактов – встреч – чередуются с достаточно продолжительными блужданиями до встречи со следующим партнером по реакции.

Наиболее простым способом учета эффектов диффузии является метод столкновительных комплексов, суть которого заключается в следующем. Химическая реакция  $A + B \rightarrow \text{Продукты}$  рассматривается как 2-стадийный процесс, т.е. сначала имеет место диффузионное сближение  $A$  и  $B$  с образованием квазичастицы – так называемого “столкновительного” комплекса  $[A \dots B]$ , который затем реагирует с образованием продуктов [76]:



При этом константа скорости образования столкновительного комплекса равна *диффузионной* константе скорости  $k_D = 4\pi RD$  (где  $R$  – расстояние наибольшего сближения  $A$  и  $B$ , равное сумме их радиусов,  $D$  – коэффициент взаимной диффузии, равный сумме коэффициентов диффузии  $A$  и  $B$ ). Вследствие клеточного эффекта время распада комплекса  $[A \dots B]$  на свободные частицы  $A$  и  $B$  конечно и равно  $\tau_d = R^2/D$  – характерному времени встречи реагентов в растворе [73]. Таким образом, псевдочастицы  $[A \dots B]$  исчезают в двух конкурирующих процессах: диффузионного распада на  $A$  и  $B$ , проходящего со скоростью  $k_0 = k_D/v$ , и реакции в продукты, проходящей со скоростью  $W = k_r/v$  [76]. Это приводит к зависимости полной константы скорости реакции  $A + B \rightarrow \text{Продукты}$  от диффузионной подвижности реагентов. Здесь  $k_r$  – *реакционная* константа скорости,  $v$  – объем реакционной зоны.

Константы скорости в рамках модели столкновительных комплексов рассчитываются следующим образом. Предполагая, что в любой момент времени  $t$  концентрация  $[A \dots B]$  мала, можно применить для нее приближение квазистационарных концентраций. Для этого в кинетических уравнениях для концентраций частиц

$$\begin{aligned} \frac{dN_A}{dt} &= \frac{dN_B}{dt} = -k_D N_A N_B + k_0 N_{AB}, \\ \frac{dN_{AB}}{dt} &= k_D N_A N_B - (k_0 + W) N_{AB} \end{aligned} \quad (1.1.3)$$

следует устремить  $dN_{AB}/dt$  к нулю [76]. Здесь  $N_{AB}$  – концентрация комплексов  $[A \dots B]$ . Это позволяет получить

$$N_{AB} = \frac{k_D N_A N_B}{k_0 + W} \quad (1.1.4)$$

и далее

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{dN_B}{dt} = -k N_A N_B, \quad (1.1.5)$$

где константа скорости  $k$  дается известной формулой Коллинза-Кимбалла [77, 78]:

$$k = \frac{k_r k_D}{k_r + k_D}. \quad (1.1.6)$$

Как следует из данной формулы, реакция *диффузионно контролируема* при  $k_D \ll k_r$  (ее скорость обусловлена только подвижностью частиц) и *кинетически контролируема* при  $k_D \gg k_r$  (ее константа скорости не зависит от  $k_D$ ).

Метод столкновительных комплексов очень нагляден, является общепринятым и, вообще говоря, позволяет получать правильные выражения для констант скорости диффузионно-контролируемых реакций. К сожалению, для многостадийных реакций он приводит к весьма громоздким математическим выкладкам, ввиду этого недостатка в данной работе предлагается использовать формализм ИТВ для расчета констант скорости (см. ниже). Кроме того, известны отклонения от простого закона действия масс (1.1.1), также вызванные клеточным эффектом и особенностями диффузионного движения реагентов.

Впервые такие отклонения от закона действующих масс были обнаружены Смолуховским [79], который рассматривал задачу о необратимой коагуляции в коллоидных растворах. В данной модели реакция между частицами происходит мгновенно при контакте реагентов. Тогда константа скорости зависит от времени и определяется диффузионным потоком на поглощающую (“черную”) сферу радиуса  $R$ :

$$k(t) = 4\pi DR \left( 1 + \frac{R}{\sqrt{\pi Dt}} \right). \quad (1.1.7)$$

Позже данный подход был обобщен Коллинзом и Кимбаллом [77], которые рассматривали ситуацию, когда не каждый контакт партнеров приводит к реакции, и показали, что в начальный момент времени “константа скорости” совпадает с реакционной, в на больших временах достигает своего стационарного значения (1.1.6). К сожалению, подход Смолуховского является недостаточно общим и не может быть применен для описания кинетики сложных многостадийных реакций. Поэтому для описания кинетики процессов в жидкости требуются другие методы и подходы. В более общем случае неконтактных реакций при произвольном соотношении диффузионной и реакционной скоростей константу скорости реакции можно выразить через скорость протекания элементарного акта реакции  $W(\mathbf{r})$  и парную плотность реагентов  $n(\mathbf{r}, t)$  [80, 81], которая удовлетворяет уравнению

$$(\partial_t - D\Delta_r)n(\mathbf{r}, t) = -W(\mathbf{r})n(\mathbf{r}, t), \quad n(\mathbf{r}, 0) = 1, \quad (1.1.8)$$

следующим образом:

$$k(t) = \int W(\mathbf{r})n(\mathbf{r}, t)d\mathbf{r}. \quad (1.1.9)$$

Следующим важным шагом в развитии теории химических реакций является рассмотрение сложных многостадийных процессов и спин-селективных реакций. Задача вывода кинетических уравнений химических процессов в жидкой фазе в общем

случае весьма сложна по сравнению с той же задачей в газовой фазе вследствие усложнения концепции парных встреч клеточным эффектом. Ее решение можно существенно упростить в случае разбавленных растворов, т.е. при наличии в задаче малого параметра

$$\xi = \frac{4\pi}{3} a^3 C \ll 1, \quad (1.1.10)$$

называемого бинарным. Здесь  $a$  – характерный размер частиц,  $C$  – концентрация любого из реагентов. Критерий (1.1.10) называют критерием бинарности, а соответствующее ему приближение – бинарным. В его рамках многочастичная кинетика определяется лишь через параметры, получаемые из решения парной (двухчастичной) задачи.

Наиболее общим методом, позволяющим описывать кинетику сложных многостадийных реакций, является интегральная интегральная теория встреч, предложенная в работах [14, 15, 16] (далее – ИТВ). Начало разработке матричной ТВ положили работы Салихова [82] и Докторова и Бурштейна [83], рассматривавших эволюцию квантовых состояний частиц, индуцированную их встечами в растворе. ИТВ позволяет произвести усреднение по столкновениям в бимолекулярных реакциях частиц с внутренней структурой. В рамках данной теории матрица плотности реагента  $A$  подчиняется уравнению [16]:

$$\partial_t \sigma_A(t) = \hat{\hat{L}}_A \sigma_A(t) + c_B \text{Tr}_B \int_0^t \hat{\hat{R}}(t-\tau) \sigma_B(\tau) \otimes \sigma_A(\tau) d\tau, \quad (1.1.11)$$

где  $c_B = [B]$ ,  $\hat{\hat{L}}_A$  – лиувиллиан мономолекулярных трансформаций  $A$ ,  $\hat{\hat{R}}$  – ядро ИТВ, след берется по состояниям партнера по бимолекулярной реакции  $B$ . Для  $\sigma_B$  можно записать аналогичное уравнение. Ядро (функция памяти) ИТВ имеет вид:

$$\hat{\hat{R}}(t) = \int \hat{\hat{V}}(\mathbf{r}) \left[ \hat{\hat{E}} \delta(t) + \frac{\partial \hat{\hat{G}}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \exp(\hat{\hat{L}}t) \right] d\mathbf{r}, \quad (1.1.12)$$

где  $\hat{\hat{V}}$  – лиувиллиан бимолекулярных процессов и динамического взаимодействия реагентов,  $\hat{\hat{L}}$  – лиувиллиан мономолекулярных трансформаций пары  $\{A \dots B\}$ ,  $\hat{\hat{E}}$  – единичный лиувиллев оператор, а  $\hat{\hat{G}}$  подчиняется уравнению:

$$\frac{\partial \hat{\hat{G}}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = (\hat{\hat{V}}(\mathbf{r}) + \hat{\hat{\mathcal{L}}}_r) \hat{\hat{G}}(\mathbf{r}, t) + [\hat{\hat{L}}, \hat{\hat{G}}] \quad (1.1.13)$$

с начальным условием  $\hat{\tilde{G}}(\mathbf{r}, 0) = \hat{\tilde{E}}$ , где  $\hat{\mathcal{L}}$  – оператор относительного движения пары  $\{A \dots B\}$ . В работе [29] было предложено несколько более удобное выражение для ядра ИТВ, получающееся в результате замены  $\frac{\partial \hat{\tilde{G}}}{\partial t} \exp(\hat{\tilde{L}}t) = \hat{\tilde{\Phi}}(t)$ . Тогда

$$\hat{R}(t) = \int \hat{\tilde{V}}(\mathbf{r}) [\hat{\tilde{E}}\delta(t) + \hat{\tilde{\Phi}}(\mathbf{r}, t)] d\mathbf{r}, \quad (1.1.14)$$

а  $\hat{\tilde{\Phi}}$  удовлетворяет уравнению:

$$\frac{\partial \hat{\tilde{\Phi}}}{\partial t} = (\hat{\tilde{V}}(\mathbf{r}) + \hat{\mathcal{L}}_r + \hat{\tilde{L}}) \hat{\tilde{\Phi}} \quad (1.1.15)$$

с начальным условием  $\hat{\tilde{\Phi}}(\mathbf{r}, 0) = \hat{\tilde{V}}(\mathbf{r})$ .

Как видно, уравнения (1.1.11) имеют интегро-дифференциальный вид, что несколько необычно для химической кинетики, обычно работающей с дифференциальными уравнениями на концентрации. Следует отметить, что данные уравнения не всегда можно привести к эквивалентному дифференциальному виду в силу расходимости “констант скорости” [19, 20, 21, 84]. Еще одним важным преимуществом ИТВ является возможность описания кинетики неконтактных реакций, что подробно описано в обзоре А. И. Бурштейна [25]. ИТВ применялась ранее для описания кинетики реакций переноса энергии [19, 20, 21, 84], электрона [23, 24, 28, 85] и рекомбинации радикалов во внешнем магнитном поле [86, 87].

Здесь отметим ряд ограничений ИТВ. Во-первых, она не была развита для многостадийной реакции общего вида, в частности, до сих пор в общую схему реакции не были включены стадии обратимой ассоциации-диссоциации. Во-вторых, до сих пор в рамках ИТВ не рассматривалась случай наличия в начальный момент времени геминальных пар реагентов. Обобщение ИТВ на данные ситуации является весьма важным для развития теоретической фотохимии и спиновой химии, что будет одной из важнейших задач данной работы.

Здесь следует упомянуть и про ряд недостатков ИТВ. Несмотря на то, что она дает точное асимптотическое описание кинетики при бесконечном разбавлении раствора, ИТВ учитывает не все бинарные, т.е. парные, вклады в кинетику реакций. Ввиду этого ее временной интервал применимости может быть суженным [35, 36], что приводит, например, к неточностям в предсказаниях величин квантовых выходов флуоресценции при повышении концентраций реагентов [22]. Более подробно

вопрос об ограниченном временном интервале применимости ИТВ и ее улучшении (модификации) будет рассмотрен в третьей главе.

Примером, наиболее ярко иллюстрирующим преимущества ИТВ по сравнению с феноменологическими подходами, является описание кинетики реакций с участием короткоживущих метастабильных частиц и частиц, обладающих спиновыми степенями свободы. Примеры таких процессов будут рассмотрены во второй главе. В целом, ИТВ является единственным современным методом нефеноменологического описания кинетики многостадийных химических процессов в жидкой фазе. Основные ограничения ИТВ, упомянутые выше, будут сняты в данной работе.

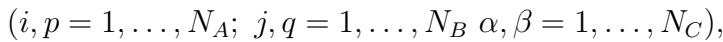
## 1.2 Метод “эффективных” частиц

### 1.2.1 Схема реакции и определение “эффективных” частиц

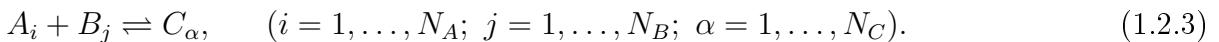
В данной работе будет рассматриваться многостадийная реакция, включающая следующие бимолекулярные



и мономолекулярные стадии



а также стадии ассоциации-диссоциации



Под мономолекулярными реакциями здесь также понимается возбуждение молекул излучением и их релаксация в основное состояние. Кроме того, мы считаем, что реагенты  $A_i$ ,  $B_j$  и  $C_\alpha$  имеют набор внутренних квантовых состояний, например, спиновых, ввиду наличия у них неспаренных электронов и магнитных ядер. Учет квантовых степеней свободы весьма актуален для описания кинетики радикальных реакций, явлений спиновой поляризации и влияния магнитных полей на протекание химических процессов. Бимолекулярной реакцией может быть как перенос атома или группы атомов, так и перенос электрона или энергии.

Для упрощения и формализации вывода в данной работе предлагается использовать развиваемый здесь метод “эффективных” частиц, в котором мы будем считать, что все реагенты  $A_i$ ,  $B_j$  и  $C_\alpha$  являются внутренними “состояниями” трех обобщенных “эффективных” частиц  $\mathcal{A}$ ,  $\mathcal{B}$  и  $\mathcal{C}$ :

$$\mathcal{A} = \{A_i\} = \{A_1, A_2, \dots, A_{N_A}\}; \quad \mathcal{B} = \{B_j\} = \{B_1, B_2, \dots, B_{N_B}\}; \quad (1.2.4)$$

$$\mathcal{C} = \{C_\alpha\} = \{C_1, C_2, \dots, C_{N_C}\}.$$

Т.е. если в системе имеется, например, 10 молекул  $A_1$ , 5 молекул  $A_2$  и 15 молекул  $A_3$ , на языке развивающегося формализма это означает, что всего имеется 30 “частиц”  $\mathcal{A}$ , имеющих вероятности  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{6}$ ,  $\frac{1}{2}$  оказаться в “состояниях”  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ , соответственно. Данный подход формален, т.к., вообще говоря, реагенты  $A_i$ ,  $B_j$ ,  $C_\alpha$  нельзя считать истинными квантовыми состояниями некоторых обобщенных частиц. Введение квазичастиц  $\mathcal{A}$ ,  $\mathcal{B}$  и  $\mathcal{C}$  с внутренними квазистояниями является лишь формальным приемом, направленным – как будет видно в дальнейшем – на существенное упрощение вывода и записи общих кинетических уравнений.

Случай, когда протекают бимолекулярные реакции между “состояниями” одной и той же “эффективной” частицы, например,



также можно рассматривать в рамках развивающегося формализма. В этой ситуации следует считать реагент  $A_i$  “состояниями” обеих “частиц”  $\mathcal{A}$  и  $\mathcal{B}$ . Если образующиеся при ассоциации молекулы  $C_\alpha$  участвуют в бимолекулярных реакциях, например,  $A_i + C_\alpha \rightarrow \text{Продукты}$ , метод “эффективных” частиц по-прежнему применим, при этом следует считать  $C_\alpha$  “состояниями” двух “эффективных” частиц  $\mathcal{A}$  и  $\mathcal{C}$ . В наиболее сложном случае, когда все молекулы  $A_i$ ,  $B_j$ ,  $C_\alpha$  вступают в реакции друг с другом, все три набора реагентов (“эффективные” частицы) становятся тождественными. Однако, для более простых схем реакции рассмотрение каждой молекулы  $A_i$ ,  $B_j$  и  $C_\alpha$  как состояния всех трех “частиц” неоправдано, т.к. оно существенно увеличивает размерность задачи.

Следует отметить, реакции (1.2.1) и (1.2.2) вообще не приводят к изменению числа “эффективных” частиц, а лишь вызывают изменение их внутренних “состояний”. В отсутствии реакций (1.2.3) это обстоятельство приводило бы к радикальным упрощениям вывода уравнений, тем не менее, как будет показано далее, и в присутствии

процессов ассоциации-диссоциации метод “эффективных” частиц позволяет относительно простым образом получить общие уравнения ИТВ в матричной форме для общей реакции, включающей стадии (1.2.1), (1.2.2) и (1.2.3).

Фактически, реакция включающая произвольной число стадий (1.2.1), (1.2.2) и (1.2.3) является общим случаем химического процесса в жидкой фазе. Поэтому вывод уравнений ИТВ для такой расширенной схемы реакции исключительно важен для нефеноменологического описания кинетики произвольных многостадийных диффузионно-контролируемых процессов. Как было упомянуто выше, ИТВ до сих пор не была развита для реакций, имеющих стадии (1.2.3), еще одним новым моментом будет учет наличия в начальный момент времени геминальных пар реагентов, чему будет посвящен отдельный параграф данной главы.

## 1.2.2 Вектора населенностей

В рамках формализма “эффективных” частиц вместо концентраций (или их плотностей распределения) реагентов следует ввести вектора населенностей (или вектора распределения) различных состояний. Например, вместо функций распределения  $n_{A_i}(\mathbf{r}_A, t)$  частиц  $A_i$ , мы будем использовать вектор распределения  $n_A(\mathbf{r}_A, t)$  “эффективной” частицы  $A$ , представляющий из себя столбец плотностей распределения  $n_{A_i}(\mathbf{r}_A, t)$ . Аналогично введем вектора распределений  $\mathcal{B}$  и  $\mathcal{C}$  –  $n_B(\mathbf{r}_B, t)$  и  $n_C(\mathbf{r}_C, t)$ , соответственно.

Для рассмотрения многочастичных реакционных систем также потребуется описывать пространственные распределения пар частиц (например,  $\mathcal{AA}$ ,  $\mathcal{AB}$ ,  $\mathcal{AC}$ ), троек частиц (например,  $\mathcal{AAB}$ ,  $\mathcal{ABC}$ ,  $\mathcal{AAC}$ ) и наборы большего числа частиц. Вектор распределения пары (например,  $\mathcal{AB}$ ) следует определять в формальном коллективном базисе  $|A_iB_j\rangle$ , который представляет из себя прямое произведение одночастичных базисов:

$$|A_iB_j\rangle = |A_i\rangle|B_j\rangle. \quad (1.2.6)$$

Вектор распределения пары  $n_{AB}$  конструируется в этом базисе следующим образом. Он представляет из себя столбец плотностей распределения пар частиц, имеющих вид  $n_{A_iB_j}(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B)$  (где  $n_{A_iB_j}$  – функция распределения  $A_i$  и  $B_j$ ). Остальные 2-частичные вектора распределения конструируются аналогичным образом. Базис

более высокого порядка для  $L$  “частиц”  $\mathcal{A}$ ,  $M$  “частиц”  $\mathcal{B}$  и  $N$  “частиц”  $\mathcal{C}$  представляет собой прямое произведение  $L \cdot M \cdot N$  одночастичных базисов:

$$|A_i^1, \dots, A_j^L; B_k^1, \dots, B_l^M; C_\alpha^1, \dots, C_\beta^N\rangle = |A_i^1\rangle \dots |A_j^L\rangle |B_k^1\rangle \dots |B_l^M\rangle |C_\alpha^1\rangle \dots |C_\beta^N\rangle. \quad (1.2.7)$$

Здесь в  $A_i, B_j, C_\alpha$  верхние индексы соответствуют номерам “эффективных” частиц. Соответствующий вектор распределения  $n_{\mathcal{A}_1, \dots, \mathcal{A}_L, \mathcal{B}_1, \dots, \mathcal{B}_M, \mathcal{C}_1, \dots, \mathcal{C}_N}$  имеет  $N_A^L \cdot N_B^M \cdot N_C^N$  элементов вида

$$n_{A_i^1, \dots, A_j^L; B_k^1, \dots, B_l^M; C_\alpha^1, \dots, C_\beta^N}(\mathbf{r}_{\mathcal{A}_1}, \dots, \mathbf{r}_{\mathcal{A}_L}; \mathbf{r}_{\mathcal{B}_1}, \dots, \mathbf{r}_{\mathcal{B}_M}; \mathbf{r}_{\mathcal{C}_1}, \dots, \mathbf{r}_{\mathcal{C}_N}). \quad (1.2.8)$$

Каждый из них является вероятностью найти  $L$  “эффективных” частиц  $\mathcal{A}$  в состояниях  $A_i^1, \dots, A_j^L$ ,  $M$  “эффективных” частиц  $\mathcal{B}$  в состояниях  $B_k^1, \dots, B_l^M$  и  $N$  “частиц”  $\mathcal{C}$  в состояниях  $C_\alpha^1, \dots, C_\beta^N$ , расположенными в точках  $\mathbf{r}_{\mathcal{A}_1}, \dots, \mathbf{r}_{\mathcal{A}_N}; \mathbf{r}_{\mathcal{B}_1}, \dots, \mathbf{r}_{\mathcal{B}_M}; \mathbf{r}_{\mathcal{C}_1}, \dots, \mathbf{r}_{\mathcal{C}_N}$  соответственно.

Для получения функций распределения более низкого порядка из функций распределения высокого порядка нам также потребуется ввести операцию взятия следа по “состояниям” соответствующих “эффективных” частиц. В данном подходе след по квазичастице  $\mathcal{A}$  (или  $\mathcal{B}, \mathcal{C}$ ) является суммированием по ее внутренним “состояниям”  $A_i$  (или  $B_j, C_\alpha$ ). Например, компонента  $B_j$  вектора  $\text{Tr}_{\mathcal{A}}\{n_{\mathcal{AB}}\}$  имеет вид:

$$[\text{Tr}_{\mathcal{A}}\{n_{\mathcal{AB}}\}]_{B_j} = \sum_{i=1}^{N_A} n_{A_i B_j}. \quad (1.2.9)$$

Введение операции взятия следа также позволяет определить правила нормировки для одночастичных векторов распределения, для которых выполняются условия:

$$\begin{aligned} \text{Tr}_{\mathcal{A}}\{n_{\mathcal{A}}(\mathbf{r}_{\mathcal{A}})\} &= \sum_{i=1}^{N_A} n_{A_i}(\mathbf{r}_{\mathcal{A}}) = f_{\mathcal{A}}(\mathbf{r}_{\mathcal{A}}), \\ \text{Tr}_{\mathcal{B}}\{n_{\mathcal{B}}(\mathbf{r}_{\mathcal{B}})\} &= \sum_{j=1}^{N_B} n_{B_j}(\mathbf{r}_{\mathcal{B}}) = f_{\mathcal{B}}(\mathbf{r}_{\mathcal{B}}), \\ \text{Tr}_{\mathcal{C}}\{n_{\mathcal{C}}(\mathbf{r}_{\mathcal{C}})\} &= \sum_{\alpha=1}^{N_C} n_{C_\alpha}(\mathbf{r}_{\mathcal{C}}) = f_{\mathcal{C}}(\mathbf{r}_{\mathcal{C}}), \end{aligned} \quad (1.2.10)$$

где  $f_{\mathcal{A}}, f_{\mathcal{B}}, f_{\mathcal{C}}$  – плотности вероятности найти соответствующие “частицы”  $\mathcal{A}, \mathcal{B}$  и  $\mathcal{C}$  расположенными в точках  $\mathbf{r}_{\mathcal{A}}, \mathbf{r}_{\mathcal{B}}$  и  $\mathbf{r}_{\mathcal{C}}$ . Данные функции нормированы на единицу в макроскопическом объеме  $V$ .

### 1.2.3 Реакционные операторы и операторы движения

Для описания движения реагентов и реакций между ними нам также потребуется ввести соответствующие операторы, действующие на вектора распределения “частиц”.

Мономолекулярные процессы. Эволюция векторов распределения, обусловленная процессами (1.2.2), описывается следующими уравнениями:

$$\partial_t n_A = \hat{Q}_A n_A, \quad \partial_t n_B = \hat{Q}_B n_B, \quad \partial_t n_C = \hat{Q}_C n_C. \quad (1.2.11)$$

Операторы  $\hat{Q}_A$ ,  $\hat{Q}_B$ ,  $\hat{Q}_C$  являются матрицами  $N_A \times N_A$ ,  $N_B \times N_B$ ,  $N_C \times N_C$ , соответственно, составленными из скоростей процессов (1.2.2). Они определены в базисах  $|A_i\rangle$ ,  $|B_j\rangle$ ,  $|C_\alpha\rangle$ . Элементы  $\hat{Q}_A$  имеют вид:

$$\langle A_p | \hat{Q}_A | A_i \rangle = k_{A_i \rightarrow A_p}, \quad (i \neq p); \quad \langle A_i | \hat{Q}_A | A_i \rangle = - \sum_{p \neq i} \langle A_p | \hat{Q}_A | A_i \rangle. \quad (1.2.12)$$

Здесь  $k_{A_i \rightarrow A_p}$  – скорости мономолекулярных процессов  $A_i \rightarrow A_p$ . Диагональные элементы  $\hat{Q}_A$  описывают уход из “состояний”  $\mathcal{A}$ , а недиагональные – приход в другие состояния. Элементы операторов  $\hat{Q}_B$  и  $\hat{Q}_C$  определяются аналогичным образом. Такая форма операторов позволяет учесть как переходы из возбужденного состояния в основное (излучательные либо безызлучательные), так и накачку светом, что приводит к образованию молекул в возбужденном состоянии. Вообще говоря, скорость накачки может зависеть от времени, однако здесь мы ограничимся только случаем постоянной мощности излучения.

Эволюцию векторов распределения более высокого порядка, обусловленную мономолекулярными процессами, следует описывать следующим образом. Эволюцию пары “частиц”  $\mathcal{AB}$  следует задавать в коллективном базисе (1.2.6). Тогда соответствующий оператор  $\hat{Q}_{\mathcal{AB}}$  является прямой суммой одночастичных операторов:  $\hat{Q}_{\mathcal{AB}} = \hat{Q}_A \oplus \hat{Q}_B$ , т.е. матрицей размерности  $N_A N_B \times N_A N_B$  со следующими элементами:

$$\langle A_i B_k | \hat{Q}_{\mathcal{AB}} | A_p B_r \rangle = \langle A_i | \hat{Q}_A | A_p \rangle \delta_{B_k B_r} + \langle B_k | \hat{Q}_B | B_r \rangle \delta_{A_i A_p}. \quad (1.2.13)$$

Здесь  $\delta_{IJ}$  – символ Кронекера. Оператор эволюции  $L$  “частиц”  $\mathcal{A}$ ,  $M$  “частиц”  $\mathcal{B}$  и  $N$  “частиц”  $\mathcal{C}$  задается в базисе (1.2.7). Он воздействует на вектор распределения (1.2.8) и является прямой суммой  $L + M + N$  операторов:

$$\hat{Q}_{\mathcal{A}_1, \dots, \mathcal{A}_L; \mathcal{B}_1, \dots, \mathcal{B}_M; \mathcal{C}_1, \dots, \mathcal{C}_N} = \hat{Q}_{\mathcal{A}_1} \oplus \dots \oplus \hat{Q}_{\mathcal{A}_L} \oplus \hat{Q}_{\mathcal{B}_1} \oplus \dots \oplus \hat{Q}_{\mathcal{B}_M} \oplus \hat{Q}_{\mathcal{C}_1} \oplus \dots \oplus \hat{Q}_{\mathcal{C}_N}. \quad (1.2.14)$$

Бимолекулярные процессы. Хорошо известно, что на динамику бимолекулярных процессов в жидкой фазе существенно влияет наличие химически инертного растворителя. Стандартным способом теоретического учета влияния растворителя является разделение проблемы на две части [1, 88]: теорию элементарного акта реакции и теорию реакций, обусловленных подвижностью реагентов. При этом тип движения (случайные блуждания) и скорости элементарного акта обусловлены свойствами среды. Мы будем считать скорости элементарного акта реакций заданными, они являются “входными данными” для развивающейся теории. В настоящее время известен ряд методов, позволяющих рассчитать скорости элементарного акта при заданных пространственных положениях реагентов, хорошим примером такой теории может являться теория переноса электрона [2, 3, 4, 5, 9, 10, 11, 89].

Описание бимолекулярных стадий реакции



обычно базируется на представлении, что продукты  $A_k$  и  $B_l$  образуются в тех же точках, где находились реагенты  $A_i$  и  $B_j$  соответственно. Такое предположение верно в случае переноса энергии, электрона, атома водорода или легкой группы атомов, но не при переносе тяжелого атома (или группы атомов). В общем случае совпадают положения центров масс пар реагентов  $[A_i \dots B_j]$  и  $[A_k \dots B_l]$ , но не отдельных молекул  $A_i$  и  $A_k$  или  $B_j$  и  $B_l$  [90]:  $\mathbf{r}'_{\mathcal{A}} = \mathbf{r}_{A_i} \neq \mathbf{r}_{A_k} = \mathbf{r}_{\mathcal{A}}$ ;  $\mathbf{r}'_{\mathcal{B}} = \mathbf{r}_{B_j} \neq \mathbf{r}_{B_l} = \mathbf{r}_{\mathcal{B}}$ . Таким образом, в результате элементарного акта реакции (1.2.15) “частица”  $\mathcal{A}$ , находившаяся в “состоянии”  $A_i$  в точке  $\mathbf{r}'_{\mathcal{A}}$ , изменяет свое “состояние” на  $A_k$  и координату – на  $\mathbf{r}_{\mathcal{A}}$ . Аналогичное верно и для  $\mathcal{B}$ . Здесь и далее эффекты изменения координат частиц в результате химической реакции будут называться “химическим смещением”.

Для учета эффектов “химического смещения” введем 4-центровые скорости [1, 91, 90]  $R_{A_i+B_j \rightarrow A_k+B_l}(\mathbf{r}_{\mathcal{A}}, \mathbf{r}_{\mathcal{B}} | \mathbf{r}'_{\mathcal{A}}, \mathbf{r}'_{\mathcal{B}})$  ( $i, j \neq k, l$ ) элементарных актов реакций (1.2.15). Здесь два последних аргумента обозначают координаты начальных реагентов, а два первых – координаты продуктов реакции. Введенные таким образом скорости обладают свойством сдвиговой симметрии:

$$R_{A_i+B_j \rightarrow A_k+B_l}(\mathbf{r}_{\mathcal{A}}, \mathbf{r}_{\mathcal{B}} | \mathbf{r}'_{\mathcal{A}}, \mathbf{r}'_{\mathcal{B}}) = R_{A_i+B_j \rightarrow A_k+B_l}(\mathbf{r}_{\mathcal{A}} + \mathbf{r}, \mathbf{r}_{\mathcal{B}} + \mathbf{r} | \mathbf{r}'_{\mathcal{A}} + \mathbf{r}, \mathbf{r}'_{\mathcal{B}} + \mathbf{r}). \quad (1.2.16)$$

Традиционные (2-центровые) скорости процессов (1.2.15) получаются из более общих

4-центровых интегрированием по “лишним” координатам:

$$w_{A_i+B_j \rightarrow A_k+B_l}(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B) = \int d\mathbf{r}'_A d\mathbf{r}'_B R_{A_i+B_j \rightarrow A_k+B_l}(\mathbf{r}'_A, \mathbf{r}'_B | \mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B). \quad (1.2.17)$$

Последняя величина, очевидно, зависит только от относительного положения начальных реагентов  $\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B$  в силу свойства (1.2.16). Далее, введем оператор Лиувилля  $\hat{R}_{AB}$  размерности  $N_A N_B \times N_A N_B$ , описывающий эволюцию, обусловленную бимолекулярными реакциями (1.2.1). Его недиагональные элементы отвечают за приход в состояние  $|A_k B_l\rangle$  из  $|A_i B_j\rangle$ . Они положительны и равны соответствующим 4-центровым скоростям реакции [90]:

$$\langle A_k B_l | \hat{R}_{AB} | A_i B_j \rangle = R_{A_i+B_j \rightarrow A_k+B_l}(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B | \mathbf{r}'_A, \mathbf{r}'_B), \quad (i, j \neq k, l). \quad (1.2.18)$$

Диагональные элементы  $\hat{R}_{AB}$  отрицательны и описывают уход из “состояний”  $|A_i B_j\rangle$  во все остальные возможные 2-частичные “состояния”. Они локальны в пространстве [90] и имеют вид:

$$\langle A_i B_j | \hat{R}_{AB} | A_i B_j \rangle = - \sum_{k, l \neq i, j} w_{A_i+B_j \rightarrow A_k+B_l}(\mathbf{r}'_A - \mathbf{r}'_B) \delta(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}'_A) \delta(\mathbf{r}_B - \mathbf{r}'_B). \quad (1.2.19)$$

Наконец, для описания эволюции вектора  $n_{AB}$ , обусловленной процессами (1.2.1), введем матричный интегральный оператор  $\hat{\mathbf{W}}_{AB}$  (здесь и далее все интегральные операторы будут обозначаться жирным шрифтом) с ядром  $\hat{R}_{AB}$ . Тогда уравнение для  $n_{AB}$  можно записать следующим образом:

$$\partial_t n_{AB}(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B, t) = \hat{\mathbf{W}}_{AB} n_{AB}(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B, t) = \int d\mathbf{r}'_A d\mathbf{r}'_B \hat{R}_{AB}(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B | \mathbf{r}'_A, \mathbf{r}'_B) n_{AB}(\mathbf{r}'_A, \mathbf{r}'_B, t). \quad (1.2.20)$$

Если химическое смещение в ходе реакций (1.2.1) пренебрежимо мало, выражения для операторов сильно упрощаются. Поскольку в этом случае  $\mathbf{r}_A = \mathbf{r}'_A$  и  $\mathbf{r}_B = \mathbf{r}'_B$  можно записать

$$R_{A_i+B_j \rightarrow A_k+B_l}(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B | \mathbf{r}'_A, \mathbf{r}'_B) = w_{A_i+B_j \rightarrow A_k+B_l}(\mathbf{r}'_A - \mathbf{r}'_B) \delta(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}'_A) \delta(\mathbf{r}_B - \mathbf{r}'_B), \quad (1.2.21)$$

а матрица  $R_{AB}$  принимает вид:

$$\hat{R}_{AB}(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B | \mathbf{r}'_A, \mathbf{r}'_B) = \hat{U}_{AB}(\mathbf{r}'_A - \mathbf{r}'_B) \delta(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}'_A) \delta(\mathbf{r}_B - \mathbf{r}'_B). \quad (1.2.22)$$

Новый оператор  $\hat{U}_{AB}$  является матрицей размерности  $N_A N_B \times N_A N_B$ , составленной из традиционных 2-центровых скоростей, заданных уравнением (1.2.17). Его

положительные диагональные элементы отвечают приходу в “состояние”  $|A_kB_l\rangle$  из “состояния”  $|A_iB_j\rangle$ :

$$\langle A_kB_l|\hat{U}_{\mathcal{AB}}|A_iB_j\rangle = w_{A_i+B_j \rightarrow A_k+B_l}(\mathbf{r}_{\mathcal{A}} - \mathbf{r}_{\mathcal{B}}), \quad (i, j \neq k, l), \quad (1.2.23)$$

а недиагональные элементы

$$\langle A_iB_j|\hat{U}_{\mathcal{AB}}|A_iB_j\rangle = - \sum_{k, l \neq i, j} \langle A_kB_l|\hat{U}_{\mathcal{AB}}|A_iB_j\rangle = - \sum_{k, l \neq i, j} w_{A_i+B_j \rightarrow A_k+B_l}(\mathbf{r}_{\mathcal{A}} - \mathbf{r}_{\mathcal{B}}) \quad (1.2.24)$$

описывают уход из  $|A_iB_j\rangle$  из-за всех возможных реакций  $A_i + B_j \rightarrow A_k + B_l$ . Уравнение (1.2.20) также существенно упрощается:

$$\partial_t n_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}_{\mathcal{A}}, \mathbf{r}_{\mathcal{B}}, t) = \hat{U}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}_{\mathcal{A}} - \mathbf{r}_{\mathcal{B}})n_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}_{\mathcal{A}}, \mathbf{r}_{\mathcal{B}}, t). \quad (1.2.25)$$

Реакции ассоциации-диссоциации. Для нефеноменологического описания кинетики реакций ассоциации-диссоциации необходимо ввести в первую очередь соответствующие операторы реакции. Для описания процессов ассоциации определим 3-центровые скорости элементарного акта  $R_{A_i+B_j \rightarrow C_\alpha}(\mathbf{r}_C | \mathbf{r}_{\mathcal{A}}, \mathbf{r}_{\mathcal{B}})$  аналогично тому, как это делалось ранее [18, 92] для одностадийной реакции. Аналогично 4-центровым скоростям  $R_{A_i+B_j \rightarrow C_\alpha}$  обладает свойством сдвиговой симметрии:

$$R_{A_i+B_j \rightarrow C_\alpha}(\mathbf{r}_C | \mathbf{r}_{\mathcal{A}}, \mathbf{r}_{\mathcal{B}}) = R_{A_i+B_j \rightarrow C_\alpha}(\mathbf{r}_C + \mathbf{r} | \mathbf{r}_{\mathcal{A}} + \mathbf{r}, \mathbf{r}_{\mathcal{B}} + \mathbf{r}). \quad (1.2.26)$$

Традиционные 2-центровые скорости ассоциации можно получить из 3-центровых интегрированием по координате продукта реакции  $\mathbf{r}_C$ :

$$w_{A_i+B_j \rightarrow C_\alpha}(\mathbf{r}_{\mathcal{A}} - \mathbf{r}_{\mathcal{B}}) = \int d\mathbf{r}_C R_{A_i+B_j \rightarrow C_\alpha}(\mathbf{r}_C | \mathbf{r}_{\mathcal{A}}, \mathbf{r}_{\mathcal{B}}). \quad (1.2.27)$$

Зависимость только от относительного положения реагентов  $\mathbf{r}_{\mathcal{A}} - \mathbf{r}_{\mathcal{B}}$  обусловлена свойством (1.2.26). Теперь введем оператор  $\hat{R}_{C; \mathcal{AB}}$ , составленный из 3-центровых скоростей:

$$\langle C_\alpha | \hat{R}_{C; \mathcal{AB}} | A_iB_j \rangle = R_{A_i+B_j \rightarrow C_\alpha}(\mathbf{r}_C | \mathbf{r}_{\mathcal{A}}, \mathbf{r}_{\mathcal{B}}). \quad (1.2.28)$$

$\hat{R}_{C; \mathcal{AB}}$  является, вообще говоря, неквадратной матрицей, имеющей  $N_C \times N_A N_B$  элементов.

Уход из коллективного “состояния”  $|A_iB_j\rangle$  при ассоциации во все возможные “состояния”  $\mathcal{C}$  мы будем описывать при помощи оператора Лиувилля  $\hat{V}_{\mathcal{AB}}$  (матрицы

$N_A N_B \times N_A N_B$ ), который диагонален и, таким образом, имеет  $N_A N_B$  ненулевых элементов вида:

$$\langle A_k B_l | \hat{V}_{AB} | A_i B_j \rangle = - \sum_{\alpha} w_{A_i + B_j \rightarrow C_{\alpha}} (\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B) \delta_{A_i A_k} \delta_{B_j B_l}. \quad (1.2.29)$$

Каждый из элементов  $\hat{V}_{AB}$  дает полную (т.е. усредненную по всем продуктам  $C_{\alpha}$ ) скорость ассоциации для соответствующего “состояния”  $|A_i B_j\rangle$ .

Скорости обратных процессов (диссоциации) можно описать аналогичным образом при помощи оператора  $\hat{R}_{AB;C}$ , составленного из 3-центровых скоростей диссоциации. Его элементы имеют вид:

$$\langle A_i B_j | \hat{R}_{AB;C} | C_{\alpha} \rangle = R_{C_{\alpha} \rightarrow A_i + B_j} (\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B | \mathbf{r}_C). \quad (1.2.30)$$

Таким образом,  $\hat{R}_{AB;C}$  – неквадратная матрица, содержащая  $N_A N_B \times N_C$  элементов.

Свойство сдвиговой симметрии верно также и для  $R_{C_{\alpha} \rightarrow A_i + B_j}$ :

$$R_{C_{\alpha} \rightarrow A_i + B_j} (\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B | \mathbf{r}_C) = R_{C_{\alpha} \rightarrow A_i + B_j} (\mathbf{r}_A + \mathbf{r}, \mathbf{r}_B + \mathbf{r} | \mathbf{r}_C + \mathbf{r}). \quad (1.2.31)$$

Константы скорости диссоциации могут быть получены из обобщенных 3-центровых скоростей (1.2.30) интегрированием по  $\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B$

$$w_{C_{\alpha} \rightarrow A_i + B_j} = \int d\mathbf{r}_A d\mathbf{r}_B R_{C_{\alpha} \rightarrow A_i + B_j} (\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B | \mathbf{r}_C) \quad (1.2.32)$$

и не зависят от координат частиц в силу (1.2.31). Аналогично определенному выше оператору  $\hat{V}_{AB}$  (1.2.29) мы определим оператор  $\hat{V}_C$ , который описывает исчезновение “состояний”  $C_{\alpha}$  за счет всех возможных реакций диссоциации. Он имеет  $N_C \times N_C$  элементов вида:

$$\langle C_{\alpha} | \hat{V}_C | C_{\beta} \rangle = - \sum_{i,j} w_{C_{\alpha} \rightarrow A_i + B_j} \delta_{C_{\alpha} C_{\beta}}. \quad (1.2.33)$$

Таким образом, элементы  $\hat{V}_C$  представляют из себя полные (т.е. усредненные по продуктам  $A_i$  и  $B_j$ ) скорости диссоциации “состояний”  $C_{\alpha}$  “частицы”  $C$ .

Определенные выше операторы реакционной способности далее следует включить в уравнения эволюции векторов распределения. Продемонстрируем это на примере уравнений для векторов  $n_{AB}$  и  $n_C$ , которые в присутствии реакций (1.2.3) имеют вид:

$$\partial_t n_C (\mathbf{r}_C, t) = \hat{V}_C n_C (\mathbf{r}_C, t) + \int d\mathbf{r}_A d\mathbf{r}_B \hat{R}_{C;AB} (\mathbf{r}_C | \mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B) n_{AB} (\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B, t), \quad (1.2.34)$$

$$\partial_t n_{AB} (\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B, t) = \hat{V}_{AB} (\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B) n_{AB} (\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B, t) + \int d\mathbf{r}_C \hat{R}_{AB;C} (\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B | \mathbf{r}_C) n_C (\mathbf{r}_C, t).$$

Свободное движение. Свободное стохастическое движение (случайные блуждания) “частиц”  $\mathcal{A}$ ,  $\mathcal{B}$  и  $\mathcal{C}$  – их движение в отсутствии химических реакций – будет считаться независимым. В этом случае оно может быть описано при помощи диагональных операторов движения  $\hat{\mathcal{L}}_{\mathcal{A}}$ ,  $\hat{\mathcal{L}}_{\mathcal{B}}$ ,  $\hat{\mathcal{L}}_{\mathcal{C}}$ . Их элементами, в свою очередь, являются функциональные операторы  $\hat{\mathcal{L}}_{A_i}$ ,  $\hat{\mathcal{L}}_{B_j}$  и  $\hat{\mathcal{L}}_{C_\alpha}$ , которые действуют на зависящие от координат функции:

$$\langle A_i | \hat{\mathcal{L}}_{\mathcal{A}} | A_k \rangle = \hat{\mathcal{L}}_{A_i} \delta_{A_i A_k}, \quad \langle B_j | \hat{\mathcal{L}}_{\mathcal{B}} | B_l \rangle = \hat{\mathcal{L}}_{B_j} \delta_{B_j B_l}, \quad \langle C_\alpha | \hat{\mathcal{L}}_{\mathcal{C}} | C_\beta \rangle = \hat{\mathcal{L}}_{C_\alpha} \delta_{C_\alpha C_\beta}. \quad (1.2.35)$$

Здесь принято во внимание, что, вообще говоря, движение “частиц” зависит от их внутренних “состояний” (иначе говоря, подвижности разных реагентов различны). Движение пары  $\mathcal{AB}$  задается оператором  $\hat{\mathcal{L}}_{\mathcal{AB}}$ , равным прямой сумме одночастичных операторов  $\hat{\mathcal{L}}_{\mathcal{A}} \oplus \hat{\mathcal{L}}_{\mathcal{B}}$ . Элементы  $\hat{\mathcal{L}}_{\mathcal{AB}}$  в коллективном базисе (1.2.6) принимают вид:

$$\langle A_k B_l | \hat{\mathcal{L}}_{\mathcal{AB}} | A_i B_j \rangle = (\hat{\mathcal{L}}_{A_i} + \hat{\mathcal{L}}_{B_j}) \delta_{A_i A_k} \delta_{B_j B_l}. \quad (1.2.36)$$

Аналогично, оператор свободного движения  $L$  “частиц”  $\mathcal{A}$ ,  $M$  “частиц”  $\mathcal{B}$  и  $N$  “частиц”  $\mathcal{C}$  определяется в базисе (1.2.7) и равен прямой сумме  $L + M + N$  индивидуальных операторов :

$$\hat{\mathcal{L}}_{\mathcal{A}_1, \dots, \mathcal{A}_L; \mathcal{B}_1, \dots, \mathcal{B}_M; \mathcal{C}_1, \dots, \mathcal{C}_N} = \hat{\mathcal{L}}_{\mathcal{A}_1} \oplus \dots \oplus \hat{\mathcal{L}}_{\mathcal{A}_L} \oplus \hat{\mathcal{L}}_{\mathcal{B}_1} \oplus \dots \oplus \hat{\mathcal{L}}_{\mathcal{B}_M} \oplus \hat{\mathcal{L}}_{\mathcal{C}_1} \oplus \dots \oplus \hat{\mathcal{L}}_{\mathcal{C}_N}. \quad (1.2.37)$$

Силовое взаимодействие частиц (например, кулоновское взаимодействие или отталкивание частиц при их максимальном сближении) также можно включить в оператор относительного движения после вывода кинетических уравнений. Более подробно этот вопрос исследован в работе [93]

#### 1.2.4 Учет наличия квантовых состояний реагентов

В ряде случаев исключительно важно принимать во внимание наличие квантовых состояний реагентов. Это особенно актуально для теоретического описания процессов спиновой химии, т.е. для реакций, протекание которых зависит от состояний электронных и ядерных спинов реагентов. Такая ситуация имеет место, например, при рекомбинации двух радикалов  $R_1^\bullet$  и  $R_2^\bullet$ , которая, как правило, эффективно проходит лишь из синглетного спинового состояния радикальной пары (РП), в то время как триплетное состояние нереакционноспособно. В такой ситуации интеркомбинационная конверсия (ИКК) – переходы из триплетного в синглетное состояние РП –

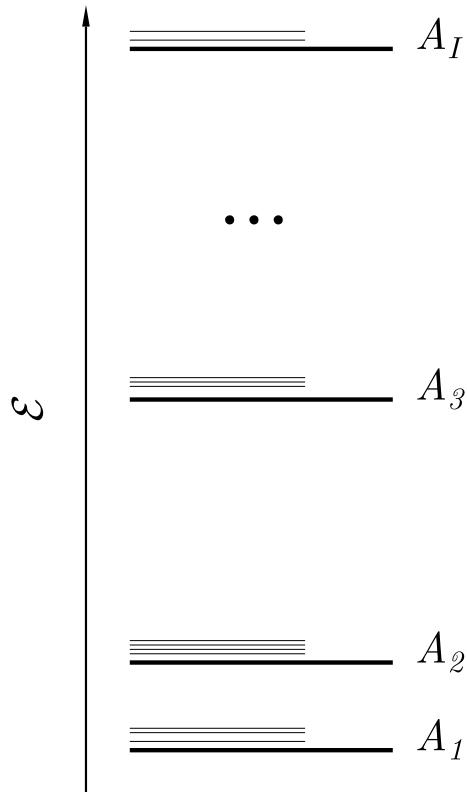


Рис. 1.1: Схема уровней энергии “частицы”  $\mathcal{A}$ . Жирные горизонтальные линии соответствуют уровням энергии реагентов  $A_i$  (“состояниям”  $\mathcal{A}$ ), а тонкие – квазирезонансным состояниям  $A_i$ .

может лимитировать скорость реакции  $R_1^\bullet + R_2^\bullet \rightarrow \text{Продукты}$ . Скоростью ИКК можно управлять при помощи постоянных или переменных внешних магнитных полей, что приводит к разнообразным магнитным эффектам в химических реакциях [30, 94]. Спин-зависимыми могут быть не только бимолекулярные процессы (1.2.1), но и реакции ассоциации-диссоциации (1.2.3). Это происходит, например, при обратимом образовании эксиплексов [94, 95, 96]. Синглетные эксиплексы могут образовываться при обратимом связывании ион-радикалов  $D^{+\bullet}$  и  $A^{-\bullet}$ , селективно проходящем из их коллективного синглетного спинового состояния, что приводит к влиянию внешнего магнитного поля на квантовый выход  ${}^1[D^+A^-]$ . Таким образом, учет квантовых состояний реагентов актуален для целого ряда задач. Здесь мы продемонстрируем, что развивающийся формализм “эффективных” частиц допускает такое обобщение теории многостадийных реакций.

Для обобщения формализма будем считать, что реагенты  $A_i, B_j, C_\alpha$  имеют внут-

ренние квантовые квазирезонансные состояния  $\alpha_{A_i}, \gamma_{B_j}, \mu_{C_k}$ . Квазирезонансность в данном случае означает, что разница энергий между двумя состояниями каждого реагента, например,  $\alpha_{A_i}$  и  $\beta_{A_i}$ , гораздо меньше  $k_B T$  (где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура). Квантовая природа состояний  $\alpha_{A_i}$  и  $\beta_{A_i}$  может проявляться в наличии когерентностей между данными состояниями. Как уже говорилось выше, фактически введение “состояний”  $A_i, B_j, C_\alpha$  некоторых “эффективных” частиц является формальным приемом, направленным на упрощения вывода и записи кинетических уравнений. При наличии квантовых состояний “эффективная” частица  $\mathcal{A}$  определяется следующим образом:

$$\mathcal{A} = \begin{pmatrix} A_1, \alpha_{A_1} \\ A_1, \beta_{A_1} \\ \dots \\ A_2, \alpha_{A_2} \\ A_2, \beta_{A_2} \\ \dots \\ A_I, \alpha_{A_I} \\ A_I, \beta_{A_I} \\ \dots \end{pmatrix}. \quad (1.2.38)$$

Энергетическая схема “состояний”  $\mathcal{A}$  (or  $\mathcal{B}, \mathcal{C}$ ) приведена на Рис.1.1. Она представляет из себя “лесенку” квази-“состояний”  $A_i$  с энергиями  $\mathcal{E}_{A_i}$ . Разница энергий между ними  $\mathcal{E}_{A_i} - \mathcal{E}_{A_p}$  при этом больше или порядка  $k_B T$ . Каждое “состоиние”  $A_i$  имеет также набор квазирезонансных квантовых состояний  $\alpha_{A_i}$ . Для учета квантовых состояний в первую очередь заменим векторы распределения  $(n_{\mathcal{A}}, n_{\mathcal{B}}, n_{\mathcal{C}})$  аналогами “матриц плотности”  $\mathcal{A}, \mathcal{B}, \mathcal{C}$  следующим образом. Сначала определим матрицы плотности  $\hat{\sigma}_{A_i}$  реагентов  $A_i$  (аналогично это делается для  $B_j, C_\alpha$ ) в пространстве Лиувилля, где они являются векторами-столбцами:

$$\hat{\sigma}_{A_i} = \begin{pmatrix} \sigma_{A_i, \alpha_{A_i} \alpha_{A_i}} \\ \sigma_{A_i, \alpha_{A_i} \beta_{A_i}} \\ \sigma_{A_i, \beta_{A_i} \alpha_{A_i}} \\ \sigma_{A_i, \beta_{A_i} \beta_{A_i}} \\ \sigma_{A_i, \alpha_{A_i} \gamma_{A_i}} \\ \dots \end{pmatrix}. \quad (1.2.39)$$

Далее, поочередно разместим элементы матриц плотности  $\hat{\sigma}_{A_i}$  всех реагентов  $A_i$  (аналогично для  $B_j, C_k$ ) в общий вектор-столбец. Данная конструкция  $\hat{\sigma}_{\mathcal{A}}$ , которую мы далее будем называть “матрицей плотности”  $\mathcal{A}$ , имеет вид:

$$\hat{\sigma}_{\mathcal{A}} = \begin{pmatrix} \sigma_{A_1, \alpha_{A_1} \alpha_{A_1}} \\ \sigma_{A_1, \alpha_{A_1} \beta_{A_1}} \\ \dots \\ \sigma_{A_2, \alpha_{A_2} \alpha_{A_2}} \\ \sigma_{A_2, \alpha_{A_2} \beta_{A_2}} \\ \dots \\ \sigma_{A_I, \alpha_{A_I} \alpha_{A_I}} \\ \sigma_{A_I, \alpha_{A_I} \beta_{A_I}} \\ \dots \end{pmatrix}. \quad (1.2.40)$$

Конструкцию  $\hat{\sigma}_{\mathcal{A}}$  можно рассматривать как матрицу плотности, определенную в базисе состояний

$$|A_i, \alpha_{A_i} \beta_{A_i}\rangle, \quad (1.2.41)$$

заданную в пространстве Лиувилля, в которой, однако, все когерентности (фазовые элементы) между состояниями разных молекул  $A_i$  и  $A_p$  ( $i \neq p$ ) положены равными нулю и отброшены. “Матрицы плотности”  $\mathcal{B}$  и  $\mathcal{C}$  конструируются таким же образом и вводятся в базисах:

$$|B_j, \gamma_{B_j} \epsilon_{B_j}\rangle, \quad |C_k, \mu_{C_k} \nu_{C_k}\rangle. \quad (1.2.42)$$

При выводе уравнений нам будет удобнее нормировать “матрицы плотности” индивидуальных реагентов не на единицу, а на плотность распределения соответствующей молекулы:

$$\text{Tr}\{\hat{\sigma}_{A_i}\} = \sum_{\alpha_{A_i}} \sigma_{A_i, \alpha_{A_i} \alpha_{A_i}} = n_{A_i}. \quad (1.2.43)$$

В результате, след  $\hat{\sigma}_{\mathcal{A}}$  равен полной плотности распределения “частицы”  $\mathcal{A}$ :

$$\text{Tr}_{\mathcal{A}} \hat{\sigma}_{\mathcal{A}} = \sum_i \sum_{\alpha_{A_i}} \sigma_{A_i, \alpha_{A_i} \alpha_{A_i}} = \sum_i n_{A_i} = n_{\mathcal{A}}. \quad (1.2.44)$$

Коллективный базис пары “частиц”  $\mathcal{A}$  и  $\mathcal{B}$ , который потребуется для описания реакций (1.2.1) и (1.2.3), как и ранее, вводится как прямое произведение одночастичных базисов:

$$|A_i, \alpha_{A_i}\beta_{A_i}; B_j, \gamma_{B_j}\epsilon_{B_j}\rangle = |A_i, \alpha_{A_i}\beta_{A_i}\rangle |B_j, \gamma_{B_j}\epsilon_{B_j}\rangle. \quad (1.2.45)$$

Тогда прямое произведение “матриц плотности”  $\hat{\sigma}_{\mathcal{A}} \otimes \hat{\sigma}_{\mathcal{B}}$  в этом базисе имеет следующие элементы:

$$\{\hat{\sigma}_{\mathcal{A}} \otimes \hat{\sigma}_{\mathcal{B}}\}_{A_i, \alpha_{A_i}\beta_{A_i}; B_j, \gamma_{B_j}\epsilon_{B_j}} = \{\hat{\sigma}_{\mathcal{A}}\}_{A_i, \alpha_{A_i}\beta_{A_i}} \{\hat{\sigma}_{\mathcal{B}}\}_{B_j, \gamma_{B_j}\epsilon_{B_j}}. \quad (1.2.46)$$

След по “состояниям”  $\mathcal{A}$  для вектора  $\hat{f}$ , заданного в базисе (1.2.46), дает вектор, определенный в одночастичном базисе  $|B_j, \gamma_{B_j}\epsilon_{B_j}\rangle$ , с элементами:

$$[\text{Tr}_{\mathcal{A}}\{\hat{f}\}]_{B_j, \gamma_{B_j}\epsilon_{B_j}} = \sum_i \sum_{\alpha_{A_i}} f_{A_i, \alpha_{A_i}\alpha_{A_i}; B_j, \gamma_{B_j}\epsilon_{B_j}}. \quad (1.2.47)$$

Аналогичным образом определяется операция взятия следа и по двум другим “частицам”  $\mathcal{B}$  и  $\mathcal{C}$ .

Мономолекулярная эволюция  $\mathcal{A}$  (переходы между состояниями “частицы”) за счет реакций  $A_i \rightleftharpoons A_p$  (1.2.2) и смешивания квантовых состояний  $\alpha_{A_i} \rightleftharpoons \beta_{A_i}$  (динамического или стохастического) вместо оператора  $\hat{Q}_{\mathcal{A}}$  будет задаваться супероператором (обозначается двойной шляпкой)  $\hat{\hat{Q}}_{\mathcal{A}}$ . Супер-оператор  $\hat{\hat{Q}}_{\mathcal{A}}$  является суммой трех вкладов:

$$\hat{\hat{Q}}_{\mathcal{A}} = \hat{R}_{\mathcal{A}} + i\hat{\Omega}_{\mathcal{A}} + \hat{\Gamma}_{\mathcal{A}}, \quad (1.2.48)$$

описывающих соответственно реакции  $A_i \rightleftharpoons A_p$ , динамическое и стохастическое смешивание квантовых состояний. Общий вид и правила отбора для данных операторов были получены А. Б. Докторовым и приведены в приложении к работе [71]. Мономолекулярная эволюция  $\mathcal{B}, \mathcal{C}$  описывается аналогичным образом при помощи супер-операторов  $\hat{\hat{Q}}_{\mathcal{B}}, \hat{\hat{Q}}_{\mathcal{C}}$ .

Эволюция пары  $[\mathcal{A} \dots \mathcal{B}]$ , вызванная бимолекулярными процессами и ассоциацией, описывается оператором  $\hat{\hat{\mathbf{W}}}_{\mathcal{AB}} + \hat{\hat{V}}_{\mathcal{AB}}$  с элементами

$$\langle A_p, \alpha_{A_p}\beta_{A_p}; B_q, \gamma_{B_q}\epsilon_{B_q} | \hat{\hat{\mathbf{W}}}_{\mathcal{AB}} + \hat{\hat{V}}_{\mathcal{AB}} | A_i, \alpha_{A_i}\beta_{A_i}; B_j, \gamma_{B_j}\epsilon_{B_j} \rangle, \quad (1.2.49)$$

а вызванный диссоциацией распад  $\mathcal{C}$  – оператором  $\hat{\hat{V}}_{\mathcal{C}}$  с элементами

$$\langle C_r, \mu_{C_r}\nu_{C_r} | \hat{\hat{V}}_{\mathcal{C}} | C_k, \mu_{C_k}\nu_{C_k} \rangle. \quad (1.2.50)$$

Оператор  $\hat{\tilde{W}}_{AB}$  содержит два вклада

$$\hat{\tilde{W}}_{AB} = \hat{\tilde{R}}_{AB} + \hat{\tilde{\Lambda}}_{AB}. \quad (1.2.51)$$

Супер-операторы  $\hat{\tilde{R}}_{AB}$  и  $\hat{\tilde{\Lambda}}_{AB}$  отвечают соответственно непосредственно химическим реакциям (1.2.1) и взаимодействию квантовых состояний  $A$  и  $B$ , вызванному их встречами в растворе. Примером последнего являются процессы спинового обмена между парамагнитными частицами [97].

Переходы из конфигурации  $AB$  в конфигурацию  $C$  и обратно описываются операторами  $\hat{R}_{C;AB}$  и  $\hat{R}_{AB;C}$  соответственно, которые имеют вид:

$$\langle C_k, \mu_{C_k} \nu_{C_k} | \hat{R}_{C;AB} | A_i, \alpha_{A_i} \beta_{A_i}; B_j, \gamma_{B_j} \epsilon_{B_j} \rangle, \quad \langle A_i, \alpha_{A_i} \beta_{A_i}; B_j, \gamma_{B_j} \epsilon_{B_j} | \hat{R}_{AB;C} | C_k, \mu_{C_k} \nu_{C_k} \rangle. \quad (1.2.52)$$

Вообще говоря, матрицы данных операторов не являются квадратными, поскольку  $\hat{R}_{C;AB}$  превращает вектор, заданный в коллективном базисе (1.2.45), в вектор, заданный в базисе  $|C_k, \mu_{C_k} \nu_{C_k}\rangle$ . Действие оператора  $\hat{R}_{AB;C}$  противоположно.

Аналогичным образом переопределются и операторы свободного движения “частиц”, становясь супер-операторами. При этом считается, что движение молекул  $A_i$ ,  $B_j$  и  $C_\alpha$  не зависит от их квазирезонансных состояний.

Фактически, учет квантовых состояний приводит лишь к переопределению введенных выше величин: вектора распределения заменяются на “матрицы плотности”, а операторы движения и реакционной способности – на обобщенные супер-операторы. Явный вид последних был получен А. Б. Докторовым и приведен в приложении к работе [71].

## 1.3 Многочастичные методы описания многостадийных реакций

### 1.3.1 Матричное пространство Фока

Наиболее общий теоретический метод вывода кинетических уравнений для многочастичных реакционных систем основан на рассмотрении функций распределения

так называемого пространства Фока [17, 98, 99]. Набор связанных уравнений Лиувилля для этих функций распределения дает возможность получить в дальнейшем бесконечный набор уравнений (иерархию) для частичных функций распределения (ЧФР) и корреляционных форм (КФ). В сущности, такие иерархии аналогичны цепочкам ББГКИ, хорошо известным в неравновесной статистической механике [98]. Для вывода кинетических уравнений необходимо замыкание иерархий, различные способы замыкания приводят к уравнениям ИТВ [17], МТВ [17], теории Янга, Ли и Шина [100, 101, 102], теории многочастичного ядра [40, 103, 104] и др.

К сожалению, применительно к многостадийным реакциям такой подход приводит к чрезвычайно громоздким иерархиям. Однако метод “эффективных” частиц, как будет показано ниже, позволяет записывать уравнения в матричной форме, что приводит к радикальным упрощениям при выводе и замыкании иерархий.

Рассмотрим систему, содержащую  $L$  тождественных “эффективных” частиц  $\mathcal{A}$ ,  $M$  тождественных “эффективных” частиц  $\mathcal{B}$  и  $N$  тождественных “эффективных” частиц  $\mathcal{C}$  в макроскопическом объеме  $V$  в момент времени  $t$ . В системе протекают мономолекулярные (1.2.2) и бимолекулярные (1.2.1) процессы, равно как и обратимые реакции ассоциации-диссоциации (1.2.3). Для вывода кинетических уравнений, пользуясь идеями неравновесной статистической механики [17, 98, 99] и обобщая их на случай многостадийных реакций, введем набор матриц плотности (МП) в матричном пространстве Фока:

$$\hat{\rho}^{(L,M,N)}(\mathbf{r}_{\mathcal{A}_1}, \dots, \mathbf{r}_{\mathcal{A}_L}; \mathbf{r}_{\mathcal{B}_1}, \dots, \mathbf{r}_{\mathcal{B}_M}; \mathbf{r}_{\mathcal{C}_1}, \dots, \mathbf{r}_{\mathcal{C}_N}, t). \quad (1.3.1)$$

$\{L, M, N\}$ -частичная МП описывает распределение  $L$  “частиц”  $\mathcal{A}$ ,  $M$  “частиц”  $\mathcal{B}$  и  $N$  “частиц”  $\mathcal{C}$  в пространстве, а также по их внутренним “состояниям”  $A_i$ ,  $B_j$  и  $C_\alpha$  в макроскопическом объеме  $V$  в момент времени  $t$ . МП дают полное описание всех  $\{L, M, N\}$ -частичных конфигураций в пространстве Фока. Прежде чем перейти к получению иерархий, для упрощения введем следующие обозначения для координат частиц:

$$\mathbf{r}_{\mathcal{A}_i} = \mathbf{A}_i, \quad \{\mathbf{A}_1, \dots, \mathbf{A}_i\} = \mathbf{A}^i, \quad \{\mathbf{A}_1, \dots, \mathbf{A}_{j-1}, \mathbf{A}_{j+1}, \dots, \mathbf{A}_i\} = \mathbf{A}^i / \mathbf{A}_j. \quad (1.3.2)$$

Аналогичные обозначения будут использоваться и для координат  $\mathcal{B}$  и  $\mathcal{C}$ . МП  $\rho^{(L,M,N)}$  удовлетворяет следующему уравнению Лиувилля:

$$(\partial_t - \hat{\mathcal{L}}_{L,M,N})\hat{\rho}^{(L,M,N)}(\mathbf{A}^L, \mathbf{B}^M, \mathbf{C}^N, t) = \hat{f}_{L,M,N}^{(um)} + \hat{f}_{L,M,N}^{(bm)} + \hat{f}_{L,M,N}^{(es)} + \hat{f}_{L,M,N}^{(in)}. \quad (1.3.3)$$

Здесь

$$\hat{\mathcal{L}}_{L,M,N} = \sum_{l=1}^L \hat{\mathcal{L}}_{\mathcal{A}_l} + \sum_{m=1}^M \hat{\mathcal{L}}_{\mathcal{B}_m} + \sum_{n=1}^N \hat{\mathcal{L}}_{\mathcal{C}_n} - \quad (1.3.4)$$

$L+M+N$ -частичный оператор свободного движения. Эволюция МП, обусловленная процессами (1.2.1) и (1.2.2), описывается  $\hat{f}_{L,M,N}^{(um)}$  и  $\hat{f}_{L,M,N}^{(bm)}$  соответственно. Они имеют вид:

$$\begin{aligned} \hat{f}_{L,M,N}^{(mm)} &= \left( \sum_{l=1}^L \hat{\hat{Q}}_{\mathcal{A}_l} + \sum_{m=1}^M \hat{\hat{Q}}_{\mathcal{B}_m} + \sum_{n=1}^N \hat{\hat{Q}}_{\mathcal{C}_n} \right) \hat{\rho}^{(L,M,N)}(\mathbf{A}^L, \mathbf{B}^M, \mathbf{C}^N, t), \\ \hat{f}_{L,M,N}^{(bm)} &= \sum_{l,m=1}^{L,M} \hat{\hat{\mathbf{W}}}_{\mathcal{A}_l \mathcal{B}_m} \hat{\rho}^{(L,M,N)}(\mathbf{A}^L, \mathbf{B}^M, \mathbf{C}^N, t) = \sum_{l,m=1}^{L,M} \hat{\hat{\mathbf{W}}}_{l,m} \hat{\rho}^{(L,M,N)}(\mathbf{A}^L, \mathbf{B}^M, \mathbf{C}^N, t). \end{aligned} \quad (1.3.5)$$

Здесь введено упрощение обозначений:  $\hat{\hat{\mathbf{W}}}_{i,j} \equiv \hat{\hat{\mathbf{W}}}_{\mathcal{A}_i \mathcal{B}_j}$ . Как мономолекулярные (1.2.2), так и бимолекулярные (1.2.1) процессы сохраняют число частиц  $L, M, N$ , поэтому  $\hat{f}_{L,M,N}^{(mm)}$  и  $\hat{f}_{L,M,N}^{(bm)}$  выражаются только через МП  $\hat{\rho}^{(L,M,N)}$ . Реакции (1.2.3) вызывают переходы из  $\{L, M, N\}$ -частичной конфигурации в  $\{L-1, M-1, N+1\}$ - и  $\{L+1, M+1, N-1\}$ -частичные и обратно. Данные переходы описываются членами ухода и прихода  $\hat{f}_{L,M,N}^{(es)}$   $\hat{f}_{L,M,N}^{(in)}$  соответственно в уравнении (1.3.3), которые имеют вид:

$$\begin{aligned} \hat{f}_{L,M,N}^{(es)} &= \sum_{l,m=1}^{L,M} \hat{\hat{V}}_{l,m} \hat{\rho}^{(L,M,N)}(\mathbf{A}^L, \mathbf{B}^M, \mathbf{C}^N, t) + \sum_{n=1}^N \hat{\hat{V}}_n \hat{\rho}^{(L,M,N)}(\mathbf{A}^L, \mathbf{B}^M, \mathbf{C}^N, t), \\ \hat{f}_{L,M,N}^{(in)} &= \sum_{l,m=1}^{L,M} \int d\mathbf{C}_{N+1} \hat{\hat{R}}_{l,m;N+1} \hat{\rho}^{(L-1,M-1,N+1)}(\mathbf{A}^L/\mathbf{A}_l, \mathbf{B}^M/\mathbf{B}_m, \mathbf{C}^{N+1}, t) \\ &\quad + \sum_{n=1}^N \int d\mathbf{A}_{L+1} d\mathbf{B}_{M+1} \hat{\hat{R}}_{n;L+1,M+1} \hat{\rho}^{(L+1,M+1,N-1)}(\mathbf{A}^{L+1}, \mathbf{B}^{M+1}, \mathbf{C}^N/\mathbf{C}_n, t). \end{aligned} \quad (1.3.6)$$

Здесь мы упростили обозначения для 3-центровых реакционных операторов:

$$\hat{\hat{R}}_{k;i,j} \equiv \hat{\hat{R}}_{\mathcal{C}_k; \mathcal{A}_i \mathcal{B}_j}(\mathbf{C}_k | \mathbf{A}_i, \mathbf{B}_j), \quad \hat{\hat{R}}_{i;j;k} \equiv \hat{\hat{R}}_{\mathcal{A}_i \mathcal{B}_j; \mathcal{C}_k}(\mathbf{A}_i, \mathbf{B}_j | \mathbf{C}_k) \quad (1.3.7)$$

и для операторов

$$\hat{\hat{V}}_{i,j} \equiv \hat{\hat{V}}_{\mathcal{A}_i \mathcal{B}_j}(\mathbf{A}_i - \mathbf{B}_j), \quad \hat{\hat{V}}_k \equiv \hat{\hat{V}}_{\mathcal{C}_k}. \quad (1.3.8)$$

Начальные условия для  $\hat{\rho}^{(L,M,N)}$  заданы набором МП  $\hat{\rho}^{(L,M,N)}$ :

$$\hat{\rho}^{(L,M,N)}(\mathbf{A}^L, \mathbf{B}^M, \mathbf{C}^N, t=0) = \hat{\varrho}^{(L,M,N)}(\mathbf{A}^L, \mathbf{B}^M, \mathbf{C}^N). \quad (1.3.9)$$

Несмотря на то, что  $L, M, N \neq const$  и уравнения Лиувилля (1.3.3) достаточно громоздки, они по-прежнему существенно проще уравнений для многочастичных функций распределения в классическом скалярном пространстве Фока.

### 1.3.2 Частичные матрицы плотности

Для получения иерархий введем величины  $\hat{\rho}_{p,q,r}^{(L,M,N)}$  которые следующим образом выражаются через исходную МП:

$$\begin{aligned}\hat{\rho}_{p,q,r}^{(L,M,N)}(\mathbf{A}^p, \mathbf{B}^q, \mathbf{C}^r, t) &= \text{Tr}_{\mathcal{A}_{p+1}, \dots, \mathcal{A}_L; \mathcal{B}_{q+1}, \dots, \mathcal{B}_M; \mathcal{C}_{r+1}, \dots, \mathcal{C}_N} \int \frac{d\mathbf{A}_{p+1} \dots d\mathbf{A}_L}{(L-p)!} \\ &\times \frac{d\mathbf{B}_{q+1} \dots d\mathbf{B}_M}{(M-q)!} \cdot \frac{d\mathbf{C}_{r+1} \dots d\mathbf{C}_N}{(N-r)!} \hat{\rho}^{(L,M,N)}(\mathbf{A}^L, \mathbf{B}^M, \mathbf{C}^N, t).\end{aligned}\quad (1.3.10)$$

Данные величины получены из МП более высокого порядка интегрированием и взятием следа (т.е. усреднением) по “лишним” частицам. Величина  $\hat{\rho}_{p,q,r}^{(L,M,N)}$  дает слишком детальную информацию о реакционной системе, поскольку она зависит от начальной конфигурации  $\{L, M, N\}$ . В результате этого описание системы в терминах  $\hat{\rho}_{p,q,r}^{(L,M,N)}$ , заданных в (1.3.10), является чрезмерно сложным. Чтобы избавиться от этой излишней детализации, мы произведем усреднение по начальной  $\{L, M, N\}$ -частичной конфигурации и введем новые величины  $\langle \hat{\rho}_{p,q,r} \rangle$  следующим образом:

$$\langle \hat{\rho}_{p,q,r} \rangle(\mathbf{A}^p, \mathbf{B}^q, \mathbf{C}^r, t) = \sum_{L,M,N=0}^{\infty} \hat{\rho}_{p,q,r}^{(L,M,N)}(\mathbf{A}^p, \mathbf{B}^q, \mathbf{C}^r, t). \quad (1.3.11)$$

Далее, произведем переход к термодинамическому пределу [17, 98] общепринятым в неравновесной статистической механике способом [98]. Это позволит нам избавиться от краевых эффектов (т.к. пространство становится бесконечным) и ввести величины, которые мы будем называть частичными матрицами плотности (ЧМП). ЧМП  $\hat{\rho}_{p,q,r}$  являются, таким образом, величинами  $\langle \hat{\rho}_{p,q,r} \rangle$  в термодинамическом пределе и матричными аналогами широко используемых в неравновесной статистической механике частичных функций распределения [17, 98]. При этом ЧМП низшего порядка  $\hat{\rho}_{1,0,0}, \hat{\rho}_{0,1,0}, \hat{\rho}_{0,0,1}$  в качестве элементов содержат концентрации  $A_i, B_j, C_\alpha$  в определенных квантовых состояниях и когерентности между этими состояниями, т.е. ЧМП низшего порядка являются искомыми величинами, а их элементы описывают кинетику протекания многостадийной реакции. Например,  $\hat{\rho}_{1,0,0}$  – аналог матрицы плотности “частицы”  $\mathcal{A}$  – содержит следующие элементы:

$$\{\hat{\rho}_{1,0,0}(\mathbf{A})\}_{A_i, \alpha_{A_i} \beta_{A_i}} = [A_i](\mathbf{A}) \hat{\rho}_{\alpha_{A_i} \beta_{A_i}}^{A_i}, \quad (1.3.12)$$

где  $[A_i](\mathbf{A})$  – локальная концентрация реагента  $A_i$ , а  $\hat{\rho}_{\alpha_{A_i} \beta_{A_i}}^{A_i}$  – его матрица плотности в обычном понимании со следом, нормированным на единицу. Две другие одиночественные ЧМП конструируются аналогичным образом. Средние концентрации можно получить из локальных следующим образом:

$$[A_i] = \lim_{v \rightarrow \infty} \int_v \frac{d\mathbf{A}}{v} [A_i](\mathbf{A}), \quad [B_j] = \lim_{v \rightarrow \infty} \int_v \frac{d\mathbf{B}}{v} [B_j](\mathbf{B}), \quad [C_\alpha] = \lim_{v \rightarrow \infty} \int_v \frac{d\mathbf{C}}{v} [C_\alpha](\mathbf{C}). \quad (1.3.13)$$

Бесконечный набор связанных уравнений (иерархия) для ЧМП может быть получен из начальных уравнений матричного пространства Фока (1.3.3) определения ЧМП. Для  $\hat{\rho}_{p,q,r}$  получается следующее уравнение:

$$(\partial_t - \hat{\mathcal{L}}_{p,q,r})\hat{\rho}_{p,q,r}(\mathbf{A}^p, \mathbf{B}^q, \mathbf{C}^r, t) = \hat{\varphi}_{p,q,r}^{(um)} + \hat{\varphi}_{p,q,r}^{(bm)} + \hat{\varphi}'_{p,q,r} + \hat{\varphi}''_{p,q,r}. \quad (1.3.14)$$

Члены  $\hat{\varphi}_{p,q,r}^{(um)}$  и  $\hat{\varphi}_{p,q,r}^{(bm)}$  обусловлены соответственно мономолекулярными (1.2.2) и бимолекулярными реакциями (1.2.1) и имеют вид:

$$\begin{aligned} \hat{\varphi}_{p,q,r}^{(mm)} &= \left( \sum_{l=1}^p \hat{Q}_{\mathcal{A}_l} + \sum_{m=1}^q \hat{Q}_{\mathcal{B}_m} + \sum_{n=1}^r \hat{Q}_{\mathcal{C}_n} \right) \hat{\rho}_{p,q,r}(\mathbf{A}^p, \mathbf{B}^q, \mathbf{C}^r, t), \\ \hat{\varphi}_{p,q,r}^{(bm)} &= \sum_{l,m=1}^{p,q} \hat{\mathbf{W}}_{l,m} \hat{\rho}_{p,q,r}(\mathbf{A}^p, \mathbf{B}^q, \mathbf{C}^r, t) + \sum_{l=1}^p \text{Tr}_{\mathcal{B}_{q+1}} \int d\mathbf{B}_{q+1} \hat{\mathbf{W}}_{l,q+1} \hat{\rho}_{p,q+1,r}(\mathbf{A}^p, \mathbf{B}^{q+1}, \mathbf{C}^r, t) \\ &\quad + \sum_{m=1}^q \text{Tr}_{\mathcal{A}_{p+1}} \int d\mathbf{A}_{p+1} \hat{\mathbf{W}}_{p+1,m} \hat{\rho}_{p+1,q,r}(\mathbf{A}^{p+1}, \mathbf{B}^q, \mathbf{C}^r, t). \end{aligned} \quad (1.3.15)$$

Реакции (1.2.3) дают вклад в члены  $\hat{\varphi}'_{p,q,r}, \hat{\varphi}''_{p,q,r}$ , которые принимают вид:

$$\begin{aligned} \hat{\varphi}'_{p,q,r} &= \sum_{l,m=1}^{p,q} \hat{V}_{l,m} \hat{\rho}_{p,q,r}(\mathbf{A}^p, \mathbf{B}^q, \mathbf{C}^r, t) + \sum_{l=1}^p \text{Tr}_{\mathcal{B}_{q+1}} \int d\mathbf{B}_{q+1} \hat{V}_{l,q+1} \hat{\rho}_{p,q+1,r}(\mathbf{A}^p, \mathbf{B}^{q+1}, \mathbf{C}^r, t) \\ &\quad + \sum_{m=1}^q \text{Tr}_{\mathcal{A}_{p+1}} \int d\mathbf{A}_{p+1} \hat{V}_{p+1,m} \hat{\rho}_{p+1,q,r}(\mathbf{A}^{p+1}, \mathbf{B}^q, \mathbf{C}^r, t) + \sum_{n=1}^r \hat{V}_n \hat{\rho}_{p,q,r}(\mathbf{A}^p, \mathbf{B}^q, \mathbf{C}^r, t), \end{aligned} \quad (1.3.16)$$

$$\begin{aligned} \hat{\varphi}''_{p,q,r} &= \sum_{l,m=1}^{p,q} \int d\mathbf{C}_{r+1} \hat{R}_{l,m;r+1} \hat{\rho}_{p-1,q-1,r+1}(\mathbf{A}^p/\mathbf{A}_l, \mathbf{B}^q/\mathbf{B}_m, \mathbf{C}^{r+1}, t) \\ &\quad + \sum_{l=1}^p \text{Tr}_{\mathcal{B}_{q+1}} \int d\mathbf{B}_{q+1} d\mathbf{C}_{r+1} \hat{R}_{l,q+1;r+1} \hat{\rho}_{p-1,q,r+1}(\mathbf{A}^p/\mathbf{A}_l, \mathbf{B}^q, \mathbf{C}^{r+1}, t) \\ &\quad + \sum_{m=1}^q \text{Tr}_{\mathcal{A}_{p+1}} \int d\mathbf{A}_{p+1} d\mathbf{C}_{r+1} \hat{R}_{p+1,m;r+1} \hat{\rho}_{p,q-1,r+1}(\mathbf{A}^p, \mathbf{B}^q/\mathbf{B}_m, \mathbf{C}^{r+1}, t) \\ &\quad + \sum_{n=1}^r \int d\mathbf{A}_{p+1} d\mathbf{B}_{q+1} \hat{R}_{n;p+1,q+1} \hat{\rho}_{p+1,q+1,r-1}(\mathbf{A}^{p+1}, \mathbf{B}^{q+1}, \mathbf{C}^r/\mathbf{C}_n, t). \end{aligned} \quad (1.3.17)$$

Вообще говоря, все операторы в уравнениях для ЧМП формально отличны от операторов в уравнениях для МП (1.3.3). Несмотря на то, что их физический смысл остается неизменным, они определены в термодинамическом пределе, т.е. в бесконечном пространстве. Что касается начальных условий, здесь мы пренебрежем всеми корреляциями “частиц”. Тогда начальные условия для ЧМП следующие:

$$\begin{aligned}\hat{\rho}_{p,q,r}(\mathbf{A}^p, \mathbf{B}^q, \mathbf{C}^r, t=0) &= \hat{\varrho}_{\mathcal{A}}(\mathbf{A}_1) \otimes \dots \otimes \hat{\varrho}_{\mathcal{A}}(\mathbf{A}_p) \\ &\otimes \hat{\varrho}_{\mathcal{B}}(\mathbf{B}_1) \otimes \dots \otimes \hat{\varrho}_{\mathcal{B}}(\mathbf{B}_q) \otimes \varrho_{\mathcal{C}}(\mathbf{C}_1) \otimes \dots \otimes \hat{\varrho}_{\mathcal{C}}(\mathbf{C}_r).\end{aligned}\quad (1.3.18)$$

Величины  $\hat{\varrho}_{\mathcal{A}}$ ,  $\hat{\varrho}_{\mathcal{B}}$ ,  $\hat{\varrho}_{\mathcal{C}}$  являются начальными “матрицами плотности” “частиц”  $\mathcal{A}$ ,  $\mathcal{B}$ ,  $\mathcal{C}$ .

### 1.3.3 Матричные корреляционные формы

Фундаментальным свойством ЧМП, позволяющим развивать методы замыкания иерархий, является свойство потери корреляции. По аналогии с работами [17, 18, 98] рассмотрим две группы “частиц”, чье положение в пространстве характеризуется двумя наборами координат:  $\{\mathbf{A}^p, \mathbf{B}^q, \mathbf{C}^r\}$  и  $\{\mathbf{A}_0^\eta, \mathbf{B}_0^\zeta, \mathbf{C}_0^\xi\}$ . Если обе группы “частиц” находятся на большом расстоянии друг от друга, события в них должны быть статистически независимы. Иначе говоря, корреляция между ними должна теряться, а соответствующие распределения факторизоваться:

$$\begin{aligned}\hat{\rho}_{p+\eta, q+\zeta, r+\xi}(\mathbf{A}^p \mathbf{A}_0^\eta, \mathbf{B}^q \mathbf{B}_0^\zeta, \mathbf{C}^r \mathbf{C}_0^\xi) \\ \rightarrow \hat{\rho}_{p,q,r}(\mathbf{A}^p, \mathbf{B}^q, \mathbf{C}^r) \otimes \hat{\rho}_{\eta, \zeta, \xi}(\mathbf{A}_0^\eta, \mathbf{B}_0^\zeta, \mathbf{C}_0^\xi), \quad (\{\mathbf{A}_0^\eta, \mathbf{B}_0^\zeta, \mathbf{C}_0^\xi\} \rightarrow \infty).\end{aligned}\quad (1.3.19)$$

Справедливость этой формулы проверяется подстановкой ее правой и левой частей в иерархию (1.3.14) и пренебрежением реакциями между “частицами”, принадлежащими разным группам. Как и в скалярном случае [17, 18, 98], важным следствием свойства потери корреляции является возможность получения любой ЧМП низкого порядка через ЧМП более высокого порядка. Например,

$$\hat{\rho}_{p,q,r}(\mathbf{A}^p, \mathbf{B}^q, \mathbf{C}^r) = [\mathcal{A}]^{-1} \lim_{v \rightarrow \infty} \text{Tr}_{\mathcal{A}_{p+1}} \int_v \frac{d\mathbf{A}_{p+1}}{v} \hat{\rho}_{p+1,q,r}(\mathbf{A}^{p+1}, \mathbf{B}^q, \mathbf{C}^r). \quad (1.3.20)$$

Правила перехода к  $\hat{\rho}_{p,q,r}$  от  $\hat{\rho}_{p_1, q_1, r_1}$  (при  $p_1 > p, q_1 > q, r_1 > r$ ) устанавливаются аналогичным образом.

Свойство потери корреляции (1.3.19) делает возможным групповое разложение [17, 98] ЧМП и определение матричных корреляционных форм (МКФ)  $\hat{\sigma}_{p,q,r}$ . МКФ являются аналогами скалярных корреляционных форм неравновесной статистической механики и могут быть выражены через ЧМП, связь между МКФ и ЧМП (фактически, групповое разложение ЧМП) следующая. МКФ низшего порядка (“матрицы плотности” квазичастиц) совпадают с соответствующими ЧМП:

$$\hat{\rho}_{1,0,0}(\mathbf{A}_1) = \hat{\sigma}_{1,0,0}(\mathbf{A}_1), \quad \hat{\rho}_{0,1,0}(\mathbf{B}_1) = \hat{\sigma}_{0,1,0}(\mathbf{B}_1), \quad \hat{\rho}_{0,0,1}(\mathbf{C}_1) = \hat{\sigma}_{0,0,1}(\mathbf{C}_1). \quad (1.3.21)$$

Приведем также связь для некоторых избранных 2-частичных ЧМП и МКФ:

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_{1,1,0}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1) &= \hat{\rho}_{1,0,0}(\mathbf{A}_1) \otimes \hat{\rho}_{0,1,0}(\mathbf{B}_1) + \hat{\sigma}_{1,1,0}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1), \\ \hat{\rho}_{2,0,0}(\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2) &= \hat{\rho}_{1,0,0}(\mathbf{A}_1) \otimes \hat{\rho}_{1,0,0}(\mathbf{A}_2) + \hat{\sigma}_{2,0,0}(\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2) \\ \hat{\rho}_{1,0,1}(\mathbf{A}_1, \mathbf{C}_1) &= \hat{\rho}_{1,0,0}(\mathbf{A}_1) \otimes \hat{\sigma}_{0,0,1}(\mathbf{C}_1) + \hat{\sigma}_{1,0,1}(\mathbf{A}_1, \mathbf{C}_1). \end{aligned} \quad (1.3.22)$$

3-частичные ЧМП выражаются через МКФ следующим образом:

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_{1,2,0}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2) &= \hat{\rho}_{1,0,0}(\mathbf{A}_1) \otimes \hat{\rho}_{0,1,0}(\mathbf{B}_1) \otimes \hat{\rho}_{0,1,0}(\mathbf{B}_2) \\ &\quad + \hat{\sigma}_{1,1,0}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1) \otimes \hat{\rho}_{0,1,0}(\mathbf{B}_2) + \hat{\sigma}_{1,1,0}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_2) \otimes \hat{\rho}_{0,1,0}(\mathbf{B}_1) + \hat{\rho}_{1,0,0}(\mathbf{A}_1) \otimes \hat{\sigma}_{0,2,0}(\mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2) \\ &\quad + \hat{\sigma}_{1,2,0}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2), \\ \hat{\rho}_{1,1,1}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1, \mathbf{C}_1) &= \hat{\rho}_{1,0,0}(\mathbf{A}_1) \otimes \hat{\rho}_{0,1,0}(\mathbf{B}_1) \otimes \hat{\rho}_{0,0,1}(\mathbf{C}_1) \\ &\quad + \hat{\sigma}_{1,1,0}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1) \otimes \hat{\rho}_{0,0,1}(\mathbf{C}_1) + \hat{\sigma}_{1,0,1}(\mathbf{A}_1, \mathbf{C}_1) \otimes \hat{\rho}_{0,1,0}(\mathbf{B}_1) + \hat{\sigma}_{0,1,1}(\mathbf{B}_1, \mathbf{C}_1) \otimes \hat{\rho}_{1,0,0}(\mathbf{A}_1) \\ &\quad + \hat{\sigma}_{1,1,1}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1, \mathbf{C}_1). \end{aligned} \quad (1.3.23)$$

Групповое разложение для остальных 2- и 3-частичных ЧМП, равно как и для матриц более высокого порядка, строится аналогичным образом. В силу свойства (1.3.19) 2- и 3-частичные МКФ и МКФ более высокого порядка стремятся к нулю, если расстояние между “частицами” достаточно велико. Это позволяет развивать методы обрыва (замыкания) иерархий для МКФ.

Подставляя в иерархию для ЧМП (1.3.14) определения МКФ (1.3.21), (1.3.22), (1.3.23), можно получить иерархию для последних. Здесь мы приведем только лишь уравнения для первых четырех МКФ:  $\hat{\sigma}_{1,0,0}$ ,  $\hat{\sigma}_{0,1,0}$ ,  $\hat{\sigma}_{0,0,1}$  (т.е. “матрицы плотности” отдельных “частиц”) и  $\hat{\sigma}_{1,1,0}$  (т.е. для корреляции  $\mathcal{A}$  и  $\mathcal{B}$ ). Далее мы будем использовать для них более удобное обозначение:

$$\hat{\sigma}_{1,0,0} = \hat{\sigma}_{\mathcal{A}}, \quad \hat{\sigma}_{0,1,0} = \hat{\sigma}_{\mathcal{B}}, \quad \hat{\sigma}_{0,0,1} = \hat{\sigma}_{\mathcal{C}}, \quad \hat{\sigma}_{1,1,0} = \hat{\sigma}_{\mathcal{AB}}. \quad (1.3.24)$$

Уравнения для одночастичных МКФ имеют вид:

$$\begin{aligned} (\partial_t - \hat{\mathcal{L}}_{\mathcal{A}}) \hat{\sigma}_{\mathcal{A}}(\mathbf{A}, t) &= \hat{\hat{Q}}_{\mathcal{A}} \hat{\sigma}_{\mathcal{A}}(\mathbf{A}, t) \\ &+ \text{Tr}_{\mathcal{B}} \int d\mathbf{B} \left( \hat{\hat{\mathbf{W}}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}} + \hat{\hat{V}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}} \right) \{ \hat{\sigma}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(\mathbf{A}, \mathbf{B}, t) + \hat{\sigma}_{\mathcal{A}}(\mathbf{A}, t) \otimes \hat{\sigma}_{\mathcal{B}}(\mathbf{B}, t) \} \\ &+ \text{Tr}_{\mathcal{B}} \int d\mathbf{B} d\mathbf{C} \hat{\hat{R}}_{\mathcal{A}\mathcal{B};c} \hat{\sigma}_{\mathcal{C}}(\mathbf{C}, t), \end{aligned} \quad (1.3.25)$$

$$\begin{aligned} (\partial_t - \hat{\mathcal{L}}_{\mathcal{B}}) \hat{\sigma}_{\mathcal{B}}(\mathbf{B}, t) &= \hat{\hat{Q}}_{\mathcal{B}} \hat{\sigma}_{\mathcal{B}}(\mathbf{B}, t) \\ &+ \text{Tr}_{\mathcal{A}} \int d\mathbf{A} \left( \hat{\hat{\mathbf{W}}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}} + \hat{\hat{V}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}} \right) \{ \hat{\sigma}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(\mathbf{A}, \mathbf{B}, t) + \hat{\sigma}_{\mathcal{A}}(\mathbf{A}, t) \otimes \hat{\sigma}_{\mathcal{B}}(\mathbf{B}, t) \} \\ &+ \text{Tr}_{\mathcal{A}} \int d\mathbf{A} d\mathbf{C} \hat{\hat{R}}_{\mathcal{A}\mathcal{B};c} \hat{\sigma}_{\mathcal{C}}(\mathbf{C}, t), \end{aligned} \quad (1.3.26)$$

$$\begin{aligned} (\partial_t - \hat{\mathcal{L}}_{\mathcal{C}}) \hat{\sigma}_{\mathcal{C}}(\mathbf{C}, t) &= \left( \hat{\hat{Q}}_{\mathcal{C}} + \hat{\hat{V}}_{\mathcal{C}} \right) \hat{\sigma}_{\mathcal{C}}(\mathbf{C}, t) \\ &+ \int d\mathbf{A} d\mathbf{B} \hat{\hat{R}}_{\mathcal{C};\mathcal{A}\mathcal{B}} \{ \hat{\sigma}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(\mathbf{A}, \mathbf{B}, t) + \hat{\sigma}_{\mathcal{A}}(\mathbf{A}, t) \otimes \hat{\sigma}_{\mathcal{B}}(\mathbf{B}, t) \}. \end{aligned} \quad (1.3.27)$$

Для их решения требуется также уравнение и для МКФ  $\hat{\sigma}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$ :

$$\begin{aligned} (\partial_t - \hat{\mathcal{L}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}) \hat{\sigma}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(\mathbf{A}, \mathbf{B}, t) &= \hat{\hat{Q}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}} \hat{\sigma}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(\mathbf{A}, \mathbf{B}, t) \\ &+ \left( \hat{\hat{\mathbf{W}}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}} + \hat{\hat{V}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}} \right) \{ \hat{\sigma}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(\mathbf{A}, \mathbf{B}, t) + \hat{\sigma}_{\mathcal{A}}(\mathbf{A}, t) \otimes \hat{\sigma}_{\mathcal{B}}(\mathbf{B}, t) \} + \int d\mathbf{C} \hat{\hat{R}}_{\mathcal{A}\mathcal{B};c} \hat{\sigma}_{\mathcal{C}}(\mathbf{C}, t) + \hat{\gamma}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}. \end{aligned} \quad (1.3.28)$$

Все вклады высокого порядка в уравнение для  $\hat{\sigma}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$  (1.3.28) здесь обозначены как  $\hat{\gamma}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$ . Начальные условия для одночастичных МКФ имеют вид:

$$\hat{\sigma}_{\mathcal{A}}(\mathbf{A}, t = 0) = \hat{\varrho}_{\mathcal{A}}(\mathbf{A}), \quad \hat{\sigma}_{\mathcal{B}}(\mathbf{B}, t = 0) = \hat{\varrho}_{\mathcal{B}}(\mathbf{B}), \quad \hat{\sigma}_{\mathcal{C}}(\mathbf{C}, t = 0) = \hat{\varrho}_{\mathcal{C}}(\mathbf{C}). \quad (1.3.29)$$

Все МКФ более высокого порядка обращаются в нуль при  $t = 0$ .

## 1.4 Интегральная теория встреч

### 1.4.1 Вывод общих кинетических уравнений

Для вывода ИТВ и замыкания иерархий мы воспользуемся методами, известными для элементарных реакций [17, 39, 18], обобщая их на случай многочастичных реакций, т.е. выполняя замыкание для МКФ, а не для индивидуальных скалярных КФ.

Следуя предыдущим работам, мы пренебрежем вкладами всех тройных МКФ и корреляций “частиц” более высокого порядка в уравнении для  $\hat{\sigma}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$ , т.е. будем считать

$\hat{\gamma}_{AB} \rightarrow 0$ . Такое замыкание иерархии верно лишь при низких плотностях реагентов, т.е. в системе должен присутствовать малый параметр (1.1.10). Даже при  $\xi \ll 1$  уравнения ИТВ становятся неверными на больших временах, и для расширения интервала применимости теории требуется модификация [17, 35, 39, 84], данный вопрос будет подробнее рассмотрен в третьей главе. Чтобы сделать вывод ИТВ более прозрачным, ограничимся наиболее типичным случаем однородного распределения реагентов в пространстве и пренебрежем эффектами химического смещения (т.е. заменим оператор  $\hat{W}_{AB}$  на его ядро  $\hat{U}_{AB}$ ). Оба ограничения непринципиальны для метода, но позволяют получить более простые конечные уравнения. В данном приближении одночастичные МКФ не зависят от положений реагентов в пространстве, тогда как  $\hat{\sigma}_{AB}$  зависит только от относительной координаты  $\mathbf{r} = \mathbf{A} - \mathbf{B}$ . Тогда уравнения (1.3.25), (1.3.26), (1.3.27) упрощаются:

$$\begin{aligned}\partial_t \hat{\sigma}_A(t) &= \hat{Q}_A \hat{\sigma}_A(t) + \text{Tr}_B \int d\mathbf{r} \left( \hat{U}_{AB}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{AB}(\mathbf{r}) \right) \{ \hat{\sigma}_{AB}(\mathbf{r}, t) + \hat{\sigma}_A(t) \otimes \hat{\sigma}_B(t) \} \\ &\quad + \text{Tr}_B \int d\mathbf{r} \hat{V}_d(\mathbf{r}) \hat{\sigma}_C(t),\end{aligned}\quad (1.4.1)$$

$$\begin{aligned}\partial_t \hat{\sigma}_B(t) &= \hat{Q}_B \hat{\sigma}_B(t) + \text{Tr}_A \int d\mathbf{r} \left( \hat{U}_{AB}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{AB}(\mathbf{r}) \right) \{ \hat{\sigma}_{AB}(\mathbf{r}, t) + \hat{\sigma}_A(t) \otimes \hat{\sigma}_B(t) \} \\ &\quad + \text{Tr}_A \int d\mathbf{r} \hat{V}_d(\mathbf{r}) \hat{\sigma}_C(t),\end{aligned}\quad (1.4.2)$$

$$\partial_t \hat{\sigma}_C(t) = \left( \hat{Q}_C + \hat{V}_C \right) \hat{\sigma}_C(t) + \int d\mathbf{r} \hat{V}_a(\mathbf{r}) \{ \hat{\sigma}_{AB}(\mathbf{r}, t) + \hat{\sigma}_A(t) \otimes \hat{\sigma}_B(t) \}. \quad (1.4.3)$$

Уравнение для  $\hat{\sigma}_{AB}$  имеет вид:

$$\begin{aligned}(\partial_t - \hat{\mathcal{L}}_r) \hat{\sigma}_{AB}(\mathbf{r}, t) &= \hat{Q}_{AB} \hat{\sigma}_{AB}(\mathbf{r}, t) \\ &\quad + \left( \hat{U}_{AB}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{AB}(\mathbf{r}) \right) \{ \hat{\sigma}_{AB}(\mathbf{r}, t) + \hat{\sigma}_A(t) \otimes \hat{\sigma}_B(t) \} + \hat{V}_d(\mathbf{r}) \hat{\sigma}_C(t).\end{aligned}\quad (1.4.4)$$

Здесь введены операторы  $\hat{V}_a$  и  $\hat{V}_d$ , являющиеся, вообще говоря, неквадратными матрицами. В простейшем случае, когда квазирезонансные квантовые состояния реагентов отсутствуют, это матрицы размерности  $N_C \times N_A N_B$  и  $N_A N_B \times N_C$  с элементами:

$$\begin{aligned}\langle C_\alpha | \hat{V}_a(\mathbf{r}) | A_i B_j \rangle &= \int d\mathbf{r}'' R_{A_i + B_j \rightarrow C_\alpha}(\mathbf{r}'') | \mathbf{r} + \mathbf{r}', \mathbf{r}''), \\ \langle A_i B_j | \hat{V}_d(\mathbf{r}) | C_\alpha \rangle &= \int d\mathbf{r}'' R_{C_\alpha \rightarrow A_i + B_j}(\mathbf{r} + \mathbf{r}', \mathbf{r}') | \mathbf{r}''.\end{aligned}\quad (1.4.5)$$

2-частичная ЧМП  $\hat{\sigma}_{AB}$  выражается через одночастичные ЧМП при помощи функции Грина  $\hat{G}_{AB}$ , которая подчиняется уравнению:

$$\left( \partial_t - \hat{\mathcal{L}}_r - \hat{Q}_{AB} - \hat{U}_{AB}(\mathbf{r}) - \hat{V}_{AB}(\mathbf{r}) \right) \hat{G}_{AB}(\mathbf{r} | \mathbf{r}_0, t) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \delta(t) \hat{E}. \quad (1.4.6)$$

Здесь  $\hat{\hat{E}}$  – единичный супер-оператор (в отсутствии квантовых состояний молекул – матрица размерности  $N_A N_B \times N_A N_B$ ). Использование стандартных методов теории функций Грина в уравнении (1.4.4) позволяет представить  $\hat{\sigma}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$  как

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(\mathbf{r}, t) &= \int d\mathbf{r}_0 \int_0^t d\tau \hat{\hat{G}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(\mathbf{r} | \mathbf{r}_0, t - \tau) \\ &\quad \times \left[ \left( \hat{\hat{U}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(\mathbf{r}_0) + \hat{\hat{V}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(\mathbf{r}_0) \right) \hat{\sigma}_{\mathcal{A}}(\tau) \otimes \hat{\sigma}_{\mathcal{B}}(\tau) + \hat{\hat{V}}_d(\mathbf{r}_0) \hat{\sigma}_{\mathcal{C}}(\tau) \right]. \end{aligned} \quad (1.4.7)$$

Далее, уравнения для “матриц плотности” (1.4.1), (1.4.2), (1.4.3) – уравнения ИТВ – могут быть записаны в интегро-дифференциальном виде:

$$\begin{aligned} \left( \partial_t - \hat{\hat{Q}}_{\mathcal{A}} \right) \sigma_{\mathcal{A}}(t) &= \text{Tr}_{\mathcal{B}} \left( \int_0^t \hat{\hat{\Sigma}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(t - \tau) \hat{\sigma}_{\mathcal{A}}(\tau) \otimes \sigma_{\mathcal{B}}(\tau) d\tau + \int_0^t \hat{\hat{\Sigma}}_d(t - \tau) \sigma_{\mathcal{C}}(\tau) d\tau \right) \\ \left( \partial_t - \hat{\hat{Q}}_{\mathcal{B}} \right) \hat{\sigma}_{\mathcal{B}}(t) &= \text{Tr}_{\mathcal{A}} \left( \int_0^t \hat{\hat{\Sigma}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(t - \tau) \hat{\sigma}_{\mathcal{A}}(\tau) \otimes \hat{\sigma}_{\mathcal{B}}(\tau) d\tau + \int_0^t \hat{\hat{\Sigma}}_d(t - \tau) \hat{\sigma}_{\mathcal{C}}(\tau) d\tau \right) \\ \left( \partial_t - \hat{\hat{Q}}_{\mathcal{C}} \right) \hat{\sigma}_{\mathcal{C}}(t) &= \int_0^t \hat{\hat{\Sigma}}_a(t - \tau) \hat{\sigma}_{\mathcal{A}}(\tau) \otimes \hat{\sigma}_{\mathcal{B}}(\tau) d\tau + \int_0^t \hat{\hat{\Sigma}}_c(t - \tau) \hat{\sigma}_{\mathcal{C}}(\tau) d\tau. \end{aligned} \quad (1.4.8)$$

Ядра этих уравнений выражаются только через функцию Грина  $\hat{\hat{G}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$  и реакционные операторы:

$$\begin{aligned} \hat{\hat{\Sigma}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(t) &= \int d\mathbf{r} \left( \hat{\hat{U}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(\mathbf{r}) + \hat{\hat{V}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(\mathbf{r}) \right) \\ &\quad \times \left[ \delta(t) + \int d\mathbf{r}_0 \hat{\hat{G}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(\mathbf{r} | \mathbf{r}_0, t) \left( \hat{\hat{U}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(\mathbf{r}_0) + \hat{\hat{V}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(\mathbf{r}_0) \right) \right], \\ \hat{\hat{\Sigma}}_d(t) &= \int d\mathbf{r} \left[ \hat{\hat{V}}_d(\mathbf{r}) \delta(t) + \left( \hat{\hat{U}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(\mathbf{r}) + \hat{\hat{V}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(\mathbf{r}) \right) \int d\mathbf{r}_0 \hat{\hat{G}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(\mathbf{r} | \mathbf{r}_0, t) \hat{\hat{V}}_d(\mathbf{r}_0) \right], \\ \hat{\hat{\Sigma}}_a(t) &= \int d\mathbf{r} \hat{\hat{V}}_a(\mathbf{r}) \left[ \delta(t) + \int d\mathbf{r}_0 \hat{\hat{G}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(\mathbf{r} | \mathbf{r}_0, t) \left( \hat{\hat{U}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(\mathbf{r}_0) + \hat{\hat{V}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(\mathbf{r}_0) \right) \right], \\ \hat{\hat{\Sigma}}_c(t) &= \hat{\hat{V}}_c \delta(t) + \int d\mathbf{r} \hat{\hat{V}}_a(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}_0 \hat{\hat{G}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(\mathbf{r} | \mathbf{r}_0, t) \hat{\hat{V}}_d(\mathbf{r}_0). \end{aligned} \quad (1.4.9)$$

Ядра уравнений ИТВ (1.4.8) имеют следующий физический смысл.

Ядро  $\hat{\hat{\Sigma}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$  в уравнениях для  $\hat{\sigma}_{\mathcal{A}}$ ,  $\hat{\sigma}_{\mathcal{B}}$  описывает бимолекулярные процессы (1.2.1) и исчезновение  $\mathcal{A}$  и  $\mathcal{B}$  в реакциях ассоциации  $A_i + B_j \rightarrow C_{\alpha}$ . Их образование в обратных процессах диссоциации  $C_k$  описывается с помощью  $\hat{\hat{\Sigma}}_d$ . Ядро  $\hat{\hat{\Sigma}}_a$  ответственно за формирование  $\mathcal{C}$  в результате ассоциации, а последний интегральный член описывает их исчезновение при диссоциации. Следует отметить, что скорость процессов

диссоциации не задается лишь элементами оператора  $\hat{V}_C$  и зависит от относительной подвижности  $\mathcal{A}$  и  $\mathcal{B}$ , в соответствии с классической работой Берга, где была рассмотрена элементарная реакция ассоциации-диссоциации [105]. Это обусловлено тем, что в жидкой фазе пары молекул  $[A_i \dots B_j]$ , образующиеся при диссоциации, не выходят в объем растворителя мгновенно и могут рекомбинировать обратно, что приводит к уменьшению эффективности и скорости диссоциации. Такой эффект проявляется в случае, если процессы рекомбинации реагентов пары  $[A_i \dots B_j]$  (столкновительного комплекса) конкурируют с выходом реагентов в объем, т.е. при диффузионном контроле ассоциации. Здесь также важно отметить, что ИТВ автоматически учитывает вклады всех короткоживущих столкновительных комплексов  $[A_i \dots B_j]$  в кинетику реакции, даже несмотря на то, что данные промежуточные частицы не присутствуют в уравнениях ИТВ явным образом.

Зависимость ядер от времени не является дельта-образной, поэтому в общем случае уравнения ИТВ (1.4.8) не сводятся к традиционным дифференциальным уравнениям химической кинетики. Вопрос о сводимости уравнений к дифференциальным будет рассмотрен во второй главе.

Уравнения ИТВ (1.4.8) делают возможным формальное описание многостадийных процессов в жидкой фазе фактически вне зависимости от их сложности, поскольку количество реагентов и стадий реакции может быть произвольным. А. Б. Докторовым было показано, что уравнения ИТВ в самом общем случае удовлетворяют принципу детального баланса [69]. Во всех известных методах получения уравнений фактически требуется вывод уравнений отдельно для каждого случая, что существенно ограничивает их применимость. Единственным исключением является менее общая теория [106], полученная уже после ИТВ (ее уравнения во многом похожи на систему (1.4.1), (1.4.2), (1.4.3) и (1.4.4)) и не учитывающая мономолекулярные реакции и наличие квантовых состояний реагентов. Точность подхода [106] при этом в общем случае не превосходит [107] точность ИТВ.

Для решения уравнений и нахождения концентраций частиц в любой момент времени, как было впервые предложено в работе [26], можно пользоваться не конечными интегро-дифференциальными уравнениями ИТВ (1.4.8), а решать набор дифференциальных уравнений для МКФ (1.4.1), (1.4.2), (1.4.3) и (1.4.4). Выбор является вопросом удобства. Вторая возможность в ряде случаев позволяет упростить

численное решение уравнений ИТВ [26].

### 1.4.2 Контактное приближение

Расчет ядер уравнений (1.4.8) по формулам (1.4.9) зачастую достаточно сложен и для произвольной зависимости скоростей элементарного акта от расстояния между частицами может быть произведен только численно. Однако, в простейшем случае контактных (т.е. протекающих только в узкой реакционной зоне при наибольшем сближении реагентов) реакций задача сильно упрощается. Ниже приводятся результаты для ядер ИТВ в этом приближении. Здесь при конкретизации вида операторов мы ограничимся случаем реагентов без квантовых состояний. Это делается для упрощения восприятия и не является принципиальным ограничением ИТВ.

Контактное приближение подразумевает, что бимолекулярные реакции (1.2.1) и ассоциация  $A_i + B_j \rightarrow C_\alpha$  протекают только при наибольшем сближении реагентов  $A_i$  и  $B_j$ . Аналогично, при диссоциации  $C_\alpha$  пары  $[A_i \dots B_j]$  также рождается на контакте, предположим также одинаковое расстояние наибольшего сближения  $R$  для всех пар реагентов  $A_i$  и  $B_j$ . Тогда реакционные операторы принимают вид:

$$\begin{aligned} \hat{U}_{AB}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{AB}(\mathbf{r}) &\rightarrow \hat{\mathcal{K}}_{AB} \frac{\delta(r - R)}{4\pi R^2}, \\ \hat{U}_a(\mathbf{r}) &\rightarrow \hat{\mathcal{K}}_a \frac{\delta(r - R)}{4\pi R^2}, \quad \hat{U}_d(\mathbf{r}) \rightarrow \hat{\mathcal{K}}_d \frac{\delta(r - R)}{4\pi R^2}, \end{aligned} \quad (1.4.10)$$

где

$$\hat{\mathcal{K}}_{AB} = \int d\mathbf{r} (\hat{U}_{AB}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{AB}(\mathbf{r})), \quad \hat{\mathcal{K}}_a = \int d\mathbf{r} \hat{U}_a(\mathbf{r}), \quad \hat{\mathcal{K}}_d = \int d\mathbf{r} \hat{U}_d(\mathbf{r}). \quad (1.4.11)$$

Новые операторы  $\hat{\mathcal{K}}_{AB}, \hat{\mathcal{K}}_a, \hat{\mathcal{K}}_d$  являются матрицами, составленными из реакционных констант скорости соответствующих процессов. Подставляя определения реакционных операторов из раздела 1.2.3, получаем:

$$\begin{aligned} \langle A_k B_l | \hat{\mathcal{K}}_{AB} | A_i B_j \rangle &= k_{A_i + B_j \rightarrow A_k + B_l}, \quad (i, j \neq k, l); \\ \langle A_i B_j | \hat{\mathcal{K}}_{AB} | A_i B_j \rangle &= - \sum_{k, l \neq i, j} k_{A_i + B_j \rightarrow A_k + B_l} - \sum_m k_{A_i + B_j \rightarrow C_\alpha} = -k_{A_i B_j}^{esc}, \\ \langle C_\alpha | \hat{\mathcal{K}}_a | A_i B_j \rangle &= k_{A_i + B_j \rightarrow C_\alpha}, \quad \langle A_i B_j | \hat{\mathcal{K}}_d | C_\alpha \rangle = k_{C_\alpha \rightarrow A_i + B_j}, \\ \langle C_\beta | \hat{\mathcal{K}}_c | C_\alpha \rangle &= -\delta_{\alpha\beta} \sum_{i,j} k_{C_\alpha \rightarrow A_i + B_j} = -\delta_{\alpha\beta} k_{C_\alpha}^{esc}. \end{aligned} \quad (1.4.12)$$

Следует отметить, что матрицы  $\hat{\mathcal{K}}_a$  и  $\hat{\mathcal{K}}_d$  не являются квадратными:  $\hat{\mathcal{K}}_a$  переводит вектор-столбец, заданный в коллективном базисе  $\mathcal{A} \otimes \mathcal{B}$ , в вектор-столбец в базисе  $\mathcal{C}$ ,

действие  $\hat{\mathcal{K}}_d$  противоположно. Недиагональные элементы  $\hat{\mathcal{K}}_{AB}$  положительны и равны реакционным константам скорости процессов  $A_i + B_j \rightarrow A_k + B_l$ , а отрицательные диагональные – реакционным константам скорости гибели пар  $|A_i B_j\rangle$ . Оператор  $\hat{V}_C$  имеет только отрицательные диагональные элементы.

Выполняя интегрирование в определении ядер (1.4.9), получаем для них следующие выражения:

$$\begin{aligned}\hat{\Sigma}_{AB}(t) &= \hat{\mathcal{K}}_{AB} \left[ \delta(t) + \hat{G}_{AB}(R|R, t) \hat{\mathcal{K}}_{AB} \right], \quad \hat{\Sigma}_d(t) = \left[ \delta(t) + \hat{\mathcal{K}}_{AB} \hat{G}_{AB}(R|R, t) \right] \hat{\mathcal{K}}_d, \\ \hat{\Sigma}_a(t) &= \hat{\mathcal{K}}_a \left[ \delta(t) + \hat{G}_{AB}(R|R, t) \hat{\mathcal{K}}_{AB} \right], \quad \hat{\Sigma}_C(t) = \hat{V}_C \delta(t) + \hat{\mathcal{K}}_a \hat{G}_{AB}(R|R, t) \hat{\mathcal{K}}_d.\end{aligned}\quad (1.4.13)$$

Вместо функции Грина  $\hat{G}_{AB}$  удобнее использовать так называемую свободную функцию Грина  $\hat{\mathcal{G}}_{AB}$  [38, 1], которая гораздо проще рассчитывается и описывает эволюцию пары  $[A \dots B]$  в отсутствии бимолекулярных реакций. Эта функция Грина является решением следующего уравнения:

$$(\partial_t - \hat{\mathcal{L}}_r - \hat{Q}_{AB}) \hat{\mathcal{G}}_{AB}(\mathbf{r} | \mathbf{r}_0, t) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \delta(t). \quad (1.4.14)$$

Связь двух гриновских функций имеет вид [38]:

$$\begin{aligned}\hat{G}_{AB}^L(R|R, s) &= \hat{\mathcal{G}}_{AB}^L(R|R, s) \left[ \hat{E} - \hat{\mathcal{K}}_{AB} \hat{\mathcal{G}}_{AB}^L(R|R, s) \right]^{-1} \\ &= \left[ \hat{E} - \hat{\mathcal{G}}_{AB}^L(R|R, s) \hat{\mathcal{K}}_{AB} \right]^{-1} \hat{\mathcal{G}}_{AB}^L(R|R, s).\end{aligned}\quad (1.4.15)$$

Здесь и далее верхний индекс  $L$  обозначает преобразование Лапласа,  $s$  – лапласовская переменная. Выражения (1.4.13) и (1.4.15) позволяют выразить функции памяти через кинетические константы скорости и свободные функции Грина универсальным и достаточно простым образом. В отсутствии мономолекулярных процессов выражения для функций Грина  $\hat{\mathcal{G}}_{AB}(R|R, t)$  существенно упрощаются и являются диагональными. В частности, их стационарные значения (т.е.  $\hat{\mathcal{G}}_{AB}^L(R|R, s = 0)$ ) имеют лишь следующие элементы [20, 108]:

$$\langle A_i B_j | \hat{\mathcal{G}}_{AB}^L(R|R, s = 0) | A_i B_j \rangle = \frac{1}{k_{D_{ij}}} = \frac{1}{4\pi(R_{A_i} + R_{B_j})(D_{A_i} + D_{B_j})}. \quad (1.4.16)$$

## 1.5 Расчет констант скорости многостадийных реакций

Основным достоинством ИТВ является в первую очередь ее применимость для описания нестационарных явлений в химической кинетике, когда нарушается закон дей-

ствия масс и требуется более строгий теоретический подход. Тем не менее, развивающийся здесь аппарат ИТВ имеет существенные преимущества даже для расчета стационарных констант скорости. Поскольку ИТВ является универсальным способом описания многостадийных диффузионно-контролируемых реакций, она позволяет полностью формализовать расчет кинетических коэффициентов в наиболее общем случае, что невозможно сделать при помощи феноменологических методов, например, метода столкновительных комплексов [76].

Сравнение ИТВ и метода столкновительных комплексов будет проведено на примере следующей 2-стадийной реакции:



Встречи молекул  $A_1$  и  $B_1$  приводят к обратимому образованию  $A_2$  и  $B_2$ , которые далее обратимым образом ассоциируют с образованием молекул  $C$ . Мы покажем, что несмотря на совпадение результатов обоих методов метод столкновительных комплексов приводит к гораздо более громоздким промежуточным выкладкам, тогда как ИТВ делает возможным простую формализацию решения задачи.

### 1.5.1 Константы скорости в модели столкновительных комплексов

Для применения модели столкновительных комплексов представим схему реакции (1.5.1) следующим образом:



$\downarrow\uparrow$

$C$

Встречи молекул  $A_1, B_1$  и  $A_2, B_2$  приводят к образованию комплексов  $[A_1 \dots B_1]$  и  $[A_2 \dots B_2]$ , которые участвуют в реакциях соответственно  $[A_1 \dots B_1] \rightleftharpoons [A_2 \dots B_2]$ , протекающих со скоростями  $W_f = k_f/v$  и  $W_b = k_b/v$ . Молекулы  $C$  обратимо образуются из  $[A_2 \dots B_2]$ , скорости прямой и обратной реакций равны  $W_a = k_a/v, k_d$ . Здесь  $v$  – объем реакционной зоны,  $k_f, k_b, k_a, k_d$  – реакционные константы скорости соответствующих процессов. Тогда уравнения для концентраций молекул принимают вид

(здесь  $N_{A_i} = [A_i]$ ,  $N_{B_j} = [B_j]$ ):

$$\begin{aligned}\frac{dN_{A_1}}{dt} &= \frac{dN_{B_1}}{dt} = -k_D N_{A_1} N_{B_1} + k_0 N_{A_1 B_1}, \\ \frac{dN_{A_2}}{dt} &= \frac{dN_{B_2}}{dt} = -k_D N_{A_2} N_{B_2} + k_0 N_{A_2 B_2}, \\ \frac{dN_C}{dt} &= -k_d N_C + W_a N_{A_2 B_2}.\end{aligned}\tag{1.5.3}$$

Для упрощения задачи считается, что коэффициенты диффузии и расстояния максимального сближения для пар  $A_1, B_1$  и  $A_2, B_2$  совпадают. Уравнения для концентраций  $N_{A_1 B_1}$  и  $N_{A_2 B_2}$  комплексов  $[A_1 \dots B_1]$  и  $[A_2 \dots B_2]$  имеют вид:

$$\begin{aligned}\frac{dN_{A_1 B_1}}{dt} &= k_D N_{A_1} N_{B_1} - (k_0 + W_f) N_{A_1 B_1} + W_b N_{A_2 B_2} = 0, \\ \frac{dN_{A_2 B_2}}{dt} &= k_D N_{A_2} N_{B_2} + k_d N_C - (k_0 + W_b + W_a) N_{A_2 B_2} + W_f N_{A_1 B_1} = 0.\end{aligned}\tag{1.5.4}$$

Эти два алгебраических уравнения для  $N_{A_1 B_1}$  и  $N_{A_2 B_2}$  можно решить и выразить концентрации комплексов через  $N_{A_1}, N_{B_1}, N_{A_2}, N_{B_2}$  и  $N_C$ . Далее, подставляя значения  $N_{A_1 B_1}, N_{A_2 B_2}$  в уравнения (1.5.3) и опуская весьма громоздкие промежуточные выкладки, получаем:

$$\begin{aligned}\frac{dN_{A_1}}{dt} &= \frac{dN_{B_1}}{dt} = -k_1 N_{A_1} N_{B_1} + k_2 N_{A_2} N_{B_2} + k_3 N_C, \\ \frac{dN_{A_2}}{dt} &= \frac{dN_{B_2}}{dt} = -k_4 N_{A_2} N_{B_2} + k_5 N_{A_1} N_{B_1} + k_6 N_C, \\ \frac{dN_C}{dt} &= -k_7 N_C + k_8 N_{A_1} N_{B_1} + k_9 N_{A_2} N_{B_2}.\end{aligned}\tag{1.5.5}$$

Выражения для констант скорости имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}k_1 &= \frac{k_f}{Z} \left(1 + \frac{k_a}{k_D}\right), \quad k_2 = \frac{k_b}{Z}, \quad k_3 = \frac{k_d}{Z} \cdot \frac{k_b}{k_D} \\ k_4 &= \frac{1}{Z} \left(k_a + k_b + \frac{k_a k_f}{k_D}\right), \quad k_5 = \frac{k_f}{Z}, \quad k_6 = \frac{k_d}{Z} \left(1 + \frac{k_f}{k_D}\right) \\ k_7 &= \frac{k_d}{Z} \left(1 + \frac{k_b + k_f}{k_D}\right), \quad k_8 = \frac{k_a}{Z} \cdot \frac{k_f}{k_D}, \quad k_9 = \frac{k_a}{Z} \left(1 + \frac{k_f}{k_D}\right),\end{aligned}\tag{1.5.6}$$

где

$$Z = \left(1 + \frac{k_a}{k_D}\right) \left(1 + \frac{k_f}{k_D}\right) + \frac{k_b}{k_D}.\tag{1.5.7}$$

В любом случае для применения модели столкновительных комплексов обязательно следует выполнить два последовательных шага. Во-первых, необходимо представить схему реакции в виде, аналогичном (1.5.2), т.е. включить в рассмотрение все

промежуточные столкновительные комплексы. Во-вторых, для получения выражений для констант скорости требуется решение кинетических уравнений на концентрацию комплексов в приближении квазистационарных концентраций. К сожалению, данное решение в общем случае весьма громоздко и не может быть формализовано. Формализация решения задачи возможна в рамках ИТВ благодаря тому, что уравнения (1.4.8) записываются в универсальной матричной форме. Кроме того, в рамках ИТВ нет необходимости явно рассматривать промежуточные столкновительные комплексы, которые учитываются автоматически. Здесь следует отметить, что уравнения ИТВ не всегда могут быть приведены к дифференциальной форме. Такое упрощение уравнений, вообще говоря, невозможно при наличии коротковивущих метастабильных частиц, когда протекают быстрые мономолекулярные процессы (1.2.2). Такие ситуации должны исследоваться отдельно (некоторые случаи будут рассмотрены во второй главе). Поэтому здесь мы ограничимся случаем многостадийной реакции, имеющей произвольное число бимолекулярных стадий (1.2.1) и обратимых стадий ассоциации-диссоциации (1.2.3).

### 1.5.2 Расчет констант скорости в рамках интегральной теории встреч

Приведем уравнения ИТВ (1.4.8) к дифференциальному виду. Поскольку характерным временем изменения ядер кинетических уравнений является короткое время  $\tau_d$ , медленно изменяющиеся “матрицы плотности” (или столбцы концентраций реагентов) можно вынести из подынтегральных выражений [19]:

$$N_{\mathcal{A}}(\tau) \approx N_{\mathcal{A}}(t), \quad N_{\mathcal{B}}(\tau) \approx N_{\mathcal{B}}(t), \quad N_{\mathcal{C}}(\tau) \approx N_{\mathcal{C}}(t). \quad (1.5.8)$$

В результате на временах  $t \gg \tau_d$  интегральные члены упрощаются, например,

$$\int_0^t \hat{\Sigma}_{AB}(t-\tau) N_{\mathcal{A}}(\tau) \otimes N_{\mathcal{B}}(\tau) d\tau \approx \int_0^t \hat{\Sigma}_{AB}(\tau) d\tau N_{\mathcal{A}}(t) \otimes N_{\mathcal{B}}(t) \approx \hat{R}_{AB} N_{\mathcal{A}}(t) \otimes N_{\mathcal{B}}(t), \quad (1.5.9)$$

где

$$\hat{R}_{AB} = \int_0^\infty \hat{\Sigma}_{AB}(t) dt. \quad (1.5.10)$$

Аналогичные упрощения применяются и для остальных интегральных членов в уравнения ИТВ (1.4.8), что позволяет привести их к дифференциальному виду с матрицами констант скорости:

$$\begin{aligned}\frac{dN_{\mathcal{A}}}{dt} &= \text{Tr}_{\mathcal{B}} \left[ \hat{R}_{\mathcal{A}B} N_{\mathcal{A}} \otimes N_{\mathcal{B}} \right] + \text{Tr}_{\mathcal{B}} \left[ \hat{R}_d N_{\mathcal{C}} \right], \\ \frac{dN_{\mathcal{B}}}{dt} &= \text{Tr}_{\mathcal{A}} \left[ \hat{R}_{\mathcal{A}B} N_{\mathcal{A}} \otimes N_{\mathcal{B}} \right] + \text{Tr}_{\mathcal{A}} \left[ \hat{R}_d N_{\mathcal{C}} \right], \\ \frac{dN_{\mathcal{C}}}{dt} &= \hat{R}_a N_{\mathcal{A}} \otimes N_{\mathcal{B}} + \hat{R}_{\mathcal{C}} N_{\mathcal{C}}.\end{aligned}\quad (1.5.11)$$

Здесь для упрощения записи элементов операторов также рассмотрен случай молекул без квантовых состояний. Для отдельных векторов концентраций  $N_{A_i}, N_{B_j}, N_{C_\alpha}$  уравнения (1.5.11) дают:

$$\begin{aligned}\frac{dN_{A_i}}{dt} &= \sum_{j,k,l} \langle A_i B_j | \hat{R}_{\mathcal{A}B} | A_k B_l \rangle N_{A_k} N_{B_l} + \sum_{j,\alpha} \langle A_i B_j | \hat{R}_d | C_\alpha \rangle N_{C_\alpha}, \\ \frac{dN_{B_j}}{dt} &= \sum_{i,k,l} \langle A_i B_j | \hat{R}_{\mathcal{A}B} | A_k B_l \rangle N_{A_k} N_{B_l} + \sum_{i,\alpha} \langle A_i B_j | \hat{R}_d | C_\alpha \rangle N_{C_\alpha}, \\ \frac{dN_{C_\alpha}}{dt} &= \sum_{i,j} \langle C_\alpha | \hat{R}_a | A_i B_j \rangle N_{A_i} N_{B_j} + \sum_{\beta} \langle C_\alpha | \hat{R}_{\mathcal{C}} | C_\beta \rangle N_{C_\beta}.\end{aligned}\quad (1.5.12)$$

Вообще говоря,  $\hat{R}_{\mathcal{A}B}, \hat{R}_d, \hat{R}_a, \hat{R}_{\mathcal{C}}$  являются матрицами, составленными из констант скорости реакций (1.2.1) и (1.2.3), зависящих от диффузии. Их физический смысл тот же, что и для ядер ИТВ (изложен выше).  $\hat{R}_{\mathcal{A}B}$  – квадратная матрица размерности  $N_A N_B \times N_A N_B$ . Ее положительные диагональные элементы  $\langle A_k B_l | \hat{R}_{\mathcal{A}B} | A_i B_j \rangle$  представляют из себя константы скорости процессов  $A_i + B_j \rightarrow A_k + B_l$  ( $i, j \neq k, l$ ), а отрицательные недиагональные  $\langle A_i B_j | \hat{R}_{\mathcal{A}B} | A_i B_j \rangle$  дают константу скорости гибели пары  $A_i + B_j$  в реакциях (1.2.1) и (1.2.3). Матрица  $\hat{R}_d$  – неквадратная (размерности  $N_A N_B \times N_C$ ) и ее элементы  $\langle A_i B_j | \hat{R}_d | C_\alpha \rangle$  – скорости констант скорости диссоциации  $C_\alpha \rightarrow A_i + B_j$ . Матрица  $\hat{R}_a$  также не является квадратной (ее размерность –  $N_C \times N_A N_B$ ), ее элементы  $\langle C_\alpha | \hat{R}_a | A_i B_j \rangle$  равны константам скорости обратного процесса ассоциации  $A_i + B_j \rightarrow C_\alpha$ . Отрицательные диагональные  $\langle C_\alpha | \hat{R}_{\mathcal{C}} | C_\alpha \rangle$  элементы квадратной матрицы  $\hat{R}_{\mathcal{C}}$  размерности  $N_C \times N_C$  дают полную константу скорости диссоциации  $C_\alpha$ , а положительные недиагональные элементы  $\langle C_\beta | \hat{R}_{\mathcal{C}} | C_\alpha \rangle$  – константу скорости реакции  $C_\alpha \rightarrow C_\beta$ . Здесь следует отметить, что такая реакция протекает не в результате мономолекулярных трансформаций  $C_\alpha \rightarrow C_\beta$ , которые были полностью исключены из рассмотрения, а обусловлена реакциями пар  $[A_i \dots B_j]$ , образующихся при диссоциации  $C_\alpha$ . В результате ее скорость, в отличии от скорости любых

мономолекулярных процессов, зависит от относительных подвижностей реагентов в парах  $[A_i \dots B_j]$ . Путем реакции  $C_\alpha \rightarrow C_\beta$  может быть, например, диссоциация  $C_\alpha$  с образованием пары молекул  $[A_i \dots B_j]$  (фактически, столкновительного комплекса) с последующей реакцией  $[A_i \dots B_j] \rightarrow C_\beta$ . Другим путем реакции  $C_\alpha \rightarrow C_\beta$  может являться, например, следующий:  $C_\alpha \rightarrow [A_i \dots B_j] \rightarrow [A_k \dots B_l] \rightarrow C_\beta$ .

Теперь приведем явные выражения для констант скорости в уравнениях (1.5.11):

$$\begin{aligned}\hat{R}_{AB} &= \left( \hat{E} - \hat{\mathcal{K}}_{AB} \hat{G} \right)^{-1} \hat{\mathcal{K}}_{AB} = \hat{\mathcal{K}}_{AB} \left( \hat{E} - \hat{G} \hat{\mathcal{K}}_{AB} \right)^{-1}, \\ \hat{R}_d &= \left( \hat{E} - \hat{\mathcal{K}}_{AB} \hat{G} \right)^{-1} \hat{\mathcal{K}}_d, \quad \hat{R}_a = \hat{\mathcal{K}}_a \left( \hat{E} - \hat{G} \hat{\mathcal{K}}_{AB} \right)^{-1}, \\ \hat{R}_C &= \hat{\mathcal{K}}_C + \hat{\mathcal{K}}_a \hat{G} \hat{R}_d = \hat{\mathcal{K}}_C + \hat{R}_a \hat{G} \hat{\mathcal{K}}_d.\end{aligned}\tag{1.5.13}$$

Здесь  $\hat{E}$  – единичная матрица размерности  $N_A N_B \times N_A N_B$ ,  $\hat{G}$  – диагональная матрица размерности  $N_A N_B \times N_A N_B$  с элементами  $\langle A_i B_j | \hat{G} | A_i B_j \rangle = 1/k_{D_{ij}}$  (где  $k_{D_{ij}} = 4\pi(R_{A_i} + R_{B_j})(D_{A_i} + D_{B_j})$  – диффузионная константа скорости для выделенной пары реагентов  $A_i, B_j$ ), как следует из (1.4.16). Остальные матрицы выражаются через соответствующие константы скорости, как показано в (1.4.12). Все кинетические и диффузионные константы скорости можно далее рассматривать в качестве входных данных теории, необходимых для расчета зависящих от подвижностей констант скорости реакций (1.2.1) и (1.2.3). Таким образом, для нахождения констант скорости для конкретной реакционной схемы требуется вычислить 4 матрицы, определенных выражением (1.5.13), подставляя операторы из (1.4.12). Эта процедура стандартна и требует только лишь умножения и обращения матриц. Поэтому процедуру расчета легко формализовать, например, при помощи современных программ для аналитических расчетов (*Mathematica* или *Maple*). В то же время, решение уравнений в модели столкновительных комплексов не может быть формализовано и стандартизовано таким образом. Теперь продемонстрируем, как рассчитывать константы скорости для выбранной в качестве примера реакции (1.5.1).

После определения “эффективных” частиц и их “состояний” решение проблемы в рамках ИТВ становится очевидным. В исследуемом случае “эффективные” частицы определяются следующим образом:

$$\mathcal{A} = \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix}, \quad \mathcal{B} = \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \end{pmatrix}, \quad \mathcal{C} = (C).\tag{1.5.14}$$

Прямое произведение векторов концентраций  $N_{\mathcal{A}} \otimes N_{\mathcal{B}}$  записываются как

$$N_{\mathcal{A}} = \begin{pmatrix} N_{A_1} \\ N_{A_2} \end{pmatrix}, \quad N_{\mathcal{B}} = \begin{pmatrix} N_{B_1} \\ N_{B_2} \end{pmatrix}, \quad N_{\mathcal{C}} = (N_C), \quad N_{\mathcal{A}} \otimes N_{\mathcal{B}} = \begin{pmatrix} N_{A_1}N_{B_1} \\ N_{A_1}N_{B_2} \\ N_{A_2}N_{B_1} \\ N_{A_2}N_{B_2} \end{pmatrix}. \quad (1.5.15)$$

Матрицы, определенные в общем виде в (1.4.12), имеют вид:

$$\hat{\mathcal{K}}_{AB} = \begin{pmatrix} -k_f & 0 & 0 & k_b \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ k_f & 0 & 0 & -k_b - k_a \end{pmatrix}, \quad \hat{\mathcal{K}}_d = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ k_d \end{pmatrix}, \quad \hat{\mathcal{K}}_a = (0 \ 0 \ 0 \ k_a), \quad \hat{\mathcal{K}}_{\mathcal{C}} = -k_d, \quad (1.5.16)$$

где  $\hat{G} = \hat{E}/k_D$ . Поскольку  $\mathcal{C}$  имеет только одно “состояние”, матрицы  $\hat{\mathcal{K}}_d$  и  $\hat{\mathcal{K}}_a$  превращаются в вектор-столбец и вектор-строку соответственно, а  $\hat{\mathcal{K}}_{\mathcal{C}}$  становится скаляром.

Матричное умножение, выполняемое в соответствии с (1.5.13), дает следующий вид операторов  $\hat{R}_{AB}, \hat{R}_d, \hat{R}_a, \hat{R}_{\mathcal{C}}$ :

$$\hat{R}_{AB} = \begin{pmatrix} -k_1 & 0 & 0 & k_2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ k_5 & 0 & 0 & -k_4 \end{pmatrix}, \quad \hat{R}_d = \begin{pmatrix} k_3 \\ 0 \\ 0 \\ k_6 \end{pmatrix}, \quad \hat{R}_a = (k_8 \ 0 \ 0 \ k_9), \quad \hat{R}_{\mathcal{C}} = -k_7. \quad (1.5.17)$$

Константы скорости определены выше в (1.5.6). Подстановка их значений в общие уравнения (1.5.12) дает те же кинетические уравнения на концентрации, что и (1.5.5).

Разумеется, выражения для констант скорости, полученные в рамках обоих подходов – ИТВ и модели столкновительных комплексов, совпадают для выбранной нами реакции (1.5.1), равно как и для любой другой диффузионно-контролируемой реакции. Тем не менее, формализм ИТВ гораздо удобнее для расчетов, поскольку модель столкновительных комплексов требует явного определения всех промежуточных частиц-комплексов (вообще говоря, квазичастиц) и решение большого числа дополнительных уравнений. Поскольку общее решение этих уравнений неизвестно, данная (весыма громоздкая при большом числе стадий реакции) процедура должна выполняться заново для каждого частного случая. В свою очередь, ИТВ позволяет записать кинетические уравнения в общем виде (1.5.12) и дает общее формальное решение для констант скорости (1.5.13).

## 1.6 Учет начальных парных корреляций частиц

Общая ИТВ, развитая в данной работе, тем не менее, имеет ряд ограничений, поскольку все пространственные корреляции между частицами в начальный момент времени считались равными нулю. Однако, учет корреляций является весьма важным для описания целого ряда фотохимических и радиационнохимических реакций. В частности, типичным процессом является образование изолированных геминальных пар реагентов при импульсном световом или радиационном воздействии на жидкие растворы. Корреляции молекул (как правило, свободных радикалов или ион-радикалов) в парах характеризуются начальным пространственным распределением  $\varphi(\mathbf{r})$ , где  $\mathbf{r}$  – вектор, соединяющий центры масс партнеров. Партнеры по геминальной паре могут либо прореагировать друг с другом, либо выйти в объем растворителя за счет диффузии, где они могут встречать молекулы, изначально принадлежавшие другим геминальным парам. Кинетика реакции геминальных пар и пар реагентов, встречающихся в объеме растворителя, качественно различная. Например, если при  $t = 0$  существуют РП  $[A^\bullet \dots B^\bullet]$ , может формироваться лишь один продукт  $AB$  геминальной рекомбинации, тогда как рекомбинация радикалов в объеме может приводить также и к образованию продуктов  $AA$  и  $BB$  при встрече двух радикалов  $A^\bullet$  или  $B^\bullet$  соответственно. Как правило, такие radicalные реакции спин-селективны и протекают лишь из синглетного состояния промежуточных РП, при этом магнитные эффекты в формировании продуктов  $AB$  и  $AA$  (либо  $BB$ ) существенно различаются [30]. Таким образом, учет начальных парных корреляций частиц важен и для развития теоретической спиновой химии, которая изучает влияние магнитных полей на кинетику реакций с участием радикалов.

Несмотря на то, что при выводе ИТВ все начальные корреляции реагентов  $A_i, B_j, C_k$  считались равными нулю, мы покажем, что ее общая формулировка допускает описание важного частного случая наличия парных корреляций  $[A_i \dots B_j]$  при  $t = 0$ , что соответствует наличию геминальных пар реагентов. Таким образом, метод позволяет описывать многостадийные реакции на широком диапазоне времен, т.е. от геминальной до объемной стадии реакций.

Предположим, что при  $t = 0$  в растворе имеются коррелированные пары реагентов  $[\mathcal{A} \dots \mathcal{B}]$ . Их происхождение, как правило, следующее. Представим себе, что

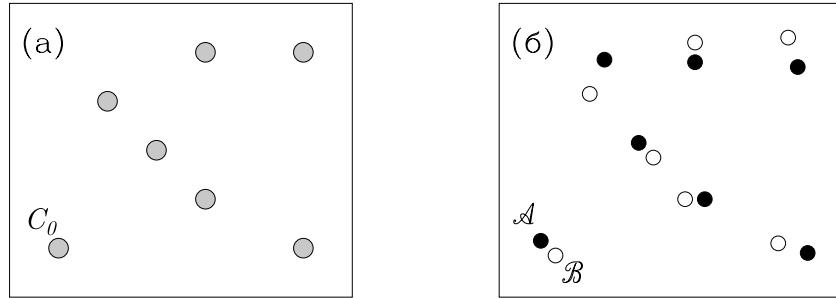


Рис. 1.2: Схема образования изолированных коррелированных пар  $[\mathcal{A} \dots \mathcal{B}]$  при быстрой диссоциации молекул  $C_0^*$ . Изначально молекулы  $C_0$  равномерно распределены в пространстве (а), за время  $t = \tau^*$  их диссоциация приводит к формированию пар  $[\mathcal{A} \dots \mathcal{B}]$  (б). Распределения как  $\mathcal{A}$ , так и  $\mathcal{B}$ , однородны, но коррелированы друг с другом.

изначально по раствору были равномерно распределены некоторые молекулы  $C_0$ . При  $t = -0$  они были мгновенно переведены излучением в возбужденное состояние  $C_0^*$ . Будем считать далее, что время жизни этого состояния очень короткое и после разрыва одной из связей  $C_0^*$  образуются пары  $[\mathcal{A} \dots \mathcal{B}]$ . Данная реакция будет далее считаться необратимой, а характерное время ее протекания  $\tau^*$  – гораздо короче любого другого временного параметра, характеризующего кинетику многостадийной реакции (1.2.1), (1.2.2), (1.2.3). Физически это означает, что при  $t = \tau^* \approx 0$  в растворе образуются пары реагентов  $[A_i \dots B_j]$ . Схема такого образования пар изображена на Рис.1.2. При  $t < 0$  в растворе присутствуют лишь равномерно распределенные молекулы  $C_0$  (Рис.1.2а), при  $t = -0$  образуются  $C_0^*$  из основного состояния  $C_0$ , которые при  $t \approx \tau^*$  превращаются в изолированные пары  $[\mathcal{A} \dots \mathcal{B}]$ . Несмотря на то, что распределение как  $\mathcal{A}$ , так и  $\mathcal{B}$ , однородно, их положения коррелированы друг относительно друга, т.е. существуют парные корреляции  $\mathcal{A}$  и  $\mathcal{B}$  (Рис.1.2б).

Общие уравнения ИТВ (1.4.8) не содержат никаких ограничений на скорости процессов диссоциации. Поэтому можно включить реакции



в общую схему (1.2.1), (1.2.2), (1.2.3). Будем считать, что все пары  $[A_i \dots B_j]$  образуются с одинаковой скоростью  $k^* = 1/\tau^*$  (это предположение делается лишь для

упрощения промежуточных расчетов) и что  $k^*$  гораздо больше  $1/\tau_d$  и скорости любой другой реакции. Начальное распределение пар  $[\mathcal{A} \dots \mathcal{B}]$  по их “состояниям” и расстояниям  $\mathbf{r}$  зададим при помощи вектора  $\hat{\varphi}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r})$ , определенного на коллективном базисе двух “частиц” (1.2.45). Также введем следующее условие нормировки для  $\hat{\varphi}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r})$ :

$$\text{Tr}_{\mathcal{AB}} \int d\mathbf{r} \hat{\varphi}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}) = 1. \quad (1.6.2)$$

Определение “частиц”  $\mathcal{A}$  и  $\mathcal{B}$  будет оставаться неизменным в отличие от определения “частицы”  $\mathcal{C}$ . Введем новую “эффективную” частицу  $\mathcal{C}'$  вместо  $\mathcal{C}$ :

$$\mathcal{C}' = \begin{pmatrix} C_0^* \\ C_1, \mu_{C_1} \\ C_1, \nu_{C_1} \\ \vdots \\ C_2, \mu_{C_2} \\ C_2, \nu_{C_2} \\ \vdots \\ C_{N_C}, \mu_{C_{N_C}} \\ C_{N_C}, \nu_{C_{N_C}} \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (1.6.3)$$

“Матрицу плотности”  $\mathcal{C}$  следует заменить на величину  $\hat{\sigma}'_{\mathcal{C}}$  – “матрицу плотности”  $\mathcal{C}'$ , а ядра  $\hat{\Sigma}_d$  и  $\hat{\Sigma}_{\mathcal{C}}$ , описывающие процессы диссоциации, – на  $\hat{\Sigma}'_d$  и  $\hat{\Sigma}'_{\mathcal{C}}$  в уравнениях ИТВ (1.4.8). Также следует добавить дополнительные элементы операторов  $\hat{V}_{\mathcal{C}}$  и  $\hat{V}_d$ , соответствующие новому каналу диссоциации (1.6.1). Они имеют вид:

$$\langle C_0^* | \hat{V}_{\mathcal{C}} | C_0^* \rangle = -k^*, \quad (1.6.4)$$

$$\langle A_i, \alpha_{A_i} \beta_{A_i}; B_j, \gamma_{B_j} \epsilon_{B_j} | \hat{V}_d | C_0^* \rangle = k^* \{ \hat{\varphi}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}) \}_{A_i, \alpha_{A_i} \beta_{A_i}; B_j, \gamma_{B_j} \epsilon_{B_j}}.$$

Теперь распишем член, содержащий  $\hat{\Sigma}'_d$ , пользуясь определением ядер (1.4.9):

$$\int_0^t \hat{\Sigma}'_d(t-\tau) \hat{\sigma}'_{\mathcal{C}}(\tau) d\tau = \int_0^t \hat{\Sigma}_d(t-\tau) \hat{\sigma}_{\mathcal{C}}(\tau) d\tau + k^* \int d\mathbf{r} \hat{\varphi}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}) [C_0^*](t) \quad (1.6.5)$$

$$+ k^* \int_0^t d\tau \int d\mathbf{r} \hat{W}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}_0 \hat{G}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r} | \mathbf{r}_0, t-\tau) \hat{\varphi}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}_0) [C_0^*](\tau).$$

Зависимость концентрация  $C_0^*$  от времени (моноэкспоненциальный распад) легко вычисляется

$$[C_0^*](t) = N_0 \exp(-t/\tau^*) \equiv N_0 \exp(-k^* t), \quad N_0 = [C_0^*](t=0) \quad (1.6.6)$$

и изменяется гораздо быстрее, чем любой из элементов  $\hat{\hat{G}}_{\mathcal{AB}}$ . Поэтому в подынтегральном выражении в (1.6.5) можно приближенно записать для функции Грина

$$\hat{\hat{G}}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}|\mathbf{r}_0, t - \tau) \approx \hat{\hat{G}}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}|\mathbf{r}_0, t). \quad (1.6.7)$$

Это справедливо из-за дельта-образного поведения экспоненциальной функции под интегралом:

$$\lim_{k^* \rightarrow \infty} k^* \exp(-k^* t) = \delta(t). \quad (1.6.8)$$

Интегрирование по  $\tau$  в уравнении (1.6.5) позволяет получить при  $t > \tau^*$ :

$$\begin{aligned} \int_0^t \hat{\hat{\Sigma}}'_d(t - \tau) \hat{\sigma}'_C(\tau) d\tau &= \int_0^t \hat{\hat{\Sigma}}_d(t - \tau) \hat{\sigma}_C(\tau) d\tau + N_0 \int d\mathbf{r} \hat{\varphi}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}) \delta(t) \\ &+ N_0 \int d\mathbf{r} \hat{W}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}_0 \hat{\hat{G}}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}|\mathbf{r}_0, t) \hat{\varphi}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}_0). \end{aligned} \quad (1.6.9)$$

Первый член, как и ранее, описывает диссоциацию  $C_1, \dots, C_{N_C}$ , второй член изменяет начальное условие для  $A_i$  и  $B_k$  (поскольку при диссоциации  $C_0^*$  мгновенно образуются  $N_0$  “частиц”  $\mathcal{A}$  и  $N_0$  “частиц”  $\mathcal{B}$ ), третий член отвечает рекомбинации партнеров изолированных пар. Его структура совпадает с результатами Пуртова и Докторова для кинетики реакций геминальных пар [45].

Второй интегральный член, содержащий  $\hat{\hat{\Sigma}}'_C$ , переписывается аналогичным образом. Поскольку концентрация  $C_0^*$  известна из уравнения (1.6.6), необходимо только переписать элементы  $\hat{\hat{\Sigma}}'_C(t - \tau) \hat{\sigma}'_C(\tau)$  в базисе “частицы”  $\mathcal{C}$ . Подставляя определения ядер из (1.4.9), получаем:

$$\begin{aligned} \int_0^t \hat{\hat{\Sigma}}'_C(t - \tau) \hat{\sigma}'_C(\tau) d\tau &= \int_0^t \hat{\hat{\Sigma}}_C(t - \tau) \hat{\sigma}_C(\tau) d\tau \\ &+ k^* \int_0^t d\tau \int d\mathbf{r} \hat{V}_a(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}_0 \hat{\hat{G}}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}|\mathbf{r}_0, t - \tau) \hat{\varphi}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}_0) [C_0^*](\tau). \end{aligned} \quad (1.6.10)$$

Функция Грина  $\hat{\hat{G}}_{\mathcal{AB}}$  под интегралом приближенно заменяется выражением (1.6.7).

Тогда при  $t > \tau^*$  можно заменить (1.6.10) следующим образом:

$$\begin{aligned} \int_0^t \hat{\hat{\Sigma}}'_C(t - \tau) \hat{\sigma}'_C(\tau) d\tau &= \int_0^t \hat{\hat{\Sigma}}_C(t - \tau) \hat{\sigma}_C(\tau) d\tau + N_0 \int d\mathbf{r} \hat{V}_a(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}_0 \hat{\hat{G}}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}|\mathbf{r}_0, t) \hat{\varphi}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}_0). \end{aligned} \quad (1.6.11)$$

Первый член при этом не изменяется, а второй описывает образование молекул  $C_1, \dots, C_{N_C}$  при рекомбинации изолированных пар реагентов [45], а  $\hat{\hat{\Sigma}}_{\mathcal{AB}}$  и  $\hat{\hat{\Sigma}}_a$  остаются неизменными.

Таким образом, можно записать конечные уравнения ИТВ с учетом парных начальных корреляций:

$$\begin{aligned} \left( \partial_t - \hat{\hat{Q}}_{\mathcal{A}} \right) \hat{\sigma}_{\mathcal{A}}(t) &= \text{Tr}_{\mathcal{B}} \int_0^t \hat{\hat{\Sigma}}_{\mathcal{AB}}(t-\tau) \hat{\sigma}_{\mathcal{A}}(\tau) \otimes \hat{\sigma}_{\mathcal{B}}(\tau) d\tau \\ &\quad + \text{Tr}_{\mathcal{B}} \int_0^t \hat{\hat{\Sigma}}_d(t-\tau) \hat{\sigma}_{\mathcal{C}}(\tau) d\tau + \text{Tr}_{\mathcal{B}} \hat{\hat{F}}_{\mathcal{AB}}(t), \\ \left( \partial_t - \hat{\hat{Q}}_{\mathcal{B}} \right) \hat{\sigma}_{\mathcal{B}}(t) &= \text{Tr}_{\mathcal{A}} \int_0^t \hat{\hat{\Sigma}}_{\mathcal{AB}}(t-\tau) \hat{\sigma}_{\mathcal{A}}(\tau) \otimes \hat{\sigma}_{\mathcal{B}}(\tau) d\tau \\ &\quad + \text{Tr}_{\mathcal{A}} \int_0^t \hat{\hat{\Sigma}}_d(t-\tau) \hat{\sigma}_{\mathcal{C}}(\tau) d\tau + \text{Tr}_{\mathcal{A}} \hat{\hat{F}}_{\mathcal{AB}}(t), \\ \left( \partial_t - \hat{\hat{Q}}_{\mathcal{C}} \right) \hat{\sigma}_{\mathcal{C}}(t) &= \int_0^t \hat{\hat{\Sigma}}_a(t-\tau) \hat{\sigma}_{\mathcal{A}}(\tau) \otimes \hat{\sigma}_{\mathcal{B}}(\tau) d\tau + \int_0^t \hat{\hat{\Sigma}}_c(t-\tau) \hat{\sigma}_{\mathcal{C}}(\tau) d\tau + \hat{\hat{F}}_{\mathcal{C}}(t). \end{aligned} \quad (1.6.12)$$

Интегральные члены при этом те же, что и в исходных уравнениях (1.4.8) и описывают кинетику реакций в объеме растворителя, а источники в уравнениях – кинетику геминальных реакций. Они имеют вид:

$$\begin{aligned} \hat{\hat{F}}_{\mathcal{AB}}(t) &= N_0 \int d\mathbf{r} \hat{\hat{W}}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}_0 \hat{\hat{G}}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}|\mathbf{r}_0, t) \hat{\varphi}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}_0), \\ \hat{\hat{F}}_{\mathcal{C}}(t) &= N_0 \int d\mathbf{r} \hat{\hat{V}}_a(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}_0 \hat{\hat{G}}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}|\mathbf{r}_0, t) \hat{\varphi}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}_0). \end{aligned} \quad (1.6.13)$$

Начальные условия для  $\hat{\sigma}_{\mathcal{A}}, \hat{\sigma}_{\mathcal{B}}$  записываются как

$$\hat{\sigma}_{\mathcal{A}}(t=0) = \hat{\rho}_{\mathcal{A}} + N_0 \text{Tr}_{\mathcal{B}} \int d\mathbf{r} \hat{\varphi}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}), \quad \hat{\sigma}_{\mathcal{B}}(t=0) = \hat{\rho}_{\mathcal{B}} + N_0 \text{Tr}_{\mathcal{A}} \int d\mathbf{r} \hat{\varphi}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}). \quad (1.6.14)$$

Отметим, что имеется близкая аналогия между данными уравнениями и уравнениями физической кинетики в присутствии начальных корреляций молекул. Как и в неравновесной статистической механике [98], источники в уравнениях ИТВ отвечают начальным корреляциям. Как правило, начальные корреляции необходимо принимать во внимание уже на стадии многочастичного вывода уравнений. Однако, такой подход может оказаться чрезвычайно трудоемким. Предложенный здесь метод учета корреляций, напротив, не требует дополнительного развития многочастичных методов, хотя и не является универсальным. Это упрощение стало возможным благодаря тому, что здесь ИТВ была развита для весьма общей схемы реакции.

Как и ранее, интегро-дифференциальные уравнения ИТВ можно представить и в дифференциальной форме, записав полученное ранее уравнение для МКФ  $\hat{\sigma}_{\mathcal{AB}}$  (1.4.4) с новым начальным условием:

$$\hat{\sigma}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}, t=0) = \hat{\varphi}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}). \quad (1.6.15)$$

Ненулевое значение данной МКФ отражает наличие в системе при  $t \approx \tau^* \approx 0$  изолированных пар “частиц”  $[\mathcal{A} \dots \mathcal{B}]$  с распределением по пространству и “состояниям”, задаваемым вектором распределения  $\hat{\varphi}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r})$ .

Следует отметить, что учет геминальных стадий реакций ранее производился для элементарных реакций Вэйтром [109], а также Юнгом и Ли [110], результаты последних [110] находятся в хорошем согласии с результатами численного моделирования [111]. К сожалению, данные результаты не являются общими и не могут быть распространены на многостадийные реакции.

## 1.7 Заключение

Таким образом, интегральная теория встреч была обобщена для описания многостадийных химических реакций в жидкости, содержащих мономолекулярные и бимолекулярные стадии, а также стадии обратимой ассоциации-диссоциации. Для этого был развит формализм “эффективных” частиц, который позволяет записывать кинетические уравнения в универсальной матричной форме, на его основе были разработаны матричные многочастичные методы описания реакционных систем. Для вывода уравнений ИТВ было определено матричное пространство Фока, далее были получены иерархии для ЧМП и МКФ. Известный из литературы для элементарных реакций способы замыкания иерархий позволили получить уравнения ИТВ в их наиболее общем финальном виде. Данные уравнения увляются интегро-дифференциальными и не всегда могут быть сведены к традиционным дифференциальным уравнениям химической кинетики. При этом показано, что ИТВ является предпочтительным методом не только для описания нестационарных эффектов в химической кинетике, но и для расчета стационарных констант скорости многостадийных диффузионно-контролируемых реакций. Также ИТВ допускает рассмотрение кинетики реакций молекул с внутренними квантовыми состояниями (например, спиновыми) и учет начальных парных корреляций реагентов.

Проведенное обобщение ИТВ позволяет универсальным нефеноменологическим образом описывать многостадийные реакции вне зависимости от их сложности. Применение ИТВ к ряду конкретных задач (описание кинетики реакций с участием метастабильных частиц, реакций ВЭО, ХПЯ белков) является предметом второй

главы.

## Глава 2

# Применение теории встреч для описания кинетики реакций метастабильных частиц и свободных радикалов

В данной главе полученные кинетические уравнения ИТВ многостадийных реакций будут использованы для описания кинетики реакций короткоживущих метастабильных частиц, а также процессов с участием радикалов. Будут продемонстрированы отличия ИТВ от формальной химической кинетики. Будет детально исследовано влияние реакций вырожденного электронного обмена (ВЭО) на спиновую динамику ион-радикалов и пределы применимости традиционных методов описания ВЭО. Также ИТВ будет впервые применена для описания времяразрешенной химической поляризации ядер (ХПЯ), возникающей в фотохимических реакциях белковых молекул. В данном случае существенным усложнением задачи является то, что реакции, приводящие к формированию ХПЯ не только спин-селективны, но и стереоспецифичны, т.е. протекают с разной скоростью при разной взаимной ориентации реагентов. Изложенные в данной главе результаты получены в работах [70, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120].

## 2.1 Обзор литературы

В обзоре литературы мы рассмотрим методы расчета эффектов диффузионного движения в кинетике реакций, основные преимущества ИТВ для описания кинетики реакций с участием короткоживущих метастабильных частиц, особенности проявлений реакций ВЭО в ЭПР-спектроскопии и основы метода ХПЯ для изучения структуры и динамики белковых молекул.

### 2.1.1 Расчет кинетических коэффициентов интегральной теории встреч

Как следует из общих выражений для ядер ИТВ (1.4.9), все кинетические коэффициенты могут быть выражены через функции Грина партнеров  $A_i$  и  $B_j$  по бимолекулярным реакциям  $A_i + B_j \rightarrow \text{Продукты}$  и скорости элементарного акта этих реакций. Наиболее простым способом это можно сделать в случае контактных реакций, когда ядра ИТВ выражаются через контактные значения функций Грина и матрицы реакционных констант скорости, как следует из выражений (1.4.13). Рассмотрим сначала простейшую необратимую бимолекулярную реакцию  $A_i + B_j \rightarrow \text{Продукты}$ , для которой при расчете ядра ИТВ достаточно знать лишь реакционную константу  $k_{ij}$  и один элемент функции Грина. Согласно, например, работе [108], где были получены выражения для функции Грина свободной изотропной диффузии в трехмерном пространстве с отражающим граничным условием при контакте двух сферических частиц, он равен:

$$\begin{aligned} \langle A_i, \alpha_{A_i} \beta_{A_i}; B_j, \gamma_{B_j} \epsilon_{B_j} | \hat{\mathcal{G}}_{AB}(R|R, t) | A_i, \alpha_{A_i} \beta_{A_i}; B_j, \gamma_{B_j} \epsilon_{B_j} \rangle &= \frac{\mathcal{G}_{ij}(t)}{k_{D_{ij}}} \\ &= \frac{\mathcal{G}_{ij}(t)}{4\pi(R_{A_i} + R_{B_j})(D_{A_i} + D_{B_j})}, \end{aligned} \quad (2.1.1)$$

где Лаплас-образ новой функции  $\mathcal{G}_{ij}$  задается следующим выражением:

$$\mathcal{G}_{ij}^L(s) = \frac{1}{1 + \sqrt{sR_{ij}^2/D_{ij}}} = \frac{1}{1 + \sqrt{s\tau_{d_{ij}}}}. \quad (2.1.2)$$

Это дает следующее уравнение на концентрации:

$$\frac{dN_{A_i}(t)}{dt} = \frac{dN_{B_j}}{dt} = -k_{ij} \int_0^t F(t-\tau) N_{A_i}(\tau) N_{B_j}(\tau) d\tau, \quad (2.1.3)$$

где Лаплас-образ ядра ИТВ равен [19, 20]:

$$F^L(s) = \frac{1}{1 + \frac{k_{ij}}{k_{D_{ij}}} \frac{1}{1 + \sqrt{s\tau_{d_{ij}}}}}, \quad (2.1.4)$$

что дает классическую формулу Коллинза-Кимбалла (1.1.6) для стационарной константы скорости. Таким образом, зависимость от относительной подвижности реагентов (т.е. от коэффициента относительной диффузии  $D_{ij}$ ) выражается через два параметра: диффузионную константу скорости  $k_{D_{ij}}$  и продолжительность встречи  $\tau_{d_{ij}}$ .

Для получения ядер уравнений ИТВ для полной схемы многочастичной реакции расчет свободной функции Грина усложняется. Тем не менее, если для каждой из реакций (1.2.1) и (1.2.3) коэффициенты относительной диффузии  $D_{ij}$  и расстояния наибольшего сближения  $R_{ij}$  пар реагентов  $[A_i \dots B_j]$  совпадают и равны  $D$  и  $R$ , соответственно, полная свободная функция Грина равна [20]

$$\hat{\mathcal{G}}_{AB}(R|R, t) = \exp\left(\hat{\hat{Q}}_{AB}t\right) \mathcal{G}(t)/k_D, \quad (2.1.5)$$

где

$$\mathcal{G}^L(s) = \frac{1}{1 + \sqrt{sR^2/D}} = \frac{1}{1 + \sqrt{s\tau_d}}. \quad (2.1.6)$$

В более сложных случаях, когда  $\hat{\hat{Q}}_{AB} \neq 0$  и коэффициенты диффузии и расстояния наибольшего сближения произвольны, аналитический расчет функций Грина по-прежнему возможен, хотя и заметно усложняется. В данной работе, однако, такие ситуации рассматриваться не будут.

Также возможен расчет функций Грина при наличии кулоновского взаимодействия частиц, что было сделано в работах Хонга и Нулади [121], а также Жарикова и Шохирева [122]. К сожалению, в оригинальных работах присутствует опечатка, на которую указано в работе [87]. В присутствии кулоновского притяжения реагентов результат для  $\mathcal{G}^L(s)$  записывается как

$$\begin{aligned} \mathcal{G}^L(s) &= \frac{1}{\mu_0(R) + \kappa(R, s)}, & \mu_0(R) &= \frac{1/\phi}{\exp(1/\phi) - 1}, \\ \kappa(R, s) &= \frac{s\tau_d + [\alpha(R)/\rho(R)]\sqrt{s\tau_d}}{\sqrt{s\tau_d} + \alpha(R)}, & \rho(R) &= \phi^2 \exp(1/\phi)[1 - \exp(-1/\phi)]^2; \\ \alpha(R) &= \frac{\phi^3[e^\psi + e^{-\psi} - 2] - \phi}{\frac{1}{6}[Ei(\psi) - e^\psi(\phi + \phi^2 + 2\phi^3)] + \frac{1}{6}[E_1(\psi) - e^{-\psi}(\phi - \phi^2 + 2\phi^3)] + \frac{2}{3}\phi^2 + \phi}, \end{aligned} \quad (2.1.7)$$

где  $\phi = R/R_c$ ,  $\psi = 1/\phi$ ,  $Ei$  и  $E_1$  – интегральные экспоненциальные функции,  $R_c$  – радиус Онзагера.

Выражение всех кинетических коэффициентов через значения диффузационной константы скорости и продолжительность встречи возможно и в более сложных случаях. Например, в ситуации, когда скорость элементарного акта бимолекулярной реакции экспоненциально зависит от расстояния  $r$  между реагентами:

$$W(r) = W_m \exp\left(-\frac{r - R}{L}\right). \quad (2.1.8)$$

Здесь  $W_m$  – скорость реакции при наибольшем сближении реагентов,  $L$  – характерная ширина реакционной зоны. Реакция, характеризующаяся скоростью элементарного акта (2.1.8), может считаться контактной, если выполнены условия [76, 83]

$$L \ll R, \quad W_m \frac{L^2}{D} \ll 1. \quad (2.1.9)$$

Тогда реакционная константа скорости записывается обычным образом:

$$k = 4\pi \int W(r)r^2 dr \approx 4\pi R^2 LW_m. \quad (2.1.10)$$

При замедлении диффузии вторая часть условия (2.1.9) может нарушаться, однако, как было установлено в [76, 83], при выполнении первой части условия (2.1.9), реакцию все еще можно рассматривать как контактную в рамках модели эффективной “черной” сферы. Это соответствует диффузионно-контролируемой реакции с контактным радиусом, равным

$$R_s = R + L[\ln(\gamma^2 \beta_m) + 2\Theta(\beta_m, \chi)], \quad (2.1.11)$$

где  $\chi = R/L$ ,  $\beta_m = W_m L^2 / D$ ,  $\gamma = \exp(\mathbf{C})$ ,  $\mathbf{C}$  – постоянная Эйлера, а функция  $\Theta(x, y)$  выражается через модифицированные функции Бесселя  $I_\nu(2\sqrt{x})$  и  $K_\nu(2\sqrt{x})$  следующим образом :

$$\Theta(x, y) = \frac{K_0(2\sqrt{x}) - y\sqrt{x}K_1(2\sqrt{x})}{I_0(2\sqrt{x}) + y\sqrt{x}I_1(2\sqrt{x})}. \quad (2.1.12)$$

Если радиус  $R_s$  становится больше, чем  $R + L$ , выражение (2.1.11) упрощается:

$$R_s = R + L \ln\left(\gamma^2 \frac{W_m L^2}{D}\right). \quad (2.1.13)$$

Т.е. фактически радиус реакции заменяется на эффективный в выражении для диффузионной константы скорости:  $k_D \rightarrow 4\pi R_s D$ . Аналогичным образом следует поступить и для параметра  $\tau_d$ , т.е. заменить  $R$  на  $R_s$  в его определении:  $\tau_d \rightarrow R_s^2/D$ . Существенно, что эффективный радиус реакции  $R_s$  возрастает при замедлении диффузии (росте вязкости растворителя).

Аналогично, замена радиуса реакции эффективным и определение параметров  $k_D$  и  $\tau_d$  возможны в случае стерически затрудненных реакций, когда только небольшая часть поверхности  $f \ll 1$  одного реагентов реакционно способна. В это ситуации замена расстояния наибольшего сближения эффективным радиусом реакции осуществляется следующим образом:  $R \rightarrow R_s = R\sqrt{f}$  [123]. Соответственно, “эффективные” значения  $k_D$  и  $\tau_d$  равны:

$$k_D \rightarrow k_D^{eff} = 4\pi\sqrt{f}RD = k_D\sqrt{f}, \quad \tau_d \rightarrow \tau_d^{eff} = fR^2/D = \tau_d f. \quad (2.1.14)$$

Для диффузионно-контролируемой реакции это дает нетривиальную нелинейную зависимость константы скорости стереоспецифической реакции от  $f$  [123]. Этот результат обусловлен клеточным эффектом и повторными контактами реагентов в ходе их встречи.

### 2.1.2 Кинетика реакций с участием метастабильных частиц

ИТВ является весьма эффективным методом описания кинетики реакций метастабильных реагентов и позволяет существенно корректировать результаты, полученные в рамках закона действия масс.

В частности, для простейшей реакции диффузионно-контролируемого необратимого тушения люминесценции  $A^* + B \rightarrow A + B$  квантовый выход люминесценции  $\eta$  описывается классическим законом Штерна-Фольмера [25]

$$\eta^{-1} = 1 + \tau_A N_B k_Q \quad (2.1.15)$$

с константой тушения  $k_Q$ , равной  $k_D$  в рамках закона действия масс и равной  $k_D(1 + \sqrt{\tau_d/\tau_A})$  в рамках интегральной теории встреч, где  $\tau_A$  – время мономолекулярного распада  $A^* \rightarrow A$ . При коротких временах  $\tau_A$  (т.е. сравнимых с  $\tau_d$ ) различия между двумя результатами весьма существенны, поскольку в данном случае кинетика реакции тушения протекает на коротких временах, где скорость реакции существенно

отличается от стационарной, равной  $k_D$ . Данный эффект полностью игнорируется феноменологическим законом действия масс и может быть описан только в рамках подхода, оперирующего с зависящими от времени константами скорости (как, например, подход Смолуховского) или с функциями памяти интегро-дифференциальных уравнений (как, например, ИТВ).

Для обратимых реакций эффекты конечных времен жизни реагентов еще более существенны, что было впервые продемонстрировано для обратимой реакции  $A^* + B \leftrightarrow A + B^*$ , где частицы  $A^*$  и  $B^*$  релаксируют в основное состояние со скоростями  $k_A$  и  $k_B$  соответственно. Уравнения ИТВ для  $N_A = [A^*]$ ,  $N_B = [B^*]$  в этом случае при  $N_A, N_B \ll [A], [B]$  имеют вид [19, 20, 21]:

$$\frac{dN_A}{dt} = -k_A N_A - k_f [B] \int_0^t F(t-\tau) N_A(\tau) d\tau + k_r [A] \int_0^t F(t-\tau) N_B(\tau) d\tau; \quad (2.1.16a)$$

$$\frac{dN_B}{dt} = -k_B N_B - k_f [B] \int_0^t F(t-\tau) N_B(\tau) d\tau + k_r [A] \int_0^t F(t-\tau) N_A(\tau) d\tau. \quad (2.1.16b)$$

При  $k_A \neq k_B$  кинетика реакции не подчиняется закону действия масс даже на больших временах по сравнению с  $\tau_d$ . Если определить константы скорости прямой и обратной реакции обычным образом [19, 20, 21]

$$k_f(t) = k_f \int_0^t F(\tau) e^{k_A \tau} d\tau, \quad k_r(t) = k_r \int_0^t F(\tau) e^{k_B \tau} d\tau, \quad (2.1.17)$$

одна из констант скорости меняет знак, становясь отрицательной, и впоследствии расходится во времени [19, 20, 21]. Здесь  $k_f$  и  $k_r$  – реакционные константы скорости прямой и обратной реакции,  $F(t)$  – ядро ИТВ. Стационарные константы скорости можно формально ввести как [19, 20, 21]

$$k_f(t=\infty) = \frac{k_f}{1 + \frac{k_f}{k_D} + \frac{k_r}{k_D} \frac{1}{1 + \sqrt{\tau_d(k_B - k_A)}}}, \quad (2.1.18)$$

$$k_r(t=\infty) = \frac{k_r}{1 + \frac{k_r}{k_D} + \frac{k_f}{k_D} \frac{1}{1 + \sqrt{\tau_d(k_A - k_B)}}}.$$

Видно, что при  $\tau_A \neq \tau_B$  одна из стационарных “констант скорости” комплексна, что соответствует расходимости во времени соответствующего интеграла в (2.1.17). Как было показано авторами работ [19, 20, 21], кинетика реакции обратимого переноса

энергии носит существенно нестационарный характер (т.е. не подчиняется закону действия масс), при этом описание при помощи интегро-дифференциальных уравнений ИТВ по-прежнему справедливо как на коротких, так и на длинных временах.

### 2.1.3 Теоретическое описание процессов ВЭО

Реакции вырожденного электронного обмена (ВЭО)



являются типичными реакциями для ион-радикалов  $A^{+/-}$  в присутствии нейтральных молекул  $A$  [30]. Теоретическое исследование проявления этого процесса в магнитных эффектах химических реакций проводилось Шультеном и соавторами [124, 125]. Исследование влияния реакции (2.1.19) на наблюдаемые эффекты ХПЯ было проведено в [126]. Процессы типа (2.1.19) часто сопутствуют реакциям ион-радикальной рекомбинации, индуцированной радиационным воздействием на растворы углеводородов [30, 94, 127]. При этом реакцию (2.1.19) часто называют ион-молекулярной перезарядкой. Ее проявление исследовалось в спектрах оптически детектируемого ЭПР (ОД ЭПР) [128], МАРИ (английская аббревиатура от Magnetically Affected Reaction Yield) [129]. В области фотоиндуцированных ион-радикальных реакций влияние процесса (2.1.19) исследовалось также методами стимулированной [130] и динамической [131] поляризации ядер.

Во всех случаях модельное описание реакции (2.1.19) базировалось на представлении о марковском случайному процессе некоррелированных прыжков электронного спина по компонентам СТС ион-радикала. Частота этих прыжков  $\nu$  отождествлялась с частотой диффузионных встреч ион-радикалов  $A^{+/-}$  с нейтральными молекулами  $A$ . Такой подход [132, 133, 134] по существу эквивалентен уравнениям Мак-Коннела, хорошо известным в ЯМР [135], или теории внезапной модуляции, используемой для описания спектральной диффузии в спиновом эcho. В рамках подхода некоррелированной частотной миграции (НЧМ) спиновая динамика, обусловленная ВЭО, описывается следующим уравнением для матрицы плотности ион-радикалов  $\hat{\sigma}^{eN}$  [131]:

$$\partial_t \hat{\sigma}^{eN} = \hat{L}^{eN} \hat{\sigma}^{eN} - \frac{1}{\tau_0} [\hat{\sigma}^{eN} - \hat{\sigma}_{eq}^N \otimes \text{Tr}_{N'} \{ \hat{\sigma}^{eN'} \}]. \quad (2.1.20)$$

Здесь  $\hat{L}^{eN}$  – оператор Лиувилля, описывающий спиновую эволюцию ион-радикалов в отсутствии ВЭО (вызванную зеemanовским взаимодействием спинов с внешним

магнитным полем, сверхтонкими взаимодействиями и спиновой релаксацией),  $\hat{\sigma}_{eq}^N$  – равновесная ядерная матрица плотности нейтральной молекулы  $A$ . Таким образом, ВЭО вызывает некоррелированные случайные прыжки по спектру сверхтонкой структуры (СТС) ион-радикала, что может вызывать уширения и сдвиги линий его ЭПР-спектра. Параметр  $\tau_0$  имеет смысл характерного времени ВЭО и определяется концентрацией нейтральных молекул и константой скорости ВЭО  $k_0$ , которая задается выражением Коллинза-Кимбалла (1.1.6):

$$\frac{1}{\tau_0} = c_A k_0 = c_A \frac{k k_D}{k + k_D}, \quad (2.1.21)$$

где  $k$  и  $k_D$  – реакционная и диффузационная константы скорости. Однако такой результат, очевидно, игнорирует как обратимость реакции ВЭО (поскольку формула (1.1.6) была получена для необратимой реакции), так и спиновую эволюцию реагентов  $A^{+/-}$  и  $A$  (т.е. частотную миграцию) в ходе их диффузационной встречи. Такие эффекты должны проявляться, если произведение характерной скорости спиновой эволюции ион-радикалов  $\nu$  и продолжительности встречи  $\tau_d$  больше или порядка единицы.

Также следует отметить, что наличие частотной миграции было теоретически подтверждено при рассмотрении обменного уширения линий ЭПР радикалов парамагнитными частицами, т.е. при изучении процессов спинового обмена [136]. При этом характеристики феноменологической модели частотной миграции получили микроскопическую расшифровку [97] как в рамках модели внезапного включения обменного интеграла, так и в рамках квазирезонансной теории встреч [15]. Существенной коррекцией модели некоррелированных прыжков явилось наличие сдвига частоты линий спектра ЭПР уже в первом порядке по скорости обмена. Этот сдвиг обусловлен как секулярной частью обменного взаимодействия, так и разностью лармировских частот взаимодействующих парамагнитных частиц. Появление сдвига засчет секулярной части обменного взаимодействия достаточно очевидно. Такой сдвиг должен полностью отсутствовать при рассмотрении ВЭО. Установление наличия сдвига засчет разности лармировских частот в ВЭО требует последовательного теоретического рассмотрение, что и будет проделано в данной работе.

## 2.1.4 Основы применения метода ХПЯ для изучения структуры белков

Эффекты химической поляризации ядер (ХПЯ) возникают в продуктах радикальных реакциях вследствие различной скорости синглет-триплетной конверсии (и, следовательно, разной реакционной способности) в промежуточных радикальных парах в различных ядерных состояниях. В результате, выход продуктов зависит от их ядерных состояний. Это приводит к неравновесной населенности ядерных спиновых подуровней диамагнитных продуктов, что, в свою очередь, проявляется в их спектрах ЯМР, т.е. в аномальных интенсивностях и фазах ЯМР-линий. Качественное объяснение эффектов ХПЯ было дано в работах [137, 138], метод их количественного расчета в высоких магнитных полях был предложен Адрианом [139].

ХПЯ является весьма информативным методом изучения кинетики и механизмов радикальных реакций, поскольку обладает спектральной селективностью и информативностью метода ЯМР. Кроме того, развитие техники времязарезенной ХПЯ [140] с микросекундным временным разрешением позволяет исследовать быстрые реакции короткоживущих радикалов и ион-радикалов. Теоретические основы метода ХПЯ с временным разрешением к настоящему моменту были разработаны, а кинетики ХПЯ хорошо описываются системой уравнений, впервые полученной и использованной для моделирования экспериментальных кинетик в группе Фишера (университет Цюриха) [141, 142]. В рамках данного подхода ХПЯ радикалов  $P(R)$  и продуктов  $P(Pr)$  реакции  $R_1^\bullet + R_2^\bullet \rightarrow \text{Продукты}$  подчиняются уравнениям:

$$\begin{aligned} \frac{dP(R)}{dt} &= -k_t P(R) N_r - k_t \beta N_r^2 - \frac{P(R)}{T_1}, \\ \frac{dP(Pr)}{dt} &= k_t P(R) N_r + k_t \beta N_r^2, \end{aligned} \quad (2.1.22)$$

где  $k_t$  – константа скорости рекомбинации радикалов в объеме,  $T_1$  – время продольной релаксации ядерных спинов в радикалах,  $N_r$  – концентрация радикалов, в данном случае описываемая классическим кинетическим законом реакции второго порядка

$$N_r(t) = \frac{N_r^0}{1 + k_t N_r^0 t}, \quad (2.1.23)$$

а фактор  $\beta$  описывает формирование ХПЯ в реакциях объемной рекомбинации радикалов. Здесь считается, что геминальная стадия протекает на очень коротких временах

менах и формирует начальное условие для  $P(R)$  и  $P(Pr)$ :  $P(Pr) = -P(R) = P_{gem}$ .

Для получения определяемой в экспериментах поляризации продуктов следует сначала решить численно первое уравнение для  $P(R)$  в системе (2.1.22), а затем – второе на искомую ХПЯ продуктов. Фактор  $\beta$  удобнее представить в следующем виде

$$\beta = \gamma P_{gem} R_0. \quad (2.1.24)$$

Введенный здесь коэффициент  $\gamma$  равен  $\gamma_T = 3$  для триплетного предшественника первичной радикальной пары и  $\gamma_S = -1$  – для синглетного предшественника. Система уравнений (2.1.22) хорошо описывает экспериментальные данные по кинетике ХПЯ и используется для определения констант скорости радикальных реакций и времен  $T_1$ -релаксации ядер в радикалах.

В 1978 г. Каптейном было предложено использовать метод ХПЯ для изучения пространственной структуры белковых макромолекул [31, 143, 144]. В данном случае ХПЯ образуется в фотохимических реакциях с участием возбужденных молекул красителя и определенных аминокислотных остатков на поверхности белка, доступных для красителя. Интенсивности ХПЯ для различных остатков, равно как и скорости реакций красителя с ними должны зависеть от их доступности, т.е. метод позволяет получать структурную информацию – определять доступности аминокислотных остатков на поверхности белковой макромолекулы. Использование ХПЯ в данном случае дает ряд преимуществ по сравнению с традиционным методом ЯМР. Во-первых, ХПЯ дает большое усиление интенсивности линий ЯМР-спектров. Во-вторых, из 20 природных аминокислот только тирозин, триптофан, гистидин и метионин приобретают ХПЯ в фотохимических реакциях с красителями. В результате, спектры ХПЯ содержат относительно небольшое количество линий по сравнению со спектрами ЯМР, измеренными в равновесных условиях. Таким образом, метод ХПЯ дает возможность исследовать доступности четырех поляризуемых аминокислот на поверхности белков [32] и изменения их структуры во время фолдинга [145, 146].

Однако, недавние эксперименты по изучению ХПЯ небольших глобулярных белков в их нативных и ненативных состояниях показали, что данные по ХПЯ, полученные в условиях стационарного облучения светом, недостаточны для получения количественной информации о доступности аминокислотных остатков [33, 34, 147]. Поскольку стационарная ХПЯ содержит вклады продуктов не только геминальных,

но и объемных реакций, идею Каптейна о применении метода ХПЯ для определения доступностей остатков следует использовать более аккуратно. Времяразрешенные эксперименты показали, что только ХПЯ продуктов геминальных реакций напрямую связаны с доступностями, тогда как стационарная поляризация существенно отличается от нее из-за вторичных реакций в объеме и процессов ядерной  $T_1$ -релаксации в радикалах. Как показали недавние эксперименты [33, 34], определение времен  $T_1$ -релаксации в парамагнитном состоянии важны для анализа внутримолекулярной подвижности аминокислотных остатков в белковой макромолекуле. Более детальный анализ подвижностей и доступностей отдельных остатков из спектров и кинетик ХПЯ требует дальнейшего развития теории. Несмотря на то, что теория времяразрешенной ХПЯ хорошо развита [141, 148, 149], в случае белков имеется ряд трудностей, связанных с тем, что реакции молекул красителя с аминокислотными остатками на поверхности белка стереоспецифичны, что может приводить к нетривиальным зависимостям их скоростей от стерического фактора [123]. При этом стереоспецифична не только реакция остатков с возбужденными красителями, но и спин-селективные реакции радикалов остатков и красителя. Кроме того, если на поверхности белка в непосредственной близости друг от друга находятся два и более остатка (что достаточно типично для ряда белков), они будут конкурировать за молекулу красителя, что приведет к дополнительным усложнениям теории. Таким образом, для моделирования экспериментальных кинетик ХПЯ в данном случае необходим учет стереоспецифиности и спин-селективности фотохимических реакций, ядерной  $T_1$ -релаксации радикалов и эффектов конкуренции остатков за молекулы красителя. Соответствующее развитие теории времяразрешенной ХПЯ будет предложено в данной главе.

## 2.2 Кинетика реакций с участием метастабильных частиц

В данном разделе будет проведено детальное теоретическое исследование кинетики двух реакций с участием короткоживущих частиц. Как известно [19, 20, 21, 84], кинетика таких реакций, вообще говоря, не подчиняется закону действия масс ввиду расходности стационарных “констант скорости”, определяемых стандартным образом.

Данные эффекты нестационарной кинетики были проиллюстрированы на примере реакции обратимого (межмолекулярного) переноса энергии [19, 20, 21], т.е. реакции  $A^* + B \leftrightarrow A + B^*$ . Здесь мы будем изучать две другие реакции: обратимого внутримолекулярного переноса энергии  $A^{**} + B \leftrightarrow A^* + B$  и реакцию ассоциации-диссоциации  $A^* + B \leftrightarrow C^*$ , ранее подробно не исследовавшихся. Для обоих процессов следует ожидать нестационарных эффектов в кинетике реакции, также интересным моментом является сравнение двух реакций: в первом случае встреча возбужденной частицы со стабильной молекулой вызывает изменение возбужденного состояния, а во втором – обратимое связывание реагентов.

### 2.2.1 Реакция обратимого внутримолекулярного переноса возбуждения

В данном разделе мы проведем теоретическое изучение кинетики реакции внутримолекулярного переноса энергии между метастабильными состояниями  $A^{**}$  и  $A^*$ , индуцированного встречами с частицами  $B$ . Данный процесс описывается следующей реакционной схемой:



Примером такой реакции может служить, например, синглет-триплетная конверсия в возбужденных молекулах красителя, индуцированная встречами с частицами, содержащими тяжелые атомы (например, брома или йода) [150]. Изучение тушения флуоресценции красителей ведется достаточно давно. Диффузионно-контролируемое тушение возбужденных красителей в растворах было впервые обнаружено в работах [151, 152] и отражено в обзоре [153]. Поскольку частицы  $B$  не меняют своего химического состояния, а лишь катализируют переходы  $A^{**} \rightleftharpoons A^*$ , их концентрация  $c_B = [B]$  постоянна. Обе возбужденные частицы, напротив, со временем исчезают, релаксируя в основное состояние  $A$  со скоростями  $1/\tau_1$  и  $1/\tau_2$ , соответственно. При этом происходит перенос возбуждения с  $A^{**}$  на  $A^*$  и обратно за счет диффузионных встреч с частицами  $B$ . Коэффициент встречной диффузии мы считаем не зависящим

от уровня возбуждения:  $D = D_{A^{**}} + D_B = D_{A^*} + D_B$ . Он определяет продолжительность встречи  $\tau_d = R^2/D$ , где  $R$  – расстояние наибольшего сближения реагентов.

Недавно было показано [84], что описание реакции (2.2.1) невозможно в ни рамках суперпозиционного приближения (SA), ни в рамках закона действия масс. Таким образом, описание кинетики таких процессов представляет большой теоретический интерес и возможно только с использованием интегральной кинетической теории. Мы проведем такое описание кинетики реакции и сравним результаты ИТВ с результатами подхода Янга, Ли и Шина [100].

Кинетические уравнения. Для получения уравнений ИТВ на концентрации необходимо получить аналитические выражения для ядра интегральной теории встреч (мы ограничимся контактным приближением). В нашем случае “эффективная” частица  $\mathcal{A}$  может находиться в трех “состояниях”, в то время как “частица”  $\mathcal{B}$  бесструктурна, с “частица”  $\mathcal{C}$  отсутствует:

$$\mathcal{A} = \begin{pmatrix} A^{**} \\ A^* \\ A \end{pmatrix}, \quad \mathcal{B} = (B). \quad (2.2.2)$$

В базисе коллективных состояний  $|A^{**}B\rangle$ ,  $|A^*B\rangle$ ,  $|AB\rangle$  матрица  $\hat{\mathcal{K}}_{\mathcal{AB}}$  имеет вид:

$$\hat{\mathcal{K}}_{\mathcal{AB}} = \begin{pmatrix} -k_f & k_b & 0 \\ k_f & -k_b & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.2.3)$$

Здесь  $k_f$ ,  $k_b$  – реакционные константы скорости прямого и обратного переноса энергии. Аналогичный вид имеет и матричное ядро интегральной теории встреч  $\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{AB}}$ . В нашем случае операторы релаксации имеют вид:

$$\hat{\mathcal{Q}}_{\mathcal{A}} = \hat{\mathcal{Q}}_{\mathcal{AB}} = \begin{pmatrix} -1/\tau_1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/\tau_2 & 0 \\ 1/\tau_1 & 1/\tau_2 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\mathcal{Q}}_{\mathcal{B}} = 0. \quad (2.2.4)$$

Основное состояние “частицы”  $\mathcal{A}$  не участвует ни в мономолекулярных, ни в бимолекулярных реакциях. Это позволяет исключить его из рассмотрения при расчетах ядер ИТВ и понизить размерность всех матриц с  $3 \times 3$  до  $2 \times 2$ . В сокращенном

базисе свободная функция Грина принимает вид:

$$\hat{\mathcal{G}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}^L(R|R, s) = \frac{1}{k_D} \begin{pmatrix} \frac{1}{1+\sqrt{\tau_d(s+1/\tau_1)}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{1+\sqrt{\tau_d(s+1/\tau_2)}} \end{pmatrix} = \frac{1}{k_D} \begin{pmatrix} \mathcal{G}^L(s+1/\tau_1) & 0 \\ 0 & \mathcal{G}^L(s+1/\tau_2) \end{pmatrix}, \quad (2.2.5)$$

где, как обычно,  $k_D = 4\pi RD$  – диффузационная константа скорости. Пользуясь выражением для ядра ИТВ (1.4.13) через функцию Грина  $\hat{\mathcal{G}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$  и матрицу реакционных констант скорости  $\hat{\mathcal{K}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$ , получаем следующее выражение для  $\hat{R}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$ :

$$\hat{R}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}^L(s) = \hat{\mathcal{K}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}} \left( \hat{E} - \hat{\mathcal{G}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}^L \hat{\mathcal{K}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}} \right)^{-1} = \begin{pmatrix} k_f & -k_b & 0 \\ -k_f & k_b & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} F^L(s), \quad (2.2.6)$$

где Лаплас-образ  $F$  равен

$$F^L(s) = [1 + k_f \mathcal{G}^L(s+1/\tau_1)/k_D + k_b \mathcal{G}^L(s+1/\tau_2)/k_D]^{-1}. \quad (2.2.7)$$

Этот результат был впервые получен Гопич и Бурштейном [84].

Уравнения ИТВ на концентрации  $N_1 = [A^{**}]$  и  $N_2 = [A^*]$  имеют вид:

$$\begin{aligned} \frac{dN_1(t)}{dt} &= -\frac{N_1(t)}{\tau_1} - k_f c_B \int_0^t F(t-\tau) N_1(\tau) d\tau + k_b c_B \int_0^t F(t-\tau) N_2(\tau) d\tau, \\ \frac{dN_2(t)}{dt} &= -\frac{N_2(t)}{\tau_2} + k_f c_B \int_0^t F(t-\tau) N_1(\tau) d\tau - k_b c_B \int_0^t F(t-\tau) N_2(\tau) d\tau. \end{aligned} \quad (2.2.8)$$

Их численное решение с начальными условиями  $N_1(0) = N_0$ ,  $N_2(0) = 0$  приведено на Рис.2.1. Перенос энергии на  $A^*$  сначала ускоряет распад  $A^{**}$  (по сравнению с релаксацией  $A^{**}$  в отсутствии  $B$ ) (сплошная линия на Рис.2.1а). Если реакция необратима ( $k_b = 0$ ), перенос энергии эквивалентен обычному тушению возбуждения на всех временах (пунктирная линия на Рис.2.1а). В противоположном случае в результате встреч  $A^*$  и  $B$  в растворе может возникать задержанная флуоресценция  $A^{**}$ : сначала гибель  $A^{**}$  ускоряется вследствие прямой реакции, но затем кинетика  $A^{**}$  пересекает сплошную линию и спадает существенно медленнее экспоненты, затухающей за характерное время  $\tau_1$ . Чем меньше  $k_b$ , тем позже и слабее проявляется и медленнее затухает задержанная флуоресценция. На Рис.2.1б также приведены соответствующие кинетики накопления частиц  $A^*$  и их последующего распада при

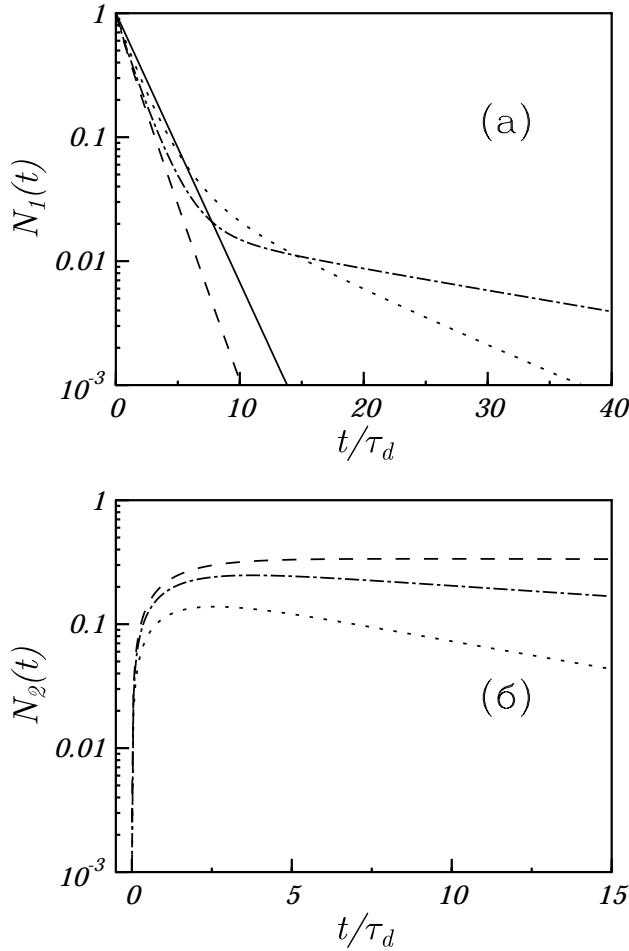


Рис. 2.1: Кинетики  $N_1(t)$  (а) и  $N_2(t)$  (б) при  $\tau_1 = 2\tau_d$   $\tau_2 = \infty$ ,  $k_f = 5k_D$ ,  $c_B k_f \tau_d = 1$ . Здесь  $k_b = 5k_D$  (пунктирная линия),  $k_b = k_D$  (штрих-пунктирная линия),  $k_b = 0$  (точечная линия). Сплошной линией показана кинетика релаксации  $A$  в отсутствии тушителей  $C$ , кинетики нормированы на  $N_1(t = 0)$ .

$\tau_2 = \infty$  вследствие обратного переноса энергии на  $A^{**}$ . Этот распад отсутствует только при  $k_b = 0$  и ускоряется с ростом  $k_b$ . Вообще при любом  $\tau_1 < \tau_2 \neq 0$  энергия возвращается на короткоживущее состояние  $A^{**}$  с более стабильного  $A^*$ , вызывая задержанную флуоресценцию  $A^{**}$ .

Преобразование уравнений ИТВ к дифференциальным. Следует отметить, что интегро-дифференциальные кинетические уравнения для реакции (2.2.1) были получены при помощи полностьюrenomализованной кинетической теории Янга, Ли и Шина [100]. Авторы данной работы также преобразовали полученные уравнения к дифференциальному виду. Однако использованная ими процедура получения диф-

ференциальных уравнений неверна, поскольку  $N_1$  и  $N_2$  были вынесены за знаки интегралов без учета их релаксации:

$$\begin{aligned} k_f \int_0^t F^{YLS}(t-\tau) N_1(\tau) d\tau &\approx k_f N_1(t) \int_0^t F^{YLS}(\tau) d\tau = k_f^{ph}(t) N_1(t), \\ k_b \int_0^t F^{YLS}(t-\tau) N_2(\tau) d\tau &\approx k_b N_2(t) \int_0^t F^{YLS}(\tau) d\tau = k_b^{ph}(t) N_2(t), \end{aligned} \quad (2.2.9)$$

где  $F^{YLS}$  – ядро теории Янга, Ли и Шина. После данных преобразований были получены обычные дифференциальные кинетические уравнения [100]

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= -\frac{N_1}{\tau_1} - k_f^{ph}(t) c_B N_1 + k_b^{ph}(t) c_B N_2, \\ \frac{dN_2}{dt} &= -\frac{N_2}{\tau_2} + k_f^{ph}(t) c_N N_1 - k_b^{ph}(t) c_B N_2. \end{aligned} \quad (2.2.10)$$

Однако, возникающие в уравнениях зависящие от времени (“феноменологические”) константы скорости, были определены неверно:

$$k_f^{ph} = k_f \int_0^t F^{YLS}(\tau) d\tau, \quad k_b^{ph} = k_b \int_0^t F^{YLS}(\tau) d\tau. \quad (2.2.11)$$

Процедура (2.2.9) некорректна даже на малых временах. Классический способ получения дифференциальных уравнений из исходных [19, 154, 155], состоит в выделении релаксационных процессов при помощи преобразования:

$$N_1(t) = A(t) e^{-t/\tau_1}, \quad N_2(t) = B(t) e^{-t/\tau_2}. \quad (2.2.12)$$

Далее медленно изменяющиеся величины  $A(t)$  и  $B(t)$  следует вынести за знаки интегралов в уравнениях ИТВ:

$$\begin{aligned} k_f \int_0^t F(t-\tau) N_1(\tau) d\tau &= k_f e^{-t/\tau_1} \int_0^t F(t') e^{t'/\tau_1} A(t-t') dt' \approx k_f(t) N_1(t), \\ k_b \int_0^t F(t-\tau) N_2(\tau) d\tau &= k_b e^{-t/\tau_2} \int_0^t F(t') e^{t'/\tau_2} B(t-t') dt' \approx k_b(t) N_2(t), \end{aligned} \quad (2.2.13)$$

где зависящие от времени “константы скорости” определены следующим образом:

$$k_f(t) = k_f \int_0^t F(\tau) e^{\tau/\tau_1} d\tau, \quad k_b(t) = k_b \int_0^t F(\tau) e^{\tau/\tau_2} d\tau. \quad (2.2.14)$$

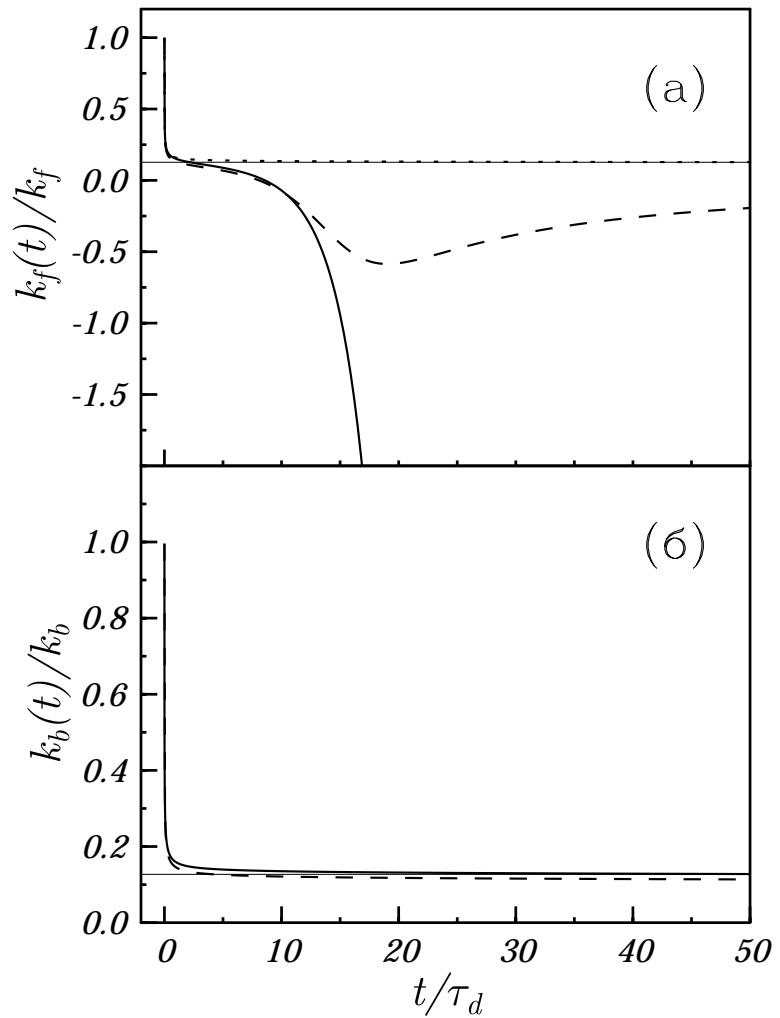


Рис. 2.2: Временные зависимости “феноменологической” (точечные линии), “эффективной” (пунктирные линии) констант скорости, а также константы скорости дифференциальной теории встреч (сплошные линии) прямого (а) и обратного (б) переноса энергии. Здесь  $k_f = k_b = 5k_D$ ,  $k_f c_B \tau_d = 1.0$ ,  $\tau_1 = 2\tau_d$ ,  $\tau_2 = \infty$ .

Таким образом, мы получили дифференциальные кинетические уравнения того же вида, что и (2.2.10), но с правильно определенными константами скорости  $k_f(t)$  и  $k_b(t)$  вместо  $k_f^{ph}(t)$  и  $k_b^{ph}(t)$ . Временная эволюция  $k_f(t)$  и  $k_b(t)$  похожа на поведение констант скорости реакции межмолекулярного переноса энергии [20], где приводилась зависимость  $k_f(t)$  для случая, когда изначально возбужденная молекула релаксирует гораздо быстрее продукта реакции переноса энергии. При  $\tau_1 \neq \tau_2$  (пусть для определенности  $\tau_1 < \tau_2$ ) кинетика процесса не описывается законом действующих масс. На начальной стадии кинетики происходит тушение  $A^{**}$  с образованием геминальных пар молекул  $[A^* \dots B]$ , и зависящая от времени константа скорости прямого переноса энергии  $k_f(t)$  положительна. Затем, когда распад короткоживущих возбуждений  $A^{**}$  практически завершен, за счет обратной реакции в парах  $[A^* \dots B]$  энергия возвращается со стабильных  $A^*$  на  $A^{**}$ , вызывая задержанную флуоресценцию последнего. На этой стадии процесса  $k_f(t)$  меняет знак (становится отрицательной) и расходится, а поток энергии меняет направление. Эффект смены знака, тем не менее, отсутствует для константы скорости  $k_f^{ph}(t)$  (Рис.2.2а). “Феноменологические” константы скорости всегда положительны и достигают своего квазистационарного предела при  $t > \tau_d$ .

В то же время константа скорости переноса с долгоживущего состояния  $k_b(t)$  всегда положительна (Рис.2.2б). При этом (как и в ситуации, описанной в работах [19, 20, 21]) в случае  $\delta = 1/\tau_1 - 1/\tau_2 \neq 0$  невозможно одновременно ввести обе стационарные константы скорости, определяемые как

$$k_f^s = \lim_{t \rightarrow \infty} k_f(t) = k_f F^L(-1/\tau_1) = k_f \left[ 1 + \frac{k_f}{k_D} + \frac{k_b}{k_D[1 + \sqrt{-\tau_d \delta}]} \right]^{-1}, \quad (2.2.15)$$

$$k_b^s = \lim_{t \rightarrow \infty} k_b(t) = k_b F^L(-1/\tau_2) = k_b \left[ 1 + \frac{k_b}{k_D} + \frac{k_f}{k_D[1 + \sqrt{\tau_d \delta}]} \right]^{-1}.$$

Одна из них, соответствующая процессу переноса энергии с короткоживущего состояния на более стабильное, расходится во времени (иначе говоря,  $k_f^s$  становится комплексной). Тем не менее, следует отметить, что исходные интегро-дифференциальные уравнения теории Янга, Ли и Шина воспроизводят бинарную кинетику и в простейших случаях имеют ту же точность, что и МТВ [36, 156].

“Эффективные” константы скорости ИТВ. Введем “эффективные” константы ско-

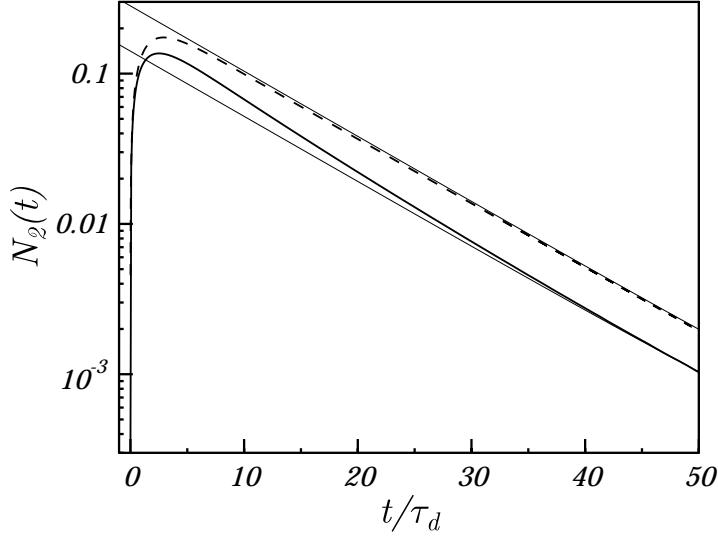


Рис. 2.3: Кинетика  $N_2(t)$  при  $k_f = k_b = k_D$ , остальные параметры те же, что и на Рис.2.1б. Здесь сплошная линия – расчет по ИТВ (ассимптотика достигается сверху), пунктирная линия – расчет по теории Янга, Ли и Шина с феноменологическими константами скорости (ассимптотика достигается снизу).

ности ИТВ следующим образом:

$$\begin{aligned}\kappa_f(t) N_1(t) &= k_f \int_0^t F(t-\tau) N_1(\tau) d\tau \\ \kappa_b(t) N_2(t) &= k_b \int_0^t F(t-\tau) N_2(\tau) d\tau.\end{aligned}\tag{2.2.16}$$

Такие константы скорости, определяемые из уравнений (2.2.8), действительны и конечны. При  $\tau_2 > \tau_1$  константа  $\kappa_f(t)$  также меняет знак, но не расходится по времени в отличие от  $k_f(t)$ :  $\lim_{t \rightarrow \infty} k_f(t) = -\infty$  (Рис.2.2б). Для нахождения констант  $\kappa_f(t)$  и  $\kappa_b(t)$  аналитически находились Лаплас-образы кинетик  $N_1^L(s)$  и  $N_2^L(s)$ , а также интегральных членов в формуле (2.2.16), затем численно выполнялось обратное преобразование Лапласа.

Тем не менее, интегральная теория встреч тоже обладает рядом недостатков (Рис.2.2а). При больших временах ядро ИТВ зависит от времени степенным образом вследствие диффузионного характера движения реагентов. Такое временное поведение ядра оказывается на долговременном поведении концентраций  $N_1(t)$  и  $N_2(t)$ .

Вследствие этого константа  $\kappa_b$  отклоняется от  $k_b(t)$ . Это отклонение вызвано тем, что ИТВ не учитывает всех бинарных вкладов в кинетику реакции, что сказывается на кинетике при больших временах. Для уточнения результатов ИТВ следует воспользоваться МТВ [17, 22, 36, 38] или похожими теориями [100, 157]. Аналогичным образом ведет себя константа скорости обратной реакции и в случае межмолекулярного переноса энергии [20].

Геминальный и объемный обратный перенос энергии. Еще одна особенность кинетического поведения системы, полностью проигнорированная теорией Янга, Ли и Шина с “феноменологическими” константами скорости, проиллюстрирована на Рис.2.3. Как видно из рисунка, кинетика реакции, вычисленная при помощи ИТВ, выходит на долговременную экспоненциальную асимптотику сверху, при этом возникающий на кривой “горб” связан с обратным геминальным переносом энергии на  $A^{**}$ . Аналогичные эффекты были обнаружены и для реакции межмолекулярного переноса энергии [21]. Он вызван обратным переносом энергии на короткоживущее состояние в геминальных парах  $[A \dots B^*]$ , который полностью исключен из рассмотрения теорией Янга, Ли и Шина, которая предсказывает достижение асимптотики снизу. Эта ошибка возникает вследствие неправильно выполненного перехода от интегральных уравнений к дифференциальным (2.2.11) в случае различающихся времен жизни возбужденных состояний.

## 2.2.2 Реакция ассоциации-диссоциации с участием метастабильных частиц

Теперь рассмотрим обратимую реакцию ассоциации-диссоциации с участием возбужденных короткоживущих частиц, т.е. следующий процесс:



В данном случае возбужденные молекулы  $C^*$  обратимо образуются при диффузионных встречах молекул  $A^*$  и  $B$  в растворе. В то же время, как частицы  $A^*$ , так и частицы  $C^*$ , считаются метастабильными и переходят в основное состояние за время  $\tau_A$  и  $\tau_C$ , соответственно:



Реакции, имеющие стадии обратимого связывания возбуждения, интенсивно изучаются в фотохимии. Таковыми являются, например, реакции обратимого переноса протона с фотокислоты на растворитель [158, 159, 160] и образование эксиплексов с их последующей диссоциацией [95, 161, 162, 163, 164]. Диссоциация изолированных возбужденных молекул  $C^*$  детально исследовалась теоретически в ряде работ [165, 166, 167, 168, 169]. Учет объемной ассоциации был ранее произведен в рамках теории Янга, Ли и Шина [101] и теории многочастичного ядра [103], к сожалению, авторы не проводили при этом анализа кинетики реакции.

Реакция (2.2.17), (2.2.18) заслуживает особого внимания по двум причинам. Первая из них – так называемый “парадокс” Берга [105], согласно которому скорость диссоциации зависит от относительной подвижности (коэффициента взаимной диффузии)  $A^*$  и  $B$ . Это происходит из-за того, что константа скорости должна находиться в соответствии с принципом детального баланса, согласно которому константа химического равновесия (равная отношению констант скорости прямой и обратной реакции) не может зависеть от подвижностей реагентов. Берг также установил [105], что кинетика диссоциации изолированных молекул  $C^*$  на больших временах не экспоненциальная, а степенная, т.е. не подчиняется закону действия масс. Вторая причина – расходимость констант скорости реакций с участием метастабильных частиц (см. выше). Кинетика реакции (2.2.17), (2.2.18) должна определяться обоими факторами, поэтому ее исследование представляет из себя интересную теоретическую проблему. Также важно сравнить кинетику данной реакции с кинетикой реакций обратимого переноса энергии. Эти проблемы будут решены здесь в рамках ИТВ.

Кинетические уравнения ИТВ. Для получения кинетических уравнений для реакции, заданной схемой (2.2.17) и (2.2.18), введем “эффективные” частицы:

$$\mathcal{A} = \begin{pmatrix} A^* \\ A \end{pmatrix}, \quad \mathcal{B} = (B), \quad \mathcal{C} = \begin{pmatrix} C^* \\ C \end{pmatrix}. \quad (2.2.19)$$

Операторы, описывающие релаксацию в основное состояние, имеют вид:

$$\hat{Q}_{\mathcal{A}} = \begin{pmatrix} -1/\tau_A & 0 \\ 1/\tau_A & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{Q}_{\mathcal{B}} = 0, \quad \hat{Q}_{\mathcal{C}} = \begin{pmatrix} -1/\tau_C & 0 \\ 1/\tau_C & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.2.20)$$

Поскольку расчет ядер ИТВ будет производиться только в рамках контактного при-

ближения, введем матрицы реакционных констант скорости:

$$\hat{\mathcal{K}}_{AB} = \begin{pmatrix} -k_f & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\mathcal{K}}_d = \begin{pmatrix} k_b & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\mathcal{K}}_a = \begin{pmatrix} k_f & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\mathcal{K}}_c = \begin{pmatrix} -k_b & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.2.21)$$

Здесь  $k_f, k_b$  – реакционные константы ассоциации-диссоциации (2.2.17). Свободная функция Грина является решением уравнения (1.4.14), которое в изучаемом случае имеет вид (здесь для простоты подвижности  $A^*$  и  $A$  считаются одинаковыми):

$$\hat{\mathcal{G}}_{AB}(\mathbf{r} | \mathbf{r}_0, t) = \exp\left(\hat{Q}_A t\right) \mathcal{G}(\mathbf{r} | \mathbf{r}_0, t). \quad (2.2.22)$$

где значение функции Грина берется из формулы (2.1.2). Лаплас-образ контактного значения свободной функции Грина принимает вид:

$$\hat{\mathcal{G}}_{AB}^L(R | R, s) = \frac{1}{k_D} \begin{pmatrix} g_1 & 0 \\ g_0 - g_1 g_0 & g_0 \end{pmatrix} \quad (2.2.23)$$

где  $g_1 = \mathcal{G}^L(R | R, s+1/\tau_A)$ ,  $g_0 = \mathcal{G}^L(R | R, s)$ . Подстановка операторов (2.2.21) и (2.2.23) в общее выражение для ядер ИТВ (1.4.13) и (1.4.15) дает следующий вид ядер:

$$\begin{aligned} \hat{\Sigma}_{AB}(t) &= \begin{pmatrix} -k_f & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} F(t), \quad \hat{\Sigma}_d(t) = \begin{pmatrix} k_b & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} F(t), \\ \hat{\Sigma}_a(t) &= \begin{pmatrix} k_f & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} F(t), \quad \hat{\Sigma}_c(t) = \begin{pmatrix} -k_b & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} F(t). \end{aligned} \quad (2.2.24)$$

Лаплас-образ функции памяти  $F$  имеет вид:

$$\frac{1}{F^L(s)} = 1 + k_f g_1 / k_D = 1 + \frac{k_f / k_D}{1 + \sqrt{s\tau_d + \tau_d / \tau_A}}. \quad (2.2.25)$$

Интегро-дифференциальные уравнения для концентраций  $N_A = [A^*]$ ,  $N_B = [B]$  и  $N_C = [C^*]$  имеют вид:

$$\begin{aligned} \dot{N}_A &= -\frac{N_A}{\tau_A} - k_f \int_0^t F(t-\tau) N_A(\tau) N_B(\tau) d\tau + k_b \int_0^t F(t-\tau) N_C(\tau) d\tau, \\ \dot{N}_B &= -k_f \int_0^t F(t-\tau) N_A(\tau) N_B(\tau) d\tau + k_b \int_0^t F(t-\tau) N_C(\tau) d\tau, \\ \dot{N}_C &= -\frac{N_C}{\tau_C} + k_f \int_0^t F(t-\tau) N_A(\tau) N_B(\tau) d\tau - k_b \int_0^t F(t-\tau) N_C(\tau) d\tau. \end{aligned} \quad (2.2.26)$$

Здесь первый интегральный член описывает ассоциацию, в второй – диссоциацию, оба процесса – диффузионно-контролируемые [105]. Зависимость скорости распада

$C^*$  обусловлена клеточным эффектом, т.к. пары  $[A^* \dots B]$ , образующиеся при диссоциации не выходят в объем мгновенно, но могут рекомбинировать обратно, что понижает полную скорость диссоциации. Далее, для удобства мы будем производить все расчеты кинетик, считая, что имеется большой избыток молекул  $B$ , т.е.  $N_B \gg N_A, N_C$  и  $N_B \approx const$ , тогда уравнения (2.2.26) несколько упрощаются

$$\begin{aligned}\dot{N}_A &= -\frac{N_A}{\tau_A} - k_f N_B \int_0^t F(t-\tau) N_A(\tau) d\tau + k_b \int_0^t F(t-\tau) N_C(\tau) d\tau, \\ \dot{N}_C &= -\frac{N_C}{\tau_C} + k_f N_B \int_0^t F(t-\tau) N_A(\tau) d\tau - k_b \int_0^t F(t-\tau) N_C(\tau) d\tau.\end{aligned}\quad (2.2.27)$$

Такие же уравнения могут быть получены из уравнений теории Янга, Ли и Шина [101] и теории многчастичного ядра [103], если в них пренебречь всеми зависящими от концентрации вкладами в их функции памяти. При  $\tau_A \gg \tau_d$  полученное выражение для ядра  $F(t)$  совпадает с результатом Гопич и Докторова [92]. В принципе, в большинстве случаев теории [101, 103] позволяют даже более точное описание кинетики реакции на больших временах, чем ИТВ, однако, их авторы не производили расчетов кинетик. К сожалению, обе теории (в отличие от ИТВ) ограничены приближением  $N_B \gg N_A, N_C$ . Диссоциация изолированных молекул  $C^*$  (т.е. в пренебрежении ассоциацией в объеме) при  $\tau_A = \infty$  исследовалась Бурштейном [169]: полученное им ядро кинетического уравнения совпадает с  $F(t)$  (2.2.25) в данном пределе. Агмон и соавторы [165, 166, 167] рассматривали диссоциацию изолированных молекул  $C^*$  даже в более общем случае, в том числе при наличии конкуренции между ассоциацией и рекомбинацией пар  $[A^* \dots B]$ . Если пренебречь рекомбинацией, кинетические уравнения Агмона и соавторов [165, 166, 167] совпадают с (2.2.27). Но в отличие от ИТВ оба подхода ограничены диссоциацией изолированных молекул  $C^*$ .

Эффективные константы скорости ассоциации-диссоциации. Первый интегральный член в уравнениях (2.2.27) можно упростить, для этого представим  $N_A(\tau)$  в подынтегральном выражении в виде [19, 154, 155]:

$$N_A(\tau) \approx \exp((t-\tau)/\tau_A) N_A(t) \quad (2.2.28)$$

и перепишем интеграл следующим образом:

$$k_f N_B \int_0^t F(t-\tau) N_A(\tau) d\tau \approx k_f(t) N_B N_A(t), \quad k_f(t) = k_f \int_0^t F(\tau) \exp(\tau/\tau_A) d\tau, \quad (2.2.29)$$

где  $k_f(t)$  имеет смысл нестационарной константы скорости ассоциации. При  $t = 0$  она равна  $k_f$ , в при  $t \rightarrow \infty$  стремится к своему стационарному значению  $k_f F^L(-1/\tau_A) =$

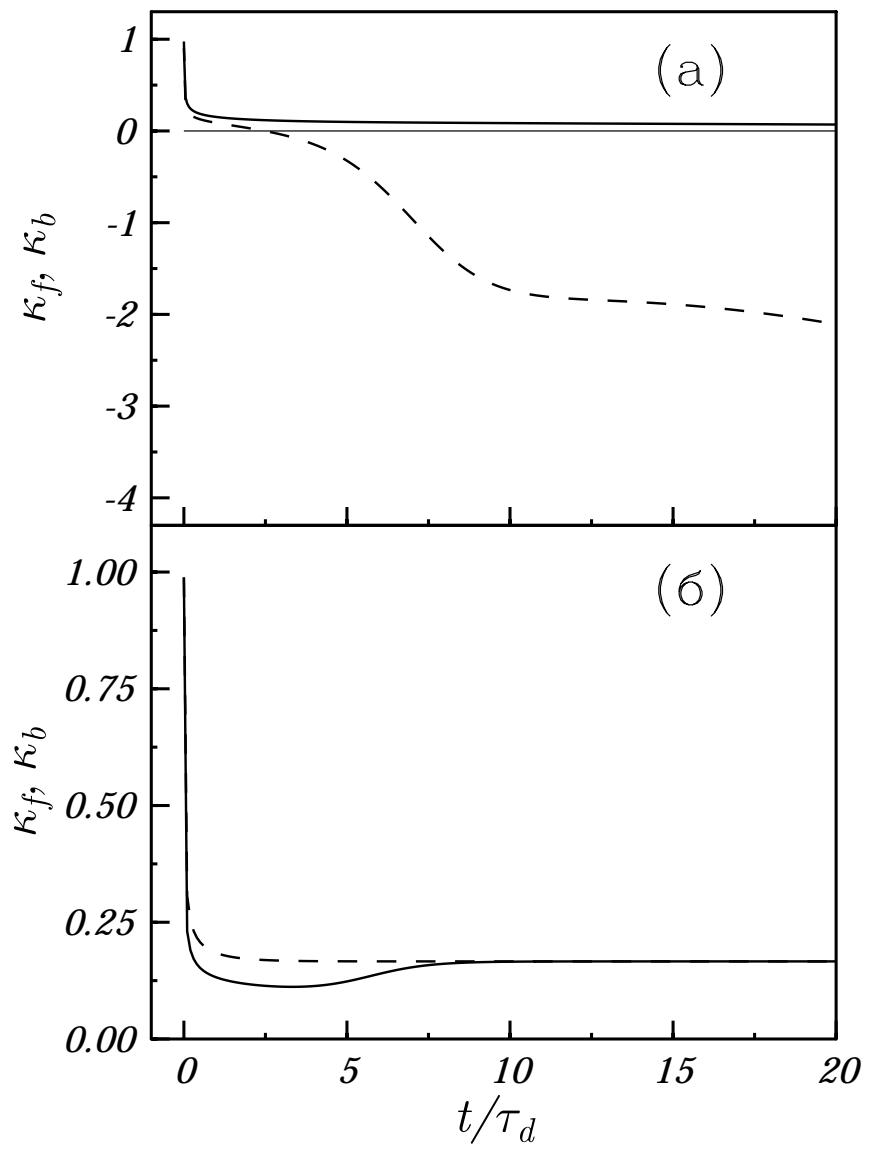


Рис. 2.4: Зависимость от времени констант скорости  $\kappa_f(t)/k_f$  (сплошная линия) и  $\kappa_b(t)/k_b$  (пунктирная линия). Рисунки (а) и (б) соответствуют короткоживущему  $C^*$  и  $A^*$ , соответственно. Здесь  $N_B k_D \tau_d = 0.1$ ,  $k_b \tau_d = 0.1$ ,  $k_f/k_d = 10$ , для случая (а)  $\tau_C = \tau_d$ ,  $\tau_A = \infty$ ,  $N_C^0 = N_0$ ,  $N_A = 0$  и для случая (б)  $\tau_A = \tau_d$ ,  $\tau_C = \infty$ ,  $N_A^0 = N_0$ ,  $N_C = 0$ .

$k_f k_D / (k_f + k_D)$ . Второй член не всегда можно упрощать таким образом [18, 92, 170].

Тем не менее, можно ввести эффективные константы скорости прямой и обратной реакций  $\kappa_f$  и  $\kappa_b$  аналогично тому, как это делалось для реакций обратимого переноса энергии [20, 169] (см., например, уравнение (2.2.16))

$$\begin{aligned}\kappa_f(t) &= \frac{k_f \int_0^t F(t-\tau) N_A(\tau) d\tau}{N_A(t)} = \frac{X_A(t)}{N_A(t)}, \\ \kappa_b(t) &= \frac{k_b \int_0^t F(t-\tau) N_C(\tau) d\tau}{N_C(t)} = \frac{X_C(t)}{N_C(t)}.\end{aligned}\quad (2.2.30)$$

Расчета обеих величин производился также, как и для реакции обратимого переноса энергии. Далее будут рассматриваться два случая:  $N_0^A = N_0$ ,  $N_0^0 = 0$  и  $N_0^C = N_0$ ,  $N_0^0 = 0$ .

При  $t = 0$  обе константы скорости совпадают с реакционными ( $\kappa_f(0) = k_f$ ,  $\kappa_b(0) = k_b$ ) и далее изменяются во времени. Их временное поведение зависит от вязкости растворителя и времен жизни  $\tau_A$  и  $\tau_C$  (Рис.2.4).

При  $\tau_C < \tau_A$  (т.е. когда короткоживущим состоянием является  $C^*$ ) константа скорости  $\kappa_b$  меняет знак и становится отрицательной на больших временах (Рис.2.4а) в полном соответствии с результатом Бурштейном [169]. Данный эффект полностью аналогичен эффекту изменения знака констант скорости обратимого переноса энергии [19, 20]. Сначала диссоциация молекул  $C^*$  создает геминальные пары  $[A^* \dots B]$  (столкновительные комплексы). Если при этом время жизни у  $A^*$  длиннее, чем у  $C^*$ , возбуждения накапливаются в этих парах. Затем реагенты  $A^*$  и  $B$  могут либо выходить в объем растворителя, либо ассоциировать. Если их подвижность низкая (т.е. раствор вязкий), ассоциация является более эффективной по сравнению с выходом в объем, что приводит к обратному переходу накопленных возбуждений на молекулы  $C^*$ . В результате поток энергии (возбуждений) меняет знак, равно как и константа скорости.

При  $\tau_C > \tau_A$  (более короткоживущее состояние –  $A^*$ ), возбуждение не накапливается в парах  $[A^* \dots B]$  и константа скорости  $\kappa_b$  зависит от времени обычным образом, являясь положительной в любой момент времени (Рис.2.4б). Таким образом,  $\kappa_b$  может быть как положительной, так и отрицательной в зависимости от  $\tau_A$  и  $\tau_C$ .

В то же время эффективная константа скорости  $\kappa_f$  всегда положительна (даже при  $\tau_A < \tau_C$ ), что является отличием по сравнению с реакциями обратимого переноса энергии, где одна из констант скорости всегда меняет знак (кроме единственного случая  $\tau_A = \tau_C$ ). Эти различия в поведении  $\kappa_f$  и  $\kappa_b$  можно объяснить следующим образом. В ходе ассоциации  $A^*$  и  $B$  образуются не пары частиц, а отдельные молекулы  $C^*$  в объеме растворителя. Поэтому для  $C^*$  нет конкуренции между реакцией и диффузионным движением. Поэтому при любых временах  $\tau_A$  и  $\tau_C$  константа скорости ассоциации ведет себя обычным образом, типичным для констант скорости диффузионно-контролируемых реакций. А именно: при  $t = 0$  константа  $\kappa_f$  равна реакционной константе  $k_f$ , а на больших времена – своему стационарному значению (Рис.2.4).

Поэтому для константы скорости ассоциации не наблюдается аномальное временное поведение – смена знака констант скорости. В этом заключается весьма существенное различие между реакциями обратимого связывания возбуждения и обратимого переноса энергии. В то время как для последней одна из констант скорости всегда меняет знак (кроме случая равных времен жизни возбужденных состояний), для первой реакции константа скорости ассоциации всегда положительна, и менять знак со временем может лишь константа скорости диссоциации.

Кинетика реакции. Качественное различие между реакциями ассоциации и диссоциации, приводящее к разномуциальному поведению величин  $\kappa_f$  и  $\kappa_b$ , должно проявляться также и в кинетике  $A^*$  и  $C^*$ . На Рис.2.5 представлены кинетики возбужденных молекул  $A^*$  и  $C^*$  в случаях короткоживущего  $C^*$  (а) и  $A^*$  (б).

Если время жизни  $C^*$  короче, чем у  $A^*$ , и  $N_C^0 = N_0$ ,  $N_A^0 = 0$ , диссоциация ускоряет исчезновение  $C^*$  по сравнению с релаксацией в основное состояние  $C$  (“естественный” распад  $C^*$ ). При этом, благодаря большему времени жизни,  $A^*$  аккумулирует возбуждения, которые затем возвращаются на молекулы  $C^*$  в ходе ассоциации, проходящей как в геминальных парах, так и в объеме. Благодаря этому на больших временах распад  $C^*$  становится гораздо медленнее по сравнению с естественным (кинетика  $N_C(t)$  пересекает тонкую линию на Рис.2.5а). Кинетика исчезновения короткоживущих частиц ведет себя аналогичным образом и для реакции обратимого внутримолекулярного переноса энергии, рассмотренного в предыдущем разделе. Частицы  $A^*$  сначала эффективно формируются в ходе диссоциации  $C^*$ , а затем

исчезают (даже при  $\tau_A = \infty$ ) в обратном процессе ассоциации (Рис.2.5а). На больших временах данная кинетика экспоненциальна и скорость исчезновения  $A^*$  равна  $k_f N_B$ . При этом кинетика  $N_A(t)$  достигает своей асимптотики сверху из-за ассоциации геминальных пар  $[A^* \dots B]$ . Аналогичное аномальное поведение кинетики более стабильного возбуждения было обнаружено и для реакций обратимого межмолекулярного [20] и внутримолекулярного (предыдущий раздел) переноса энергии.

При  $\tau_C > \tau_A$  и  $N_A^0 = N_0, N_C^0 = 0$  кинетики ведут себя похожим образом. Сначала распад  $A^*$  слегка ускорен ассоциацией, но на больших временах замедлен приходом возбуждений с  $C^*$  в ходе диссоциации (Рис.2.5б). Концентрация  $N_C(t)$  также сначала растет, но затем спадает из-за обратной реакции диссоциации. Тем не менее, кинетика долгоживущего возбуждения  $C^*$  ведет себя качественно иначе, чем в предыдущем случае, проиллюстрированном на Рис.2.5а: кинетика  $N_C(t)$  достигает своей асимптотики снизу. Эти различия вызваны тем, что при ассоциации формируются не пары реагентов, а отдельные молекулы  $C^*$ , на которых накапливаются возбуждения. Таким образом, и кинетика  $C^*$  и константа скорости ассоциации ведут себя обычным образом. В этом заключается отличие данной реакции от реакций обратимого переноса энергии, где кинетика накопления долгоживущего возбуждения всегда выходит на долговременную асимптотику сверху, в отличие от кинетики образования  $C^*$ .

Квантовый выход люминесценции. При помощи ИТВ также можно рассчитать квантовый выход люминесценции короткоживущих метастабильных частиц  $A^*$  и  $C^*$  –  $\eta_A$  и  $\eta_C$ , соответственно. Они определяются следующим образом:

$$\begin{aligned}\eta_A &= \frac{1/\tau_A}{N_A^0 + N_C^0} \int_0^\infty N_A(t) dt = \frac{N_A^L(0)/\tau_A}{N_A^0 + N_C^0}, \\ \eta_C &= \frac{1/\tau_C}{N_A^0 + N_C^0} \int_0^\infty N_C(t) dt = \frac{N_C^L(0)/\tau_C}{N_A^0 + N_C^0}.\end{aligned}\quad (2.2.31)$$

Вычисляя  $N_A^L$  и  $N_C^L$  из уравнений ИТВ, получаем следующие выражения для квантовых выходов:

$$\eta_A = \frac{1}{1 + \frac{\zeta_C + R_A}{\zeta_A + R_C}}, \quad \eta_C = 1 - \eta_A = \frac{1}{1 + \frac{\zeta_A + R_C}{\zeta_C + R_A}}, \quad (2.2.32)$$

где

$$\zeta_A = \frac{N_A^0}{N_A^0 + N_C^0}, \quad \zeta_C = 1 - \zeta_A = \frac{N_C^0}{N_A^0 + N_C^0} - \quad (2.2.33)$$

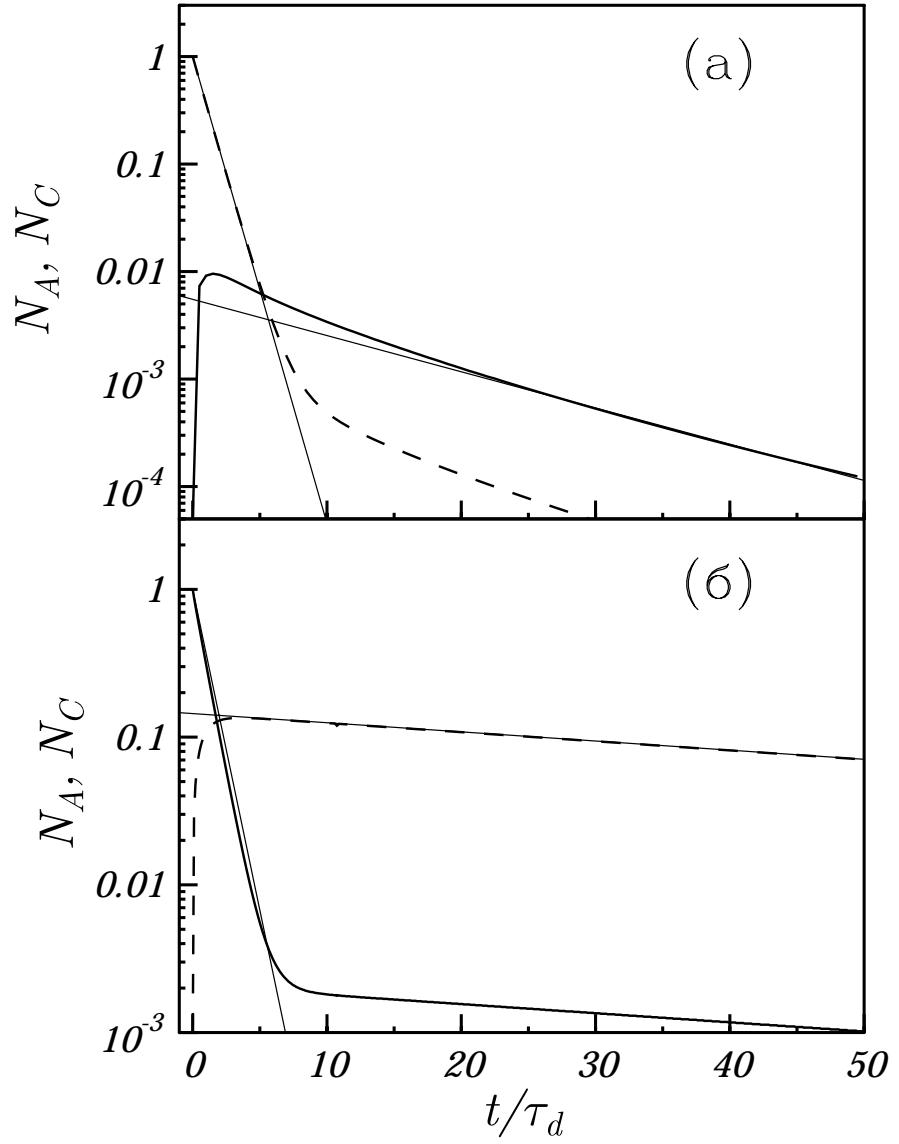


Рис. 2.5: Кинетики  $N_A(t)/N_0$  (сплошная линия) и  $N_C(t)/N_0$  (пунктирная линия). Рисунки (а) и (б) соответствуют случаям короткоживущего  $C^*$  и  $A^*$ , соответственно. Здесь  $N_B k_D \tau_d = 0.1$ ,  $k_b \tau_d = 0.1$ ,  $k_f/k_d = 10$ , для случая (а)  $\tau_C = \tau_d$ ,  $\tau_A = \infty$ ,  $N_C^0 = N_0$ ,  $N_A = 0$  и для случая (б)  $\tau_A = \tau_d$ ,  $\tau_C = \infty$ ,  $N_A^0 = N_0$ ,  $N_C = 0$ . Тонкими линиями показаны кинетики естественного распада короткоживущих частиц и асимптотики кинетики долгоживущих частиц.

начальные доли  $A^*$  и  $C^*$  от полного числа возбужденных молекул и

$$R_A = k_f N_B F_0 \tau_A, \quad R_C = k_b F_0 \tau_C, \quad F_0 = F^L(s=0) = \left( 1 + \frac{k_f/k_D}{1 + \sqrt{\tau_d/\tau_A}} \right)^{-1}. \quad (2.2.34)$$

В отсутствии реакции (2.2.17) (т.е. при  $k_f, k_b = 0$ ) квантовые выходы люминесценции, очевидно, равны соответствующим долям возбужденных молекул:  $\eta_A = \zeta_A, \eta_C = \zeta_C$ . В присутствии процессов обратимого связывания их величины также зависят от скоростей ассоциации и диссоциации. Интерес представляет рассмотрение двух предельных случаев, где  $\zeta_A = 0, \zeta_C = 1$  и  $\zeta_A = 1, \zeta_C = 0$ .

Если в начальный момент времени молекулы  $C^*$  отсутствуют,  $\eta_A$  принимает вид:

$$\eta_A = \frac{1}{1 + K_A N_B \tau_A}, \quad K_A = \frac{k_f F_0}{1 + k_b F_0 \tau_C}. \quad (2.2.35)$$

Это выражение имеет вид закона Штерна-Фольмера (2.1.15), таким образом,  $K_A$  имеет смысл эффективной константы “тушения”. Тушение возбуждений  $A^*$  происходит посредством обратимого связывания с молекулами  $B$ , и величина  $K_A$  зависит от скорости обратного процесса диссоциации в соответствии с (2.2.35). В то же время  $K_A$  зависит и от  $\tau_A$  – времени жизни возбужденного состояния  $A^*$ . Это обусловлено тем, что при  $\tau_A$  меньше или сравнимых с  $\tau_d$  кинетика  $A^*$  “обрывается” процессом естественного распада молекулы в основное состояние, происходящим раньше, чем константа скорости ассоциации достигнет своего стационарного значения (Рис.2.4). В результате константа скорости “тушения” становится заметно больше стационарной. Этот эффект хорошо известен для диффузионно-контролируемых реакций [19, 20, 22]. Здесь следует отметить, что, тем не менее, он не воспроизводится ни одной феноменологической теорией, которая не учитывает эффектов нестационарной кинетики, обусловленных клеточным эффектом.

При  $N_A^0 = 0$  квантовый выход люминесценции  $C^*$  принимает вид:

$$\eta_C = \frac{1}{1 + K_C \tau_C}, \quad K_C = \frac{k_b F_0}{1 + k_f N_B F_0 \tau_A}, \quad (2.2.36)$$

Хотя эта формула похожа на (2.2.35), выражение для  $\eta_C$  не содержит концентрации какого-либо “тушителя”, т.к. в этом случае “тушение” люминесценции  $C^*$  происходит посредством диссоциации. Тем не менее, можно интерпретировать  $K_C$  как зависящую от подвижности константу “тушения”. Очевидно, что, как и для  $K_A$ , ее значение зависит от скорости обратного процесса (ассоциации) и величины  $\tau_A$ . В то же время

$K_A$  не зависит от концентраций реагентов, в отличие от константы  $K_C$ , зависящей от  $N_B$ , поскольку скорость обратного процесса ассоциации пропорциональна  $N_B$ .

## 2.3 Влияние реакций ВЭО на спиновую динамику свободных радикалов

Как упоминалось выше, ранее при теоретическом описании процессов ВЭО полностью игнорировалась обратимость реакции (2.1.19) и спиновая динамика ион-радикалов в ходе встречи  $A^{+/-}$  и  $A$  в растворе. Обратимость реакции в случае диффузионно-контролируемого ВЭО может приводить к многократным перескокам электрона с одного реагента на другой при их повторных контактах. Таким образом, в ходе встречи реагентов электрон много раз меняет свое ядерное окружение, в результате чего случайно модулируется сверхтонкое взаимодействие (СТВ) электронного и ядерных спинов. Данный эффект должен проявляться при достаточно больших значениях констант СТВ ион-радикалов либо при достаточно больших продолжительностях встречи (т.е. высокой вязкости раствора). Учет обоих эффектов – обратимости реакции и дополнительной модуляции СТВ в ходе встречи частиц – будет произведен здесь при помощи ИТВ, будет проведено детальное сравнение полученных результатов с результатами подхода НЧМ. Данная работа является первым применением ИТВ для описания *обратимых* реакций частиц с внутренней квантовой структурой. Реакция ВЭО будет рассмотрена как в сильном, так и в слабом внешнем магнитном поле, будет исследовано проявление ВЭО в спектрах ЭПР ион-радикалов  $A^{+/-}$ .

### 2.3.1 Общие уравнения интегральной теории встреч для реакции ВЭО

В случае реакции ВЭО (2.1.19) “эффективные” частицы  $\mathcal{A}$  и  $\mathcal{B}$  совпадают, а “частица”  $\mathcal{C}$  отсутствует:

$$\mathcal{A} = \begin{pmatrix} A^- \\ A \end{pmatrix}, \quad \mathcal{B} = \begin{pmatrix} A^- \\ A \end{pmatrix}, \quad \mathcal{C} = 0. \quad (2.3.1)$$

Далее, обычным образом введем для “частиц”  $\mathcal{A}$  и  $\mathcal{B}$ , “матрицы плотности”  $\hat{\sigma}_{\mathcal{A}}$  и  $\hat{\sigma}_{\mathcal{B}}$ , для чего разместим элементы матриц плотности  $\hat{\sigma}^{eN}$  и  $\hat{\sigma}^N$  друг за другом в столбец. Здесь  $\hat{\sigma}^{eN}$  и  $\hat{\sigma}^N$  – матрицы плотности ион-радикала  $A^{+/-}$  и нейтральной молекулы  $A$  соответственно. В результате  $\hat{\sigma}_{\mathcal{A}}$  принимает вид:

$$\hat{\sigma}_{\mathcal{A}} = \begin{pmatrix} \sigma_{\mu\mu}^{eN} \\ \sigma_{\mu\nu}^{eN} \\ \sigma_{\nu\nu}^{eN} \\ \dots \\ \sigma_{\zeta\zeta}^N \\ \sigma_{\zeta\eta}^N \\ \sigma_{\eta\eta}^N \\ \dots \end{pmatrix}. \quad (2.3.2)$$

Здесь  $\mu, \nu$  обозначают электрон-ядерные состояния  $A^{+/-}$ , а  $\zeta, \eta$  – ядерные состояния  $A$ . Как обычно,  $\hat{\sigma}^{eN}$  и  $\hat{\sigma}^N$  будем нормировать не на единицу, а на полную концентрацию соответствующего реагента  $[A^{+/-}]$  и  $[A] = c_A$ :

$$\text{Tr}\{\hat{\sigma}^{eN}\} = \sum_{\mu} \sigma_{\mu\mu}^{eN} = [A^{+/-}], \quad \text{Tr}\{\hat{\sigma}^N\} = \sum_{\zeta} \sigma_{\zeta\zeta}^N = [A] = c_A. \quad (2.3.3)$$

Поскольку “частицы” тождественны, “матрица плотности”  $\hat{\sigma}_{\mathcal{B}}$  совпадает с  $\hat{\sigma}_{\mathcal{A}}$ , определенной в (2.3.2).

В отсутствии стадий ассоциации-диссоциации достаточно записать уравнения ИТВ только для  $\hat{\sigma}_{\mathcal{A}}, \hat{\sigma}_{\mathcal{B}}$  и рассчитать только одно матричное ядро ИТВ  $\hat{\hat{R}}_{\mathcal{AB}}$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{\sigma}_{\mathcal{A}}(t)}{\partial t} &= \hat{\hat{Q}}_{\mathcal{A}} \hat{\sigma}_{\mathcal{A}}(t) + \text{Tr}_{\mathcal{B}} \left( \int_0^t \hat{\hat{R}}_{\mathcal{AB}}(t-\tau) [\hat{\sigma}_{\mathcal{B}}(\tau) \otimes \hat{\sigma}_{\mathcal{A}}(\tau)] d\tau \right), \\ \frac{\partial \hat{\sigma}_{\mathcal{B}}(t)}{\partial t} &= \hat{\hat{Q}}_{\mathcal{B}} \hat{\sigma}_{\mathcal{B}}(t) + \text{Tr}_{\mathcal{A}} \left( \int_0^t \hat{\hat{R}}_{\mathcal{AB}}(t-\tau) [\hat{\sigma}_{\mathcal{A}}(\tau) \otimes \hat{\sigma}_{\mathcal{B}}(\tau)] d\tau \right). \end{aligned} \quad (2.3.4)$$

В контактном приближении ядро ИТВ можно найти из уравнения (Приложение А):

$$\hat{\hat{R}}_{\mathcal{AB}}^L(s) = \hat{\hat{K}}_{\mathcal{AB}} - \hat{\hat{K}}_{\mathcal{AB}} \hat{\hat{G}}_{\mathcal{AB}}^L(R|R, s) \hat{\hat{R}}_{\mathcal{AB}}^L(s). \quad (2.3.5)$$

В случае ВЭО уравнения для свободной функции Грина  $\hat{\hat{G}}_{\mathcal{AB}}$  пары  $\mathcal{AB}$  имеет вид:

$$\left( \partial_t - D\Delta_r - \hat{\hat{Q}}_{\mathcal{AB}} \right) \hat{\hat{G}}_{\mathcal{AB}}(r|r_0, t) = \frac{\delta(r - r_0)}{4\pi r r_0} \delta(t) \hat{\hat{E}}, \quad (2.3.6)$$

где  $D$  – коэффициент относительной диффузии реагентов,  $\hat{Q}_{AB}$  – свободный лиувиллиан пары “частиц”  $\mathcal{A}$  и  $\mathcal{B}$ . Далее, учитывая что реакция ВЭО не идет из коллективных “состояний”  $A^{+/-}(1) \otimes A^{+/-}(2)$  и  $A(1) \otimes A(2)$ , заменим полный коллективный базис  $\mathcal{A} \otimes \mathcal{B}$  на более простой сокращенный базис

$$\{\mathcal{A} \otimes \mathcal{B}\}_{red} = \begin{pmatrix} A^{+/-}(1) \otimes A(2) \\ A(1) \otimes A^{+/-}(2) \end{pmatrix}. \quad (2.3.7)$$

В обоих “состояниях” нового базиса (т.е.  $A^-(1) \otimes A(2)$  и  $A(1) \otimes A^-(2)$ ) выберем следующий одинаковый порядок перечисления состояний:

$$\begin{aligned} i_e^1 i_1 i_2, j_e^1 j_1 j_2, & \text{ для } A^{+/-}(1) \otimes A(2), \\ i_e^2 i_1 i_2, j_e^2 j_1 j_2, & \text{ для } A(1) \otimes A^{+/-}(2). \end{aligned} \quad (2.3.8)$$

Здесь верхний и нижний индексы 1,2 нумеруют соответствующую “частицу”,  $i_e, j_e$  отвечают электронным спиновым состояниям ион-радикалов ( $A^{+/-}(1), A^{+/-}(2)$ ),  $i_1, j_1$  – ядерным спиновым состояниям первого реагента ( $A^{+/-}(1)$  или  $A(1)$ ) и  $i_2, j_2$  – ядерным спиновым состояниям  $A^{+/-}(2), A(2)$ . В таком базисе ядро ИТВ принимает вид:

$$\hat{R}_{AB} = \begin{pmatrix} -\hat{F} & \hat{F} \\ \hat{F} & -\hat{F} \end{pmatrix}. \quad (2.3.9)$$

Здесь “диагональные” части ядра  $\hat{R}_{AB}$  отвечают за уход из конфигураций  $A^{+/-}(1) \otimes A(2)$  и  $A(1) \otimes A^{+/-}(2)$  вследствие ВЭО, а “недиагональные” частиц – за приход в другую конфигурацию. Можно показать, что оператор  $\hat{F}^L(s)$  удовлетворяет более простому уравнению по сравнению с (2.3.5):

$$\hat{F}^L(s) = k\hat{E} - k \left( \hat{G}_1^L(R|R, s) + \hat{G}_2^L(R|R, s) \right) \hat{F}^L(s). \quad (2.3.10)$$

Здесь  $k$  – реакционная константа скорости ВЭО,  $\hat{G}_1$  и  $\hat{G}_2$  – функции Грина для коллективных “состояний”  $A^{+/-}(1) \otimes A(2)$  и  $A(1) \otimes A^{+/-}(2)$ , соответственно. Они описывают свободное диффузационное движение частиц, сопровождающееся спиновой эволюцией, описываемой Гамильтонианами  $\hat{\mathcal{H}}_1$  и  $\hat{\mathcal{H}}_2$ :

$$\hat{\mathcal{H}}_1 = \omega_0 \hat{S}_z + \sum_n a_n(\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{I}}_n^{(1)}), \quad \hat{\mathcal{H}}_2 = \omega_0 \hat{S}_z + \sum_m a_m(\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{I}}_m^{(2)}). \quad (2.3.11)$$

Это соответствует зеемановому взаимодействию электронных спинов с внешним магнитным полем и СТВ электронных и ядерных спинов. Здесь  $\omega_0 = g_e \beta_e B_0$ ,  $B_0$  – величина внешнего магнитного поля,  $\hat{\mathbf{S}}$  – оператор электронного спина,  $\hat{\mathbf{I}}_k^{(1,2)}$  – оператор

ядерного спина  $k$ -го магнитного ядра ион-радикала  $A^{+/-}(1, 2)$ . Мы полностью пренебрегаем зеемановским взаимодействием ядерных спинов с внешним магнитным полем и спиновой релаксацией (которая будет включена в конечные уравнения ИТВ только в случае сильного магнитного поля). Далее скорость лармовой прецессии  $\omega_0$  будет откладываться в единицах магнитного поля. Видно, что ВЭО вызывает дополнительную модуляцию СТВ за счет переключения гамильтониана между  $\hat{\mathcal{H}}_1$  и  $\hat{\mathcal{H}}_2$  в ходе диффузационной встречи реагентов. В лиувилевом пространстве вместо гамильтонианов  $\hat{\mathcal{H}}_{1,2}$  (2.3.11) следует использовать соответствующие им операторы Лиувилля  $\hat{\hat{L}}_{1,2}$ . Их элементы имеют вид:

$$\begin{aligned}\{\hat{\hat{L}}_1\}_{IJ,KL} &= i\{\hat{\mathcal{H}}_1\}_{LJ}\delta_{KI} - i\{\hat{\mathcal{H}}_1\}_{IK}\delta_{JL}, \\ \{\hat{\hat{L}}_2\}_{IJ,KL} &= i\{\hat{\mathcal{H}}_2\}_{LJ}\delta_{KI} - i\{\hat{\mathcal{H}}_2\}_{IK}\delta_{JL},\end{aligned}\tag{2.3.12}$$

где индексы  $I, J, K, L$  обозначают квантовые состояния ион-радикала и нейтральной молекулы:  $I = i_e i_1 i_2$ ,  $J = j_e j_1 j_2$ ,  $K = k_e k_1 k_2$ ,  $L = l_e l_1 l_2$ .

Контактные значения функций Грина  $\hat{\hat{G}}_1$  и  $\hat{\hat{G}}_2$ , которые удовлетворяют уравнениям

$$\begin{aligned}(\partial_t - D\Delta_r - \hat{\hat{Q}}_1)\hat{\hat{G}}_1(r|r_0, t) &= \frac{\delta(r - r_0)}{4\pi rr_0}, \\ (\partial_t - D\Delta_r - \hat{\hat{Q}}_2)\hat{\hat{G}}_2(r|r_0, t) &= \frac{\delta(r - r_0)}{4\pi rr_0},\end{aligned}\tag{2.3.13}$$

можно вычислить как:

$$\hat{\hat{G}}_{1,2}(R|R, t) = \frac{1}{k_D} \mathcal{G}(t) \exp\left(\hat{\hat{Q}}_{1,2}t\right),\tag{2.3.14}$$

подставляя значение  $\mathcal{G}$  из уравнения (2.1.2). Элементы контактных значений функций Грина  $\hat{\hat{G}}_1$  и  $\hat{\hat{G}}_2$  можно выразить через собственные значения и собственные вектора соответствующих гамильтонианов следующим образом:

$$\begin{aligned}\{\hat{\hat{G}}_1(R|R, t)\}_{IJ,KL} &= \frac{\mathcal{G}(t)}{k_D} \sum_{M,N} T_{IM}^{(1)} T_{KM}^{(1)} T_{JN}^{(1)} T_{LN}^{(1)} e^{-i(\lambda_M^{(1)} - \lambda_N^{(1)})t}, \\ \{\hat{\hat{G}}_2(R|R, t)\}_{IJ,KL} &= \frac{\mathcal{G}(t)}{k_D} \sum_{M,N} T_{IM}^{(2)} T_{KM}^{(2)} T_{JN}^{(2)} T_{LN}^{(2)} e^{-i(\lambda_M^{(2)} - \lambda_N^{(2)})t}.\end{aligned}\tag{2.3.15}$$

Данное уравнение для Лаплас-образов можно переписать как

$$\begin{aligned}\{\hat{\hat{G}}_1^L(R|R, s)\}_{IJ,KL} &= \frac{1}{k_D} \sum_{M,N} T_{IM}^{(1)} T_{KM}^{(1)} T_{JN}^{(1)} T_{LN}^{(1)} \mathcal{G}^L(i(\lambda_M^{(1)} - \lambda_N^{(1)})s), \\ \{\hat{\hat{G}}_2^L(R|R, s)\}_{IJ,KL} &= \frac{1}{k_D} \sum_{M,N} T_{IM}^{(2)} T_{KM}^{(2)} T_{JN}^{(2)} T_{LN}^{(2)} \mathcal{G}^L(i(\lambda_M^{(2)} - \lambda_N^{(2)})s).\end{aligned}\tag{2.3.16}$$

Здесь  $\lambda_M^{(1)}, \lambda_M^{(2)}$  – собственные значения  $\hat{\mathcal{H}}_1, \hat{\mathcal{H}}_2$ , соответственно, а  $T^{(1)}, T^{(2)}$  – матрицы, составленные из их собственных векторов. Поправки к результату для контактного приближения можно получить заменой эффективного радиуса реакции в соответствии с рецептом (2.1.11).

Зная вид ядра ИТВ  $\hat{\tilde{R}}_{AB}$  из (2.3.9), можно преобразовать кинетические уравнения (2.3.4) к виду:

$$\begin{aligned} \partial_t \hat{\sigma}^{eN}(t) &= \hat{\tilde{L}}^{eN} \hat{\sigma}^{eN}(t) - \text{Tr}_{N'} \int_0^t \hat{\tilde{F}}(t-\tau) \hat{\sigma}^{eN}(\tau) \hat{\sigma}^{N'}(\tau) d\tau \\ &\quad + \text{Tr}_{N'} \int_0^t \hat{\tilde{F}}(t-\tau) \hat{\sigma}^{eN'}(\tau) \hat{\sigma}^N(\tau). \end{aligned} \quad (2.3.17)$$

Здесь первый член в правой части описывает свободную спиновую эволюцию ион-радикалов, вызванную зеемановым взаимодействием и СТВ, а интегральные члены – эволюцию, вызванную реакцией ВЭО. Первый интегральный член описывает уход из определенного спинового состояния ион-радикала, а второй – приход в него из всех остальных состояний. След берется по спиновым состояниям нейтральной молекулы  $A$ . Здесь  $\hat{\tilde{L}}^{eN}$  – оператор Лиувилля реагента  $A^{+/-}$ , который выражается через его гамильтониан

$$\hat{\mathcal{H}}^{eN} = \omega_0 \hat{S}_z + \sum_n a_n(\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{I}}_n) \quad (2.3.18)$$

обычным образом

$$\{\hat{\tilde{L}}^{eN}\}_{IJ,KL} = i\{\hat{\mathcal{H}}^{eN}\}_{LJ}\delta_{KI} - i\{\hat{\mathcal{H}}^{eN}\}_{IK}\delta_{JL}. \quad (2.3.19)$$

Ядерная матрица плотности  $\hat{\sigma}^N$  считается независящей от времени. Для расчета ее элементов используется высокотемпературное приближение, которое подразумевает:  $\hat{\sigma}_{ij}^N = c_A \{\hat{\sigma}_{eq}^N\}_{ij} = c_A f_i \delta_{ij}$ , где  $\hat{\sigma}_{eq}^N$  – равновесная ядерная матрица плотности со следом, нормированным на единицу,  $f_i$  – статистический вес  $i$ -го спинового состояния. Физически это означает, что разница энергий любых двух состояний  $\Delta\mathcal{E}$  гораздо меньше  $k_B T$ . В высокотемпературном приближении уравнение (2.3.17) упрощается как

$$\partial_t \hat{\sigma}^{eN}(t) = \hat{\tilde{L}}^{eN} \hat{\sigma}^{eN}(t) + c_A \int_0^t \hat{\tilde{M}}(t-\tau) \hat{\sigma}^{eN}(\tau) d\tau. \quad (2.3.20)$$

Здесь, в отличие от уравнения (2.3.17), вместо двух интегральных членов (“прихода” и “ухода”) введен только один, а ядро  $\hat{\hat{M}}$  включает все вклады ВЭО в спиновую динамику. Его элементы имеют вид:

$$\begin{aligned} & \hat{\hat{M}}_{i_e i_N, j_e j_N; k_e k_N, l_e l_N} \\ &= \sum_{\alpha, \beta} \left[ \hat{\hat{F}}_{i_e i_N \alpha, j_e j_N \alpha; k_e \beta k_N, l_e \beta l_N} - \hat{\hat{F}}_{i_e i_N \alpha, j_e j_N \alpha; k_e k_N \beta, l_e l_N \beta} \right] f_\beta. \end{aligned} \quad (2.3.21)$$

Далее удобно использовать дифференциальные уравнения с константами скорости вместо интегро-дифференциальных. Для этого матрицу плотности в интегральном члене уравнения (2.3.20) стандартным способом [19, 20, 154, 155]:

$$\hat{\sigma}^{eN}(t - \tau) \approx \exp(-\hat{\hat{L}}^{eN} \tau) \hat{\sigma}^{eN}(t) \quad (2.3.22)$$

и положим верхний предел интегрирования равным бесконечности. Тогда кинетические уравнения становятся дифференциальными:

$$\partial_t \hat{\sigma}^{eN} = \hat{\hat{L}}^{eN} \hat{\sigma}^{eN} + c_A \hat{\hat{P}} \hat{\sigma}^{eN}, \quad (2.3.23)$$

где супер-оператор “констант” скорости ВЭО (аналог “ударного” оператора, введенного в работе [15]) принимает вид:

$$\hat{\hat{P}} = \int_0^\infty \hat{\hat{M}}(t) \exp(-\hat{\hat{L}}^{eN} t) dt. \quad (2.3.24)$$

Следует отметить, что в рассматриваемом случае (в отличие от случая метастабильных реагентов [19, 20, 21]) все элементы оператора  $\hat{\hat{P}}$  конечны, т.е. возможно определить “константы” скорости ВЭО. Для дальнейших расчетов будут использоваться более простые уравнения (2.3.23).

Теперь запишем явные выражения для элементов супер-оператора  $\hat{\hat{P}}$ , определенного уравнением (2.3.24), в котором подынтегральное выражение можно представить в виде:

$$\begin{aligned} & \{\hat{\hat{M}}(t) \exp(-\hat{\hat{L}}^{eN} t)\}_{IJ, KL} = \sum_{M, N} \{\hat{\hat{M}}(t)\}_{IJ, MN} \{\exp(-\hat{\hat{L}}^{eN} t)\}_{MN, KL} \\ &= \sum_{M, N, M', N'} \{\hat{\hat{M}}(t)\}_{IJ, MN} T_{MM'} T_{KM'} T_{LN'} T_{NN'} \exp(-i(\lambda_{N'} - \lambda_{M'})t). \end{aligned} \quad (2.3.25)$$

Здесь  $\lambda_I$  – собственные значения гамильтониана  $\hat{\mathcal{H}}^{eN}$ , а  $T$  – матрица его собственных векторов. Пользуясь тем, что  $\hat{\hat{P}}$  является Лаплас-образом этого выражения при  $s =$

0, мы получаем для ударного оператора:

$$\begin{aligned}\{\hat{\hat{P}}\}_{IJ,KL} &= \sum_{M',N'} \left( \sum_{M,N} T_{MM'} T_{NN'} \{\hat{\hat{M}}\}_{IJ,MN}(s = i\lambda_{N'} - i\lambda_{M'}) \right) T_{KM'} T_{LN'} \\ &= \sum_{M',N'} \{\hat{\hat{Z}}\}_{IJ,M'N'} \{\hat{\hat{Q}}\}_{M'N',KL},\end{aligned}\quad (2.3.26)$$

где

$$\begin{aligned}\{\hat{\hat{Z}}\}_{IJ,M'N'} &= \sum_{M,N} T_{MM'} T_{NN'} \{\hat{\hat{M}}\}_{IJ,MN}(s = i\lambda_{N'} - i\lambda_{M'}), \\ \{\hat{\hat{Q}}\}_{M'N',KL} &= T_{KM'} T_{LN'}.\end{aligned}\quad (2.3.27)$$

Для случая сильного поля возможно получить простые аналитические выражения для ударного оператора, что будет сделано ниже, однако для случая слабого поля следует численно рассчитывать  $\hat{\hat{P}}$  и решать уравнения (2.3.23) для матрицы плотности  $\hat{\sigma}^{eN}$ .

Если модуляцией СТВ в ходе встречи  $A^{+/-}$  и  $A$  можно пренебречь (что справедливо при малых эффективных значениях СТВ радикалов  $a_{eff}$ :  $a_{eff}\tau_d \ll 1$ ), форма ударного оператора  $\hat{\hat{P}}$  значительно упрощается, поскольку функции Грина  $\hat{G}_1, \hat{G}_2$  становятся диагональными

$$\hat{G}_1(R|R, t) \approx \hat{G}_2(R|R, t) \approx \frac{\mathcal{G}(t)}{k_D} \hat{E}, \quad (2.3.28)$$

а элементы  $\hat{\hat{F}}$  принимают вид:

$$\hat{F}_{i_e i_1 i_2, j_e j_1 j_2; k_e k_1 k_2, l_e l_1 l_2}(t) \approx f_0(t) \delta_{i_e k_e} \delta_{i_1 k_1} \delta_{i_2 k_2} \delta_{j_e l_e} \delta_{j_1 l_1} \delta_{j_2 l_2}, \quad (2.3.29)$$

где

$$\int_0^\infty f_0(t) dt = f_0^L(s=0) = \frac{k}{1 + \frac{2k}{k_D} \mathcal{G}(s=0)} = \frac{kk_D}{2k + k_D}. \quad (2.3.30)$$

В приближении  $a_{eff}\tau_d \ll 1$  матричную экспоненту в выражении (2.3.24) следует заменить единичным супер-оператором. В результате, уравнения (2.3.23) принимают тот же вид (2.1.20), что и классические уравнения некоррелированной частотной миграции (НЧМ) [131]. Эффективность процессов ВЭО при этом определяется параметром  $\tau_0$ , имеющим смысл характерного времени ВЭО и равным

$$\frac{1}{\tau_0} = c_A k_0 = c_A \frac{kk_D}{2k + k_D} \quad (2.3.31)$$

Константа скорости ВЭО  $k_0$  отлична от константы скорости в модели Коллинза-Кимбалла (1.1.6). При  $k_D \gg k$  (кинетически контролируемый ВЭО)  $k_0$  по-прежнему равна  $k$ , но при  $k \gg k_D$  (диффузионный контроль реакции)  $k_0 = k_D/2$ , хотя ранее в этом случае всегда считали, что  $k_0 = k_D$  [128, 129, 130, 131]. Таким образом, ранее величину  $\tau_0$  отождествляли с характерным временем между встречами реагентов  $(ck_D)^{-1}$ , т.е. предполагали, что в результате встречи электрон с вероятностью 1 необратимо переносится на нейтральную молекулу  $A$ . Такую коррекцию результатов феноменологического подхода строгой ИТВ можно объяснить следующим образом. Благодаря обратимости реакции ВЭО и большого числа встреч  $A^{+/-}$  и  $A$  в ходе каждой встречи реагентов в растворе (каждый из которых приводит к переносу электрона в случае  $k \gg k_D$ ), вероятности того, что после окончания встречи электрон перенесется на нейтральную молекулу  $A(2)$ , и того, что он останется на начальном ион-радикале  $A^{+/-}(1)$ , совпадают и равны  $\frac{1}{2}$ . В результате эффективность переноса электрона и  $k_0$  становятся в два раза меньше, чем в подходе НЧМ. В случае кинетического контроля реакции уравнения (2.3.23) сводятся к уравнениям (2.1.20) с  $k_0 = k$  при произвольных значениях  $a_{eff}\tau_d$ .

Таким образом, даже в случае малых констант СТВ ион-радикалов ИТВ уточняет результаты подхода НЧМ, поскольку она учитывает обратимость реакции ВЭО. В случае же больших констант СТВ ион-радикалов, когда имеет место значительная модуляция СТВ за время встречи реагентов, ИТВ является единственным методом, способным количественно описать влияние многократного перескока электрона между реагентами за время  $\tau_d$ . Разумеется, и эффект обратимости реакции, и эффекты дополнительной модуляции СТВ существенны только в случае диффузионно-контролируемой реакции ВЭО.

### 2.3.2 Реакции ВЭО в сильном внешнем магнитном поле

Нас будет в первую очередь интересовать проявление ВЭО в спектре ЭПР ион-радикала  $A^{+/-}$ . Для определения формы этого спектра необходимо рассчитать недиагональный элемент электронной матрицы плотности  $A^{+/-} \hat{\sigma}_{\alpha_e \beta_e}^e$  и определить зависимостью от частоты внешнего СВЧ-поля  $\omega$  следующей величины:  $-\text{Im}\{\hat{\sigma}_{\alpha_e \beta_e}^e\}$  (здесь  $\alpha_e$  и  $\beta_e$  соответствуют состояниям электронного спина  $\pm \frac{1}{2}$ ). Этот элемент может быть вычислен из матричных элементов электронно-ядерной матрицы плот-

ности  $A^{+/-} \hat{\sigma}^{eN}$  взятием следа по ядерной подсистеме:

$$\hat{\sigma}_{\alpha_e \beta_e}^e = \sum_{\alpha_N} \hat{\sigma}_{\alpha_e \beta_e \alpha_N \alpha_N}^{eN}. \quad (2.3.32)$$

Таким образом, нам нужно получить кинетические уравнения для матричных элементов  $\hat{\sigma}_{\alpha_e \beta_e \alpha_N \alpha_N}^{A^-}$ . В случае сильных внешних магнитных полей можно применить секулярное приближение для СТВ. В таком приближении гамильтонианы системы  $\hat{\mathcal{H}}_1, \hat{\mathcal{H}}_2$

$$\hat{\mathcal{H}}_1 = \omega_0 \hat{S}_z + \sum_n a_n \hat{S}_z \hat{I}_{nz}^{(1)}, \quad \hat{\mathcal{H}}_2 = \omega_0 \hat{S}_z + \sum_n a_n \hat{S}_z \hat{I}_{nz}^{(2)} \quad (2.3.33)$$

становятся диагональным в базисе (2.3.8). Кроме того, здесь мы примем во внимание фазовую релаксацию электронного спина, которая может быть обусловлена внутренними механизмами релаксации (например, модуляцией анизотропии СТВ). Это приводит к гибели недиагональных по состояниям электрона элементов матриц плотности с характерным временем  $T_2$ . В выбранном нами базисе (2.3.8) свободный лиувиллиан и функции Грина  $\hat{G}_1$  и  $\hat{G}_2$  также диагональны, равно как и супер-оператор  $\hat{F}$ . Тогда уравнение для  $\hat{\sigma}_{\alpha_e \beta_e, \alpha_N \alpha_N}^{eN}$  принимает вид:

$$\frac{\partial \hat{\sigma}_{\alpha_e \beta_e, \alpha_N \alpha_N}^{eN}}{\partial t} = \left( i\omega_{\alpha_e \alpha_N, \beta_e \alpha_N} - \frac{1}{T_2} \right) \hat{\sigma}_{\alpha_e \beta_e, \alpha_N \alpha_N}^{eN} - \sum_{\beta} \int_0^t \mathcal{R}_{\alpha_N \beta}(t - \tau) (\hat{\sigma}_{\alpha_e \beta_e, \alpha_N \alpha_N}^{eN}(\tau) \hat{\sigma}_{\beta \beta}^N(\tau) - \hat{\sigma}_{\alpha_e \beta_e, \beta \beta}^{eN}(\tau) \hat{\sigma}_{\alpha_N \alpha_N}^N(\tau)) d\tau, \quad (2.3.34)$$

где  $\omega_{\alpha_e \alpha_N, \beta_e \alpha_N} = (\mathcal{E}_{\beta_e \alpha_N} - \mathcal{E}_{\alpha_e \alpha_N})/\hbar$  ( $\mathcal{E}_{\alpha_e \alpha_N}$  – энергия  $A^{+/-}$  в электронно-ядерном состоянии  $\alpha_e \alpha_N$ ) и  $\mathcal{R}_{\alpha_N \beta} = \hat{F}_{\alpha_e \beta_e, \alpha_N \alpha_N, \beta \beta; \alpha_e \beta_e, \alpha_N \alpha_N, \beta \beta}$ . Последняя величина, которую можно вычислить из уравнения

$$\mathcal{R}_{\alpha_N \beta}^L(s) = -k (1 + G_{\alpha_N \beta}^L(R|R, s) \mathcal{R}_{\alpha_N \beta}^L(s)), \quad (2.3.35)$$

равна

$$\mathcal{R}_{\alpha_N \beta}^L(s) = -\frac{k}{1 + k G_{\alpha_N \beta}^L(R|R, s)}. \quad (2.3.36)$$

Здесь  $G_{\alpha_N \beta} = (\hat{\hat{G}}_1 + \hat{\hat{G}}_2)_{\alpha_e \beta_e, \alpha_N \alpha_N, \beta \beta; \alpha_e \beta_e, \alpha_N \alpha_N, \beta \beta}$ . Уравнения на интересующие нас элементы функций Грина, как можно увидеть из (1.4.6), имеют вид:

$$\begin{aligned} & \left( s - D\Delta_r - i\omega_{\alpha_e \alpha_N, \beta_e \alpha_N} + \frac{1}{T_2} \right) \left\{ \hat{\hat{G}}_1^L \right\}_{\alpha_e \beta_e, \alpha_N \alpha_N, \beta \beta; \alpha_e \beta_e, \alpha_N \alpha_N, \beta \beta} (r|r_0, s) \\ &= \frac{\delta(r - r_0)}{4\pi r r_0}, \\ & \left( s - D\Delta_r - i\omega_{\alpha_e \beta, \beta_e \beta} + \frac{1}{T_2} \right) \left\{ \hat{\hat{G}}_2^L \right\}_{\alpha_e \beta_e, \alpha_N \alpha_N, \beta \beta; \alpha_e \beta_e, \alpha_N \alpha_N, \beta \beta} (r|r_0, s) = \frac{\delta(r - r_0)}{4\pi r r_0}. \end{aligned} \quad (2.3.37)$$

Контактное значение  $G_{\alpha_N \beta}^L$  равно:

$$G_{\alpha_N \beta}^L(R|R, s) = \frac{1}{k_D} \{ \mathcal{G}^L(s - i\omega_{\alpha_e \alpha_N, \beta_e \alpha_N} + 1/T_2) + \mathcal{G}^L(s - i\omega_{\alpha_e \beta, \beta_e \beta} + 1/T_2) \}. \quad (2.3.38)$$

После перехода к дифференциальным уравнениям (2.3.23) получаем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{\sigma}_{\alpha_e \beta_e, \alpha_N \alpha_N}^{A^-}}{\partial t} &= \left( i\omega_{\alpha_e \alpha_N, \beta_e \alpha_N} - \frac{1}{T_2} - \sum_{\beta} P_{\alpha_N \beta} \hat{\sigma}_{\beta \beta}^A \right) \hat{\sigma}_{\alpha_e \beta_e, \alpha_N \alpha_N}^{A^-} \\ &+ \sum_{\beta} P_{\beta \alpha_N} \hat{\sigma}_{\alpha_N \alpha_N}^A \hat{\sigma}_{\alpha_e \beta_e, \beta \beta}^{A^-}. \end{aligned} \quad (2.3.39)$$

Здесь мы ввели обозначение

$$P_{\alpha_N \beta} = \mathcal{R}_{\alpha_N \beta}^L(s = i\omega_{\alpha_e \alpha_N, \beta_e \alpha_N} - 1/T_2) = \frac{k}{1 + k[1 + \mathcal{G}^L(i\omega_{\alpha_e \alpha_N, \beta_e \alpha_N} - i\omega_{\alpha_e \beta, \beta_e \beta})]/k_D}.$$

Данные уравнения справедливы на временах, когда устанавливается квазистационарный кинетический режим:  $t \gg \tau_d$ . Следовательно, это ограничение приведет к искажениям формы  $n$ -й линии в спектре ЭПР при частотах

$$|\omega - \omega_n| \tau_d \gg 1. \quad (2.3.40)$$

Уравнения (2.3.39) удобнее переписать в несколько ином виде. Для этого произведем в них суммирование по ядерным состояниям, соответствующим одной и той же компоненте СТС (т.е. соответствующим одинаковым частотам  $\omega_n$  в спектре ЭПР). Тогда уравнение для  $M_n$  – величины  $\hat{\sigma}_{\alpha_e \beta_e}^{(e)}$  на  $n$ -й компоненте спектра принимает вид:

$$\dot{M}_n = \left( i\omega_n - \frac{1}{T_2} \right) M_n - c_A \left( \sum_j K_{nj} f_j \right) M_n + c_A f_n \sum_j K_{jn} M_j. \quad (2.3.41)$$

Здесь

$$K_{nj} = \frac{k}{1 + k/k_D + k\mathcal{G}^L(i\omega_n - i\omega_j)/k_D} \quad (2.3.42)$$

кинетический коэффициент,  $f_n$  – статистический вес данной компоненты СТС. Действительная часть  $K_{nj}$  соответствует константе скорости переноса намагниченности с  $n$ -й компоненты СТС на  $j$ -ю, мнимая часть  $K_{nj}$  описывает частотный сдвиг компонент СТС. Параметр  $f_n$  является суммой  $p_\beta$  для ядерных состояний  $\beta$ , дающих одинаковую частоту в спектре ЭПР. Для получения спектра ЭПР нужно взять сумму по всем компонентам СТС  $M_n$  и вычислить ее мнимую часть. Для произвольной формы спектра ЭПР ион-радикала уравнения (2.3.41) можно переписать в более общем виде. Для этого будем характеризовать разные ядерные состояния ион-радикала их отстройкой частоты  $\xi$  от центра спектра ЭПР  $\omega_0 = g_e \beta_e B_0 / \hbar$  (т.е. от частоты ларморовой прецессии электронного спина). Тогда для отстройки  $\xi$  эволюция поперечной намагниченности электронного спина  $M(\xi)$  описывается уравнением:

$$\begin{aligned} \dot{M}(\xi) &= i \left( \omega_0 + \xi - \frac{1}{T_2} \right) M(\xi) - c_A \left[ \int d\xi' K(\xi, \xi') \varphi(\xi') \right] M(\xi) \\ &\quad + c_A \int d\xi' K(\xi', \xi) M(\xi') \varphi(\xi), \end{aligned} \quad (2.3.43)$$

где первый член описывает прецессию электронного спина вокруг оси  $Z$  с частотой  $\omega_0 + \xi$  и поперечную спиновую релаксацию, второй член соответствует уходу с данной компоненты спектра  $\xi$ , а третий – приходу со всех остальных компонент. Здесь  $\varphi(\xi)$  – плотность вероятности для компоненты с данной отстройкой частоты  $\xi$  (т.е. ее статистический вес),  $K(\xi, \xi') = k \left( 1 + k/k_D + k\mathcal{G}^L(i\xi - i\xi')/k_D \right)^{-1}$  – скорость переноса намагниченности со спектральной компоненты  $\xi$  на  $\xi'$ .

Отличие уравнений (2.3.41) от традиционных уравнений НЧМ в сильном поле заключается в зависимости скорости переноса между компонентами  $K_{nj}$  от разности частот этих компонент. Этот эффект существенен при больших значениях констант СТВ:  $a_n \tau_d \gtrsim 1$  (именно этим случаем мы будем интересоваться в дальнейшем) и исчезает при уменьшении времени встречи  $\tau_d$ . В этом случае при  $a_n \tau_d \rightarrow 0$  мы получаем хорошо известные уравнения НЧМ [135]:

$$\dot{M}_n = \left( i\omega_n - \frac{1}{T_2} \right) M_n - \frac{1}{\tau_0} (1 - f_n) M_n + f_n \frac{1}{\tau_0} \sum_{j \neq n} M_j. \quad (2.3.44)$$

где величина  $\tau_0$ , представляющая из себя характерное время ион-молекуллярной перезарядки, определена в (2.3.31). Как отмечалось выше, в случае диффузионно-контролируемой реакции ВЭО ( $k \gg k_D$ ) ИТВ дает поправку величины  $\tau_0$ , предсказывая в два раза большее значение, чем традиционный подход. В противоположном

случае  $a_n\tau_d \gg 1$  мы получаем уравнения того же вида, что и (2.1.20), но с другим характерным временем перезарядки:  $\tau_0 = (k + k_D)/(kk_{DC_A})$ , что в диффузационном контроле приводит к традиционному результату:

$$\tau_0 = (c_A k_D)^{-1}. \quad (2.3.45)$$

Отличие между (2.3.31) и (2.3.45) возникает из-за того, что при  $a_n\tau_d \gg 1$  перескоки спина происходят между компонентами спектра с сильно отличающейся частотой, что приводит к большому случайному набегу фазы. В результате в ходе встречи реагентов фазовая корреляция электронного спина полностью теряется, и в этих условиях поперечная намагниченность не может переноситься с одной компоненты СТС на другую. Это значит, что в уравнении (2.3.41) для  $M_n$  все коэффициенты прихода с других компонент СТС  $K_{jn}$  ( $j \neq n$ ) должны стремиться к нулю при  $a_n\tau_d \rightarrow \infty$ . Однако, при выбранных нами условиях ни один из этих коэффициентов ( $K_{jn}$ ) не обращается в нуль. Это обусловлено тем, что в области частот, близких к  $\omega_n$  вклад в приход  $K_{jn}$  от  $j$ -й компоненты СТС (с сильно отличающейся из-за условия  $a_n\tau_d \gg 1$  частотой) передается дифференциальным вариантом ИТВ неправильно, поскольку он находится за пределами ее применимости (2.3.40). В то же время коэффициенты ухода на другие компоненты  $K_{nj}$  в уравнении для  $M_n$  (2.3.41) правильно передаются Марковским подходом при частотах, близких к  $\omega_n$ , т. к. соотношение (2.3.40) для них не выполняется. Как будет показано ниже, в пределе  $a_n\tau_d \gg 1$  именно коэффициенты ухода  $K_{nj}$  важны для описания трансформаций спектральных линий. Неточность в описании членов прихода  $K_{jn}$  может оказаться лишь в условиях сильного сужения, что, как показано ниже, в случае  $a_n\tau_d \gg 1$  оказывается за пределами применимости ИТВ. В кинетическом контроле различия между (2.3.41) и (2.3.44) несущественны, поэтому дальнейшее исследование задачи будет производиться для случая диффузионно-контролируемого ВЭО.

Таким образом, с физической точки зрения качественное отличие результатов ИТВ от теории НЧМ возникает по следующей причине. При  $a_n\tau_d \gtrsim 1$  изменением фазы прецессии электронного спина во внешнем магнитном поле и поле ядер за время диффузионной встречи нельзя пренебречь. При этом СТВ электронного спина с ядрами модулировано засчет случайных перескоков электрона с одной ядерной структуры на другую во время повторных контактов. Такая случайная модуляция

СТВ приводит к дополнительной дефазировке электронного спина, что игнорируется теорией НЧМ.

Форма линий в спектре ЭПР. Для определения формы стационарного спектра ЭПР в присутствии осциллирующего поля перейдем во вращающуюся систему координат и добавим в уравнение (2.3.41) соответствующие члены:

$$\dot{M}_n = \left( i\Delta\omega_n - \frac{1}{T_2} \right) M_n - c_A \left( \sum_j K_{nj} f_j \right) M_n + c_A f_n \sum_j K_{jn} M_j - i\omega_1 f_n M_z, \quad (2.3.46)$$

где  $\omega_1$  – амплитуда переменного поля,  $M_z$  – величина проекции намагниченности на ось  $Z$ ,  $\Delta\omega_n = \omega_n - \omega$ ,  $\omega$  – частота переменного поля. Мы будем работать в отсутствии насыщения (т.е. при сравнительно небольших значениях  $\omega_1$ ), так что можно считать  $M_z$  постоянной:  $M_z \approx M_0$ . Далее перейдем к стационарному пределу уравнений (2.3.46):

$$\left( i\Delta\omega_n - \frac{1}{T_2} \right) M_n - c_A \left( \sum_j K_{nj} f_j \right) M_n + c_A f_n \sum_j K_{jn} M_j = i\omega_1 f_n M_0. \quad (2.3.47)$$

Решив эти уравнения относительно  $M_n$ , можно определить форму спектра ЭПР  $\varphi(\omega)$  по формуле:

$$\varphi(\omega) \propto -\text{Im}(M) = -\text{Im} \left( \sum_n M_n \right). \quad (2.3.48)$$

Рассмотрим проявление ВЭО в форме линий спектра ЭПР.

Медленный обмен. Случай медленного спектрального обмена соответствует ситуации  $\frac{1}{\tau_0} \ll |\omega_n - \omega_j|$ . Будем также считать, что  $\frac{1}{T_2} \ll |\omega_n - \omega_j|$  (отсутствие перекрытия линий в отсутствии обмена). Тогда для  $M$  получается следующее выражение:

$$\sum_n M_n |_{\omega \approx \omega_n} \approx \frac{i\omega_1 f_n M_0 \left[ 1 + 2ic_A \text{Re} \left( \sum_{j \neq n} \frac{K_{nj} f_j}{\omega_j - \omega_n} \right) \right]}{i\Delta\omega_n - \frac{1}{T_2} - c \sum_{j \neq n} K_{nj} f_j} \quad (2.3.49)$$

Оно описывает лоренцеву линию на частоте

$$\omega_n - \delta\omega_n = \omega_n - c_A \text{Im} \left( \sum_{j \neq n} K_{nj} f_j \right) + \frac{c_A}{T_2} \text{Re} \left( \sum_{j \neq n} \frac{K_{nj} f_j}{\omega_j - \omega_n} \right) \quad (2.3.50)$$

с шириной

$$\frac{1}{T_2} + \Gamma_n = \frac{1}{T_2} + c_A \text{Re} \left( \sum_{j \neq n} K_{nj} f_j \right). \quad (2.3.51)$$

Результаты НЧМ для сдвига частоты  $\delta\omega_n^{(0)}$  и вклада ширину линии  $\Gamma_n^{(0)}$  вследствие ВЭО легко получить из (2.3.50), (2.3.51), формально устремляя  $\tau_d$  к нулю:

$$\delta\omega_n \rightarrow \delta\omega_n^{(0)} = \frac{1}{T_2} \sum_{j \neq n} \frac{f_j/\tau_0}{\omega_j - \omega_n}, \quad \Gamma_n \rightarrow \Gamma_n^{(0)} = \frac{1 - f_n}{\tau_0}, \quad \frac{1}{\tau_0} = \frac{c_A k_D}{2} \quad (2.3.52)$$

Отметим, что при  $|\omega_n - \omega_j|T_2 \gg 1$  величина  $\delta\omega_n^{(0)}$  пренебрежимо мала по сравнению с  $\delta\omega_n$ .

Количественное сравнение результатов ИТВ и теории НЧМ будет приведено в следующем разделе. Как будет показано на примере анион-радикала гексафторбензола  $C_6F_6^{\bullet-}$  отличие  $\delta\omega_n$  и  $\Gamma_n$  от предсказаний обычной теории НЧМ может быть достаточно существенным при выполнении условия  $a_n \tau_d \gtrsim 1$ .

Быстрый обмен. Ситуация, соответствующая быстрому обмену  $\frac{1}{\tau_0} \gg |\omega_n - \omega_j|$ , при котором спектр коллапсирует в одну линию, оказывается вне рамок применимости ТВ в случае  $a \gtrsim \tau_d^{-1}$ , когда требуется уточнение результатов теории НЧМ. Это происходит в силу того, что одновременное выполнение условий бинарности (1.1.10):

$$\frac{\tau_d}{\tau_0} \lesssim c_A k_D \tau_d = 3\xi \ll 1, \quad (2.3.53)$$

быстрого обмена:

$$\frac{1}{\tau_0} \gg |\omega_n - \omega_j| \quad (2.3.54)$$

и  $a_n \tau_d \gtrsim 1$  невозможно. Кроме того, этот случай не представляет особого интереса, так как для спектров ЭПР радикалов с большими константами СТВ ( $a_n \gtrsim \tau_d^{-1}$ ) в эксперименте часто невозможно достигнуть ситуации предельного сужения. В случае  $\frac{1}{\tau_0} \gg |\omega_n - \omega_j|$ ,  $a_n \tau_d \ll 1$  мы вновь получаем важную коррекцию результатов НЧМ, связанную с переопределением  $\tau_0$  (2.3.31).

Влияние ВЭО на форму спектра ЭПР  $C_6F_6^{\bullet-}$ . Для иллюстрации влияния обратимости реакции ВЭО на форму спектра ЭПР рассмотрим реакцию ВЭО с участием анион-радикала гексафторбензола  $C_6F_6^{\bullet-}$  в рамках ИТВ и теории НЧМ.

В отсутствии обмена спектр ЭПР  $C_6F_6^{\bullet-}$ , имеющего 6 эквивалентных магнитных ядер с константами СТВ  $a = 13.7$  мТ, состоит из 7 равноотстоящих (с расщеплением, равным  $a$ ) узких линий с интенсивностями, относящимися как  $1 \div 6 \div 15 \div 20 \div 15 \div 6 \div 1$ . Продолжительность диффузационной встречи  $\tau_d$  мы выберем равной  $0.4$  ns, что типично для многих экспериментов ( $R \approx 6 \times 10^{-8}$  cm,  $D \approx 10^{-5}$  cm $^2$ /s). Таким образом,

$a\tau_d \approx 0.96$ , следовательно для данной системы можно ожидать заметные различия результатами ИТВ и теории НЧМ. На Рис.2.6 приведены расчетные крайняя (а) и центральная (б) компоненты спектра ЭПР  $C_6F_6^{•-}$  в присутствии ВЭО. Выбранные нами параметры соответствуют ситуации медленного обмена. Видно, что в обоих случаях (крайней и центральной спектральных компонент) ИТВ предсказывает более сильное уширение линий по сравнению с приближением НЧМ (2.3.44), в полном соответствии с формулами (2.3.51), (2.3.52). Расчет по традиционной теории НЧМ [128, 129, 130, 131], предполагающей, что  $\tau_0 = (ck_D)^{-1}$ , напротив, переоценивает величину уширения линии. Кроме того, хорошо видно, что крайняя компонента несколько смещена к центру спектра в соответствии с (2.3.50), тогда как оба варианта теории НЧМ практически не передают этот эффект. Центральная компонента симметричного спектра не смещается, т.к., очевидно, для нее  $\delta\omega_n \equiv 0$ . Таким образом, в случае  $C_6F_6^{•-}$  корректный учет реакции ВЭО для описания трансформаций спектра ЭПР представляется важным.

Для более полного понимания различия между ИТВ и теорией НЧМ в случае диффузационного контроля ВЭО также можно исследовать зависимости от  $\tau_d$  следующих безразмерных величин

$$\gamma_n = \frac{\Gamma_n}{c_A k_D} = \operatorname{Re} \left( \sum_{j \neq n} \kappa_{nj} f_j \right), \quad (2.3.55a)$$

$$\delta_n = \frac{\delta\omega_n}{c_A k_D} = -\operatorname{Im} \left( \sum_{j \neq n} \kappa_{nj} f_j \right) + \frac{1}{T_2} \operatorname{Re} \left( \sum_{j \neq n} \frac{\kappa_{nj} f_j}{\omega_j - \omega_n} \right), \quad (2.3.55b)$$

где

$$\kappa_{nj} = \frac{1}{1 + 1/[1 + \sqrt{i(\tau_d\omega_n - \tau_d\omega_j)}]}$$

Величина  $\gamma_n$  представляет собой уширение  $n$ -й линии спектра, отнесенное к частоте диффузионных встреч реагентов. Зависимость  $\gamma_n$  от  $\tau_d$  для крайней (а) и центральной (б) компонент приведена на Рис.2.7. Она представляет из себя монотонно растущую функцию, изменяющуюся в пределах от  $\gamma_n(\tau_d = 0) = (1 - f_n)/2$  (результат НЧМ) до  $\gamma_n(\tau_d = \infty) = 1 - f_n$ . Видно, что  $\gamma_n(\tau_d = 0.4 \text{ ns})$  и для крайней, и для центральной спектральных компонент заметно отличается от предсказаний теории НЧМ. Таким образом, коррекции ИТВ для концентрационного уширения линий в этом случае существенна.

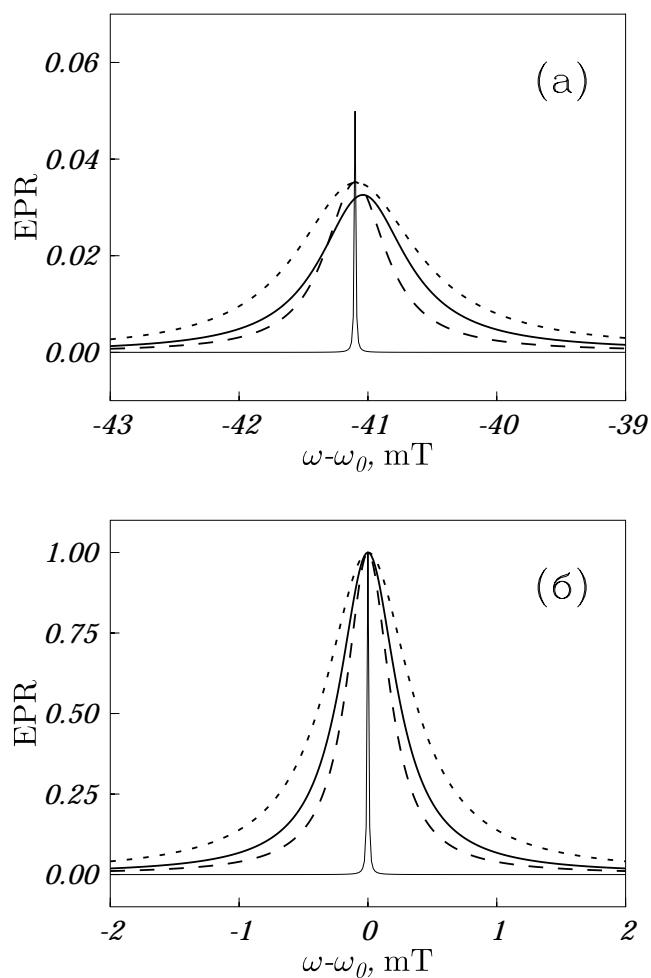


Рис. 2.6: Трансформация крайней (а) и центральной (б) компонент спектра ЭПР  $\text{C}_6\text{F}_6^{\bullet-}$  за счет ВЭО. Сплошная линия – расчет по ИТВ, пунктирная линия – расчет по уравнениям в приближении НЧМ ( $\tau_d \rightarrow 0$ ), точечная линия – расчет по общепринятой теории НЧМ, тонкая линия – исходный спектр в отсутствии ВЭО. Здесь  $(ck_D)^{-1} = 10$  ns,  $\tau_d = 0.4$  ns,  $a = 13.7$  mT,  $T_2 = 1$   $\mu$ s.

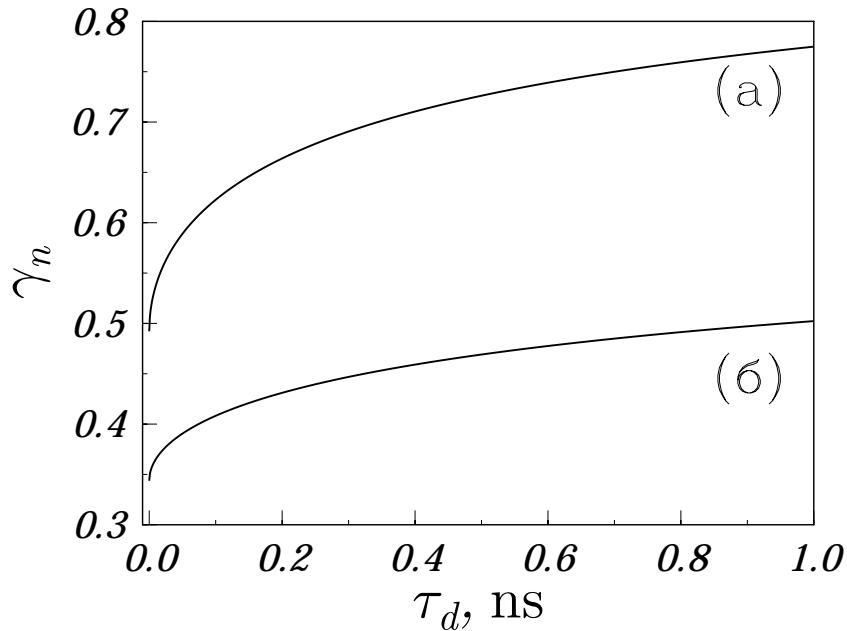


Рис. 2.7: Зависимость  $\gamma_n(\tau_d)$  для крайней (а) и центральной (б) компонент спектра ЭПР  $C_6F_6^{\bullet-}$ .

Величина  $\delta_n$  представляет собой частотный сдвиг  $n$ -й линии спектра, отнесенный к частоте диффузионных встреч реагентов. На Рис.2.8 приводится зависимость  $\delta_n$  от  $\tau_d$  для крайней компоненты спектра, представляющая из себя кривую с максимумом, при этом значения  $\delta_n(0)$  и  $\delta_n(\infty)$  даются вторым членом в (2.3.55b). Такие предельные значения частотного сдвига  $\delta_n$  можно объяснить следующим образом. При коротком времени встречи ( $\tau_d \rightarrow 0$ ) электронный спин не успевает дефазироваться за время встречи реагентов, константы скорости  $K_{nj}$  становятся действительными и, следовательно, работает приближение НЧМ с  $\tau_0 = \frac{2}{ck_D}$ . В противоположном случае  $\tau_d \rightarrow \infty$ , напротив, в ходе встречи реагентов поперечная компонента электронного спина полностью дефазируется, а потому сдвиг линии, который несет усредненную информацию о ядерной конфигурации партнера по встрече, также исчезает. В промежуточной области зависимость  $\delta_n$  от  $\tau_d$  представляет из себя немонотонную кривую с максимумом. При  $\tau_d = 0.4 \text{ ns}$  сдвиг линии на величину  $ck_D\delta_n$  является заметным, что практически игнорируется теорией НЧМ (2.3.52).

В экспериментах измерения величин уширения линий спектров ЭПР часто используются для получения информации о скоростях ВЭО. Полученные нами в рамках ИТВ результаты могут весьма существенными для правильной оценки величин

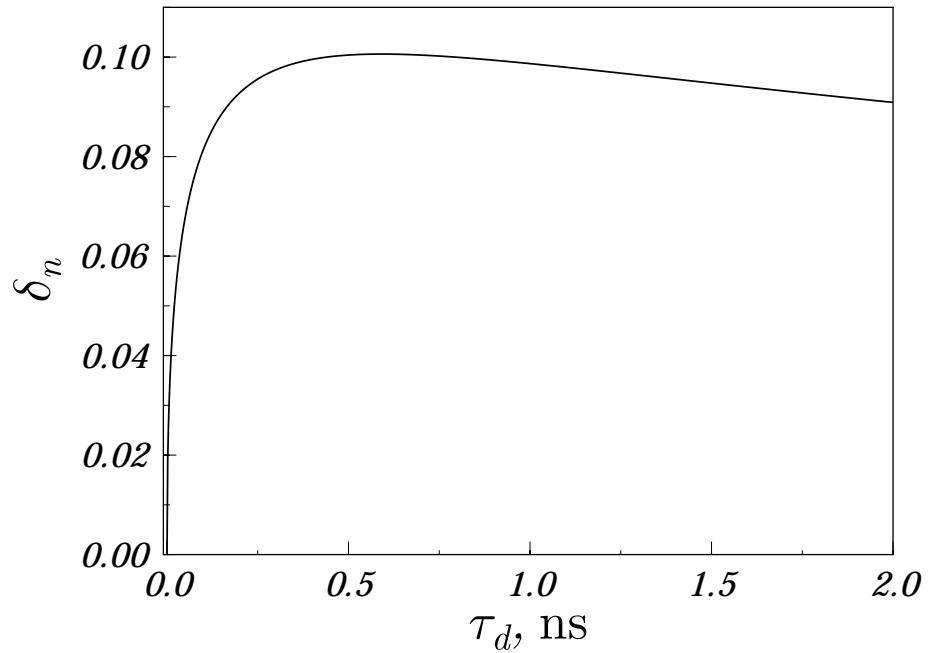


Рис. 2.8: Зависимость  $\delta(\tau_d)$  для крайней компоненты спектра ЭПР  $C_6F_6^-$ .

констант скорости ВЭО. Диффузионная константа скорости  $k_D$  может быть определена из формулы:

$$k_D = \frac{\Gamma_n}{c_A \gamma_n}. \quad (2.3.56)$$

Так, например, для центральной компоненты спектра ЭПР  $C_6F_6^{\bullet-}$  теория НЧМ (формула (2.3.44)) переоценивает величину  $k_D$  в  $\gamma_n(\tau_d = 0.4 \text{ ns})/\gamma_n(\tau_d = 0) = 1.34$  раза, тогда как использовавшийся ранее вариант теории НЧМ [128, 129, 130, 131] напротив недооценивает величину  $k_D$  в  $\gamma_n(\tau_d = 0.4 \text{ ns})/\gamma_n(\tau_d = \infty) = 0.67$  раза. Таким образом, видно, что для корректного определения величины  $k_D$  из экспериментальных спектров в данном случае следует пользоваться ИТВ.

Экспериментальное изучение зависимостей  $\gamma_n$  и  $\delta_n$  от  $\tau_d$  (т.е. от вязкости) могло бы дать дополнительную информацию о кинетике реакции ВЭО. Следует отметить, что экспериментальное исследование влияния реакций ВЭО на форму спектра ЭПР в широком диапазоне вязкостей проводилось Грампом и соавторами [171]. Детальный анализ этих данных в свете полученных нами результатов представляет значительный интерес и, в принципе, может являться темой отдельного исследования.

Таким образом, на примере  $C_6F_6^{\bullet-}$  показано достаточно заметное различие между результатами ИТВ и общепринятой теории НЧМ. Полученные в рамках ИТВ результаты вполне могут быть использованы при детальном исследовании спектров

ЭПР анион-радикалов с большими константами СТВ (либо в вязких средах) в присутствии процессов ВЭО.

### 2.3.3 Реакция ВЭО в слабых магнитных полях, случай радикала с одним ядром

В то время как в сильном магнитном поле проекции спинов на ось  $Z$  (направление внешнего магнитного поля  $\mathbf{B}_0$ ) сохраняются, и в ходе встречи за счет переключения СТВ модулируются лишь их частоты прецессии в поле, в слабом поле ситуация несколько сложнее. Поскольку в этом случае имеют место одновременные перевороты электронных и ядерных спинов (флип-флоп переходы), проекции спинов на ось  $Z$  не сохраняются. При этом реакция ВЭО вызывает переключение СТВ, т.е. возникает модуляция флип-флоп переходов. Поэтому в ходе встречи электронный спин даже может менять свою проекцию, если эффективные СТВ достаточно сильны.

Рассмотрим особенности протекания реакции ВЭО в слабых магнитных полях. Для простоты исследуем случай ион-радикала с одним магнитным ядром с константой СТВ  $a$ . Здесь мы будем рассматривать эволюцию не только поперечных компонент намагниченности (как делалось в случае сильного магнитного поля), но и продольной. Программы для численного расчета изменения намагниченостей во времени были написаны Н. Н. Лукзеном.

Для изучения эволюции продольной компоненты намагниченности, вызванной ВЭО, будем выбирать спиновое состояние ион-радикала, которое при  $t = 0$  описывается матрицей плотности  $\hat{\sigma}^L$ , имеющей следующие ненулевые элементы:

$$\sigma_{\alpha_e \alpha_N, \alpha_e \alpha_N}^L = \sigma_{\alpha_e \beta_N, \alpha_e \beta_N}^L = S_0. \quad (2.3.57)$$

Если  $\hat{\sigma}^{eN}(t = 0) = \hat{\sigma}^L$ , среднее значение только электронного спинового оператора  $\hat{S}_z$  (равное  $\langle \hat{S}_z \rangle = \text{Tr}_{eN}\{\hat{S}_z \hat{\sigma}^L\} = S_0$ ) отлично от нуля, тогда как  $\langle \hat{S}_x \rangle = \langle \hat{S}_y \rangle = 0$  и средние значения всех ядерных спиновых операторов равны нулю. Далее, при  $\hat{\sigma}^{eN}(t = 0) = \hat{\sigma}^L$  мы будем изучать временное поведение среднего значения  $\langle \hat{S}_z(t) \rangle$ .

Для исследования релаксации поперечных компонент электронной намагниченности, обусловленной ВЭО, выберем следующее начальное условие  $\hat{\sigma}^{eN}(t = 0) = \hat{\sigma}^T$ ,

где

$$\begin{aligned}\sigma_{\alpha_e \alpha_N, \alpha_e \alpha_N}^T &= \sigma_{\alpha_e \beta_N, \alpha_e \beta_N}^T = \sigma_{\beta_e \alpha_N, \beta_e \alpha_N}^T = \sigma_{\beta_e \beta_N, \beta_e \beta_N}^T \\ &= \sigma_{\alpha_e \alpha_N, \beta_e \alpha_N}^T = \sigma_{\alpha_e \beta_N, \beta_e \beta_N}^T = \sigma_{\beta_e \alpha_N, \alpha_e \alpha_N}^T = \sigma_{\beta_e \beta_N, \alpha_e \beta_N}^T = S_0/2\end{aligned}\quad (2.3.58)$$

и все остальные элементы матрицы плотности  $\hat{\sigma}^T$  равны нулю. Для состояния, описывающегося такой матрицей плотности, электронный спин поляризован вдоль оси  $X$ . Действительно, при  $t = 0$ :  $\langle \hat{S}_x \rangle = S_0$  и  $\langle \hat{S}_y \rangle = \langle \hat{S}_z \rangle = 0$ . Далее при таком начальном условии мы будем рассчитывать кинетику величины  $\langle \hat{S}_x(t) \rangle$ .

Приведенные здесь кинетики рассчитывались для двух полей:  $B_0 = 0$  и  $B_0 = a$ . Выбирая параметры  $a = 10$  мТ,  $\tau_d = 1$  ns, мы получаем  $a\tau_d = 1.76$ , т.е. следует ожидать существенной модуляции СТВ за время встречи реагентов для случая диффузионно-контролируемой реакции ВЭО. В расчетах проводилось сравнение результатов ИТВ (2.3.23) и метода НЧМ (2.1.20), где время ВЭО рассчитывалось по формуле (2.3.31). Рассматривалась ситуация медленного обмена, т.е. скорость обмена  $1/\tau_0$  считалась гораздо меньше ширины спектра сверхтонкой структуры ион-радикала, которое можно оценить как константу СТВ  $a$ :

$$a\tau_0 \gg 1. \quad (2.3.59)$$

Здесь мы представим не только кинетики спиновой релаксации, вызванной ВЭО, но и преобразования Фурье кинетик, т.е. величины  $\langle \hat{S}_x(\omega) \rangle, \langle \hat{S}_z(\omega) \rangle$  (для наглядности частота  $\omega$  будет откладываться в единицах магнитного поля). В обоих полях рассчитывалась релаксация как продольных, так и поперечных компонент спинов, т.е. кинетические уравнения решались для обоих начальных условий (2.3.57) и (2.3.58)). Следует отметить, что при  $B_0 = 0$  кинетики релаксации  $S_x$  и  $S_z$  совпадают из-за симметрии системы, поскольку в нулевом поле все направления в пространстве эквивалентны. Тем не менее, при  $B_0 = a$  кинетики продольной и поперечной релаксации различаются.

В отсутствии реакции ВЭО преобразование Фурье от спиновой кинетики представляет из себя бесконечно узкие пики на частотах, равных разницам энергий определенных уровней ион-радикала. Для радикала с одним магнитным ядром энергии  $\mathcal{E}_i$  даются известными формулами Брейта-Раби [172]:

$$\mathcal{E}_1 = \frac{\omega_0}{2} + \frac{a}{4}, \quad \mathcal{E}_{2,3} = -\frac{a}{4} \pm \frac{\sqrt{a^2 + \omega_0^2}}{2}, \quad \mathcal{E}_4 = -\frac{\omega_0}{2} + \frac{a}{4}. \quad (2.3.60)$$

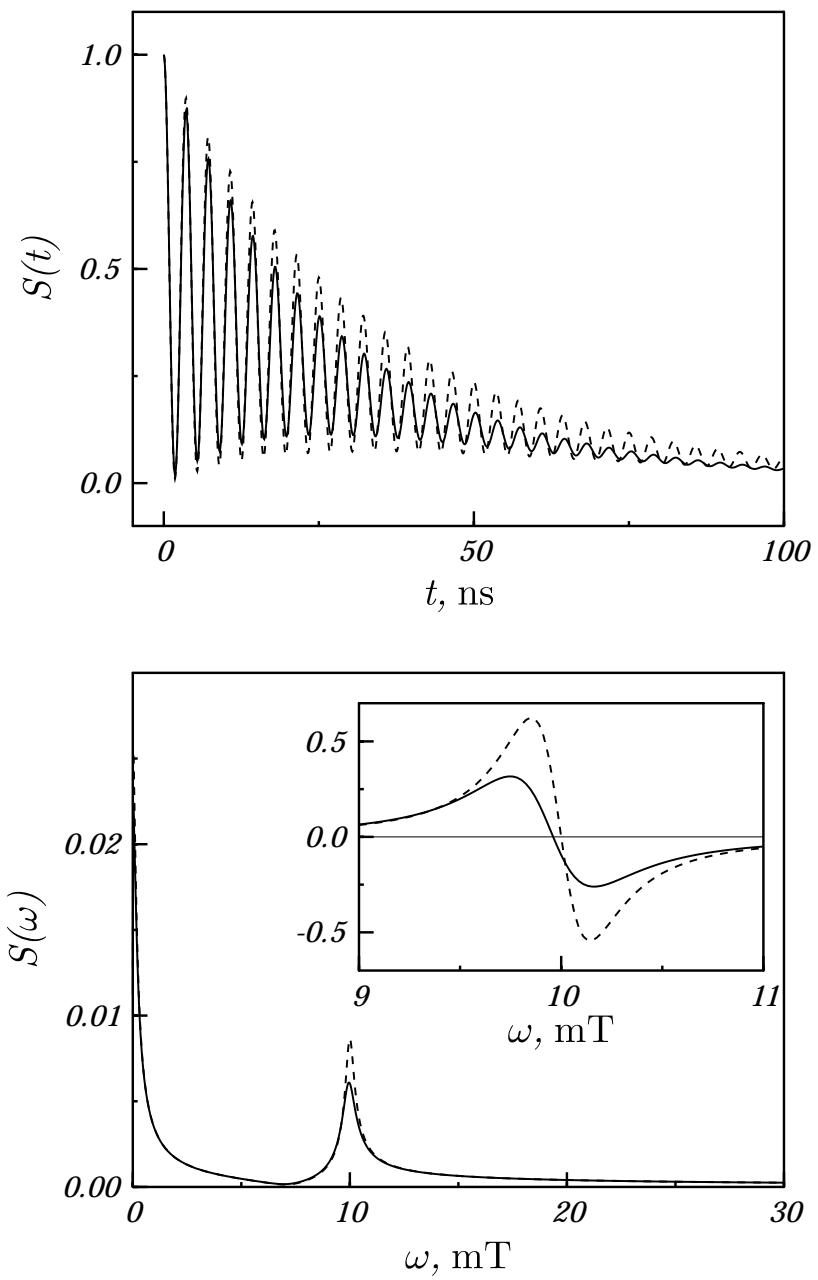


Рис. 2.9: Нормированная кинетика  $\langle \hat{S}_z \rangle$  при  $B_0 = 0$  в присутствии ВЭО. Ион-радикал имеет одно ядро с константой СТВ  $a = 10$  мТ,  $\tau_d = 1$  нс,  $k = 10k_D$ ,  $1/c_A k_D = 10$  нс. Вверху приводится кинетика  $\langle \hat{S}_z(t) \rangle$ , внизу – ее Фурье-образ  $\langle \hat{S}_z(\omega) \rangle$ , на вставке – первая производная  $\langle \hat{S}'_z(\omega) \rangle$ . Сплошная линия – расчет по ИТВ, пунктирная – теории НЧМ.

При  $B_0 = 0$

$$\langle S_z(t) \rangle = 1 + \cos at \quad (2.3.61)$$

и в зависимости  $\langle S_z(\omega) \rangle$  имеются только два пика при  $\omega = 0$  и  $\omega = a = 10$  мТ (Рис.2.9). Присутствие процесса ВЭО приводит к уширению пиков. Рассмотрим пик на частоте  $\omega = a$ . Для наглядности сравнения результатов ИТВ и НЧМ также представим первую производную  $\langle \hat{S}(\omega) \rangle$ , из которой легко определить ширину пика  $\Gamma$  (как расстояние от минимума до максимума) и положение пика  $\Omega$  (как точку пересечения нуля). Видно, что ИТВ предсказывает большее уширение  $\Gamma_{ET}$ , чем уширение  $\Gamma_{NFM}$  в подходе НЧМ. В выбранном пределе  $\Gamma_{ET} = 0.41$  мТ,  $\Gamma_{NFM} = 0.3$  мТ и их отношение  $\Gamma_{ET}/\Gamma_{NFM} \approx 1.4$ . Уширение пика  $\Gamma$  всегда меньше его частотного положения  $a$  из-за выбранного условия медленного обмена ( $a\tau_0 \gg 1$ ), при выполнении которого  $\Gamma$  можно аппроксимировать как величину, линейно зависящую от  $c_A$ :  $\Gamma = \kappa c_A$ . Поэтому анализ зависимости  $\Gamma(c_A)$  позволяет связать константу скорости ВЭО и величину  $\kappa$ . Для диффузионно-контролируемой реакции подход НЧМ всегда будет занижать уширение по сравнению с ИТВ. Поэтому для предсказания одинакового уширения в рамках обоих подходах, необходимо искусственно завышать константу скорости ВЭО (т.е. величину  $k_D/2$ ) для расчета по методу НЧМ (в выбранном примере ее следует взять в  $\Gamma_{NFM}/\Gamma_{ET} \approx 0.73$  раз больше). Как следствие, величины констант скорости ВЭО будут существенно завышаться, это говорит о том, что при  $a\tau_d \approx 1$  только ИТВ является приемлемой теорией для расчета уширений, вызванных ВЭО. Качественно это аналогично рассмотренному выше случаю сильного поля. Кроме того, ИТВ, в отличие от подхода НЧМ, предсказывает сдвиг пиков  $\langle \hat{S}(\omega) \rangle$  даже в условиях медленного обмена, благодаря тому, что имеется дополнительная модуляция СТВ за время встречи реагентов. Это аналогично представленному выше случаю ВЭО в сильных полях, где ИТВ предсказывает сдвиг линий ЭПР-спектров, линейных по  $c_A$ , в условиях медленного обмена. Здесь этот эффект обусловлен переворотами электронных спинов, модулированными переключением СТВ в ходе диффузионной встречи.

В случае быстрого обмена ( $a\tau_0 \ll 1$ ) следует ожидать, что эффекты дополнительной модуляции СТВ при  $a\tau_d \sim 1$  и  $k \gg k_D$  будут еще более ярко выражены. К сожалению, в данном случае ИТВ неприменима, поскольку в такой ситуации одновременное выполнение условий быстрого обмена и низких концентраций реагентов

(1.1.10) невыполнимо:

$$a\tau_0 \approx \frac{a}{c_A k_D} \approx \frac{1}{c_A k_D \tau_d} = \frac{1}{4\pi R^3 c_A} = \frac{1}{3\xi} \ll 1, \quad (2.3.62)$$

т.е. бинарный параметр  $\xi \gg 1$ . Однако, следует отметить, что такая ситуация требует очень высоких концентраций реагентов, что часто трудно реализуемо в экспериментах.

При  $B_0 = a$  (Рис.2.10 и Рис.2.11) поведение спиновых кинетик качественно похоже. В отсутствии процессов ВЭО спиновые кинетики продольной и поперечной релаксации имеют вид:

$$\begin{aligned} \langle S_z(t) \rangle &= \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \cos \sqrt{2}at, \\ \langle S_x(t) \rangle &= \frac{1}{2} \cos \frac{at}{\sqrt{2}} + \frac{\sqrt{2}+1}{4} \cos \left( at + \frac{at}{\sqrt{2}} \right) + \frac{\sqrt{2}-1}{4} \cos \left( at - \frac{at}{\sqrt{2}} \right). \end{aligned} \quad (2.3.63)$$

Таким образом, после выполнения преобразования Фурье зависимость  $\langle \hat{S}_z(\omega) \rangle$  содержит два узких пика на частотах  $\omega = 0$  и  $\omega = \sqrt{2}a \approx 14.1$  мТ, а  $\langle \hat{S}_x(\omega) \rangle$  – три пика на частотах  $a - a/\sqrt{2} \approx 2.9$  мТ,  $a/\sqrt{2} \approx 7.1$  мТ и  $a + a/\sqrt{2} \approx 17.1$  мТ. В присутствии обмена в обоих случаях пики уширяются и некоторые из них сдвигаются. ИТВ всегда предсказывает более быструю релаксацию как  $\langle \hat{S}_x(t) \rangle$ , так и  $\langle \hat{S}_z(t) \rangle$ , и, следовательно, более широкие пики для Фурье-образов  $\langle \hat{S}_x(\omega) \rangle$  и  $\langle \hat{S}_z(\omega) \rangle$ . Отличия в величинах уширений хорошо видны из вставок на Рис.2.10 и Рис.2.11 (точнее, из сравнения расстояний от максимума до минимум). Отношение уширений  $\Gamma_{ET}/\Gamma_{NFM}$  равно 1.5 и 1.38 для выбранных пиков на Рис.2.10 и Рис.2.11, соответственно. Как и в предыдущем примере метод НЧМ занижает величины уширений и скоростей релаксации. Различия между ИТВ и методом НЧМ наиболее ярко выражены для релаксации продольной компоненты намагниченности (Рис.2.10). Кроме того, ИТВ предсказывает сдвиги линий, которые полностью отсутствуют в расчете по методу НЧМ в ситуации медленного обмена (Рис.2.11, вставка). Более быстрая релаксация и дополнительные сдвиги линий, полученные в рамках ИТВ, обусловлены модуляцией СТВ в ходе встречи реагентов, которое полностью игнорируется более простым методом НЧМ.

Для получения более полного представления об изучаемых явлениях рассмотрим, как ведут себя кинетические коэффициенты (т.е. элементы оператора  $\hat{P}$ ) в зависимости от глубины модуляции, т.е. от параметра  $a\tau_d$ . Для радикала с одним магнитным

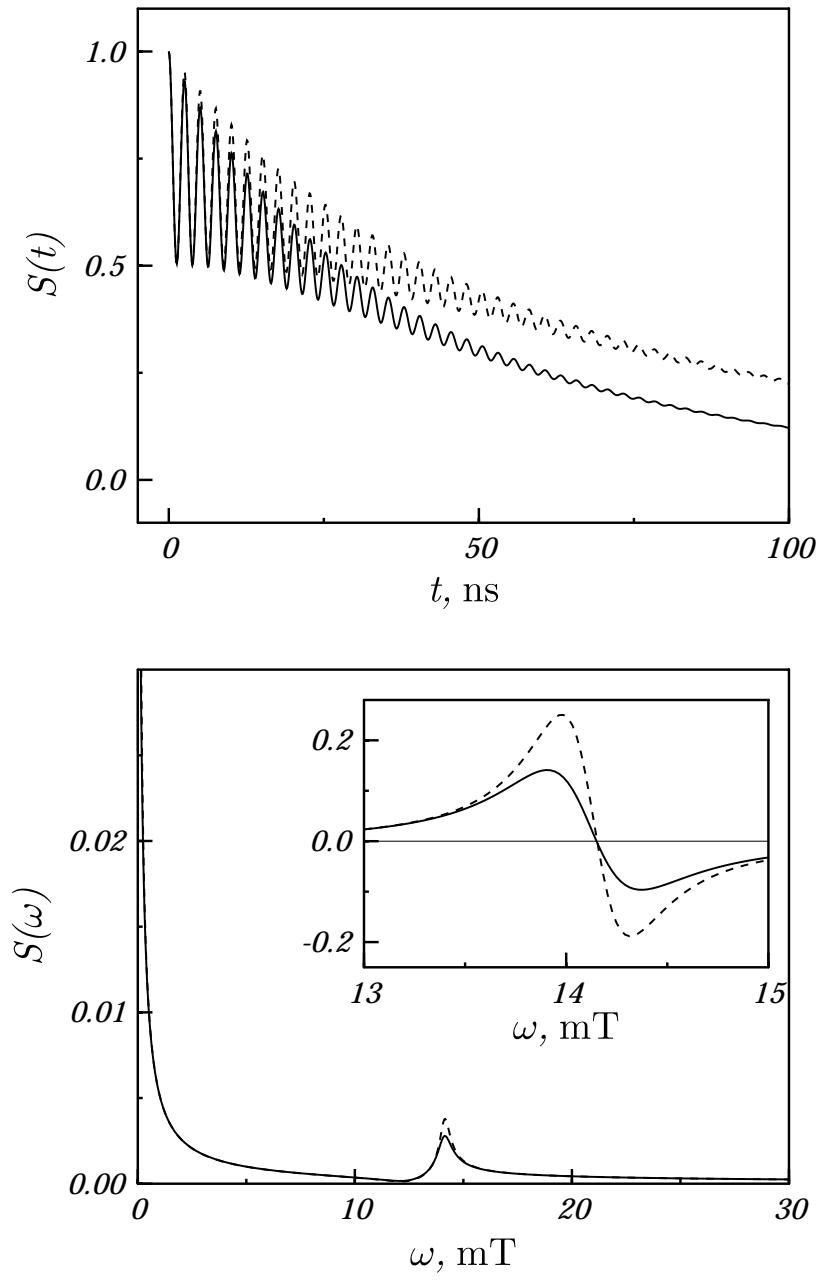


Рис. 2.10: Нормированная кинетика  $\langle \hat{S}_z \rangle$  (кинетика продольной спиновой релаксации) при  $B_0 = 10$  мТ в присутствии ВЭО. Ион-радикал имеет одно ядро с константой СТВ  $a = 10$  мТ,  $\tau_d = 1$  нс,  $k = 10k_D$ ,  $1/c_A k_D = 10$  нс. Вверху приводится кинетика  $\langle \hat{S}_z(t) \rangle$ , внизу – ее Фурье-образ  $\langle \hat{S}_z(\omega) \rangle$ , на вставке – первая производная  $\langle \hat{S}_z(\omega) \rangle$ . Сплошная линия – расчет по ИТВ, пунктирная – теории НЧМ.

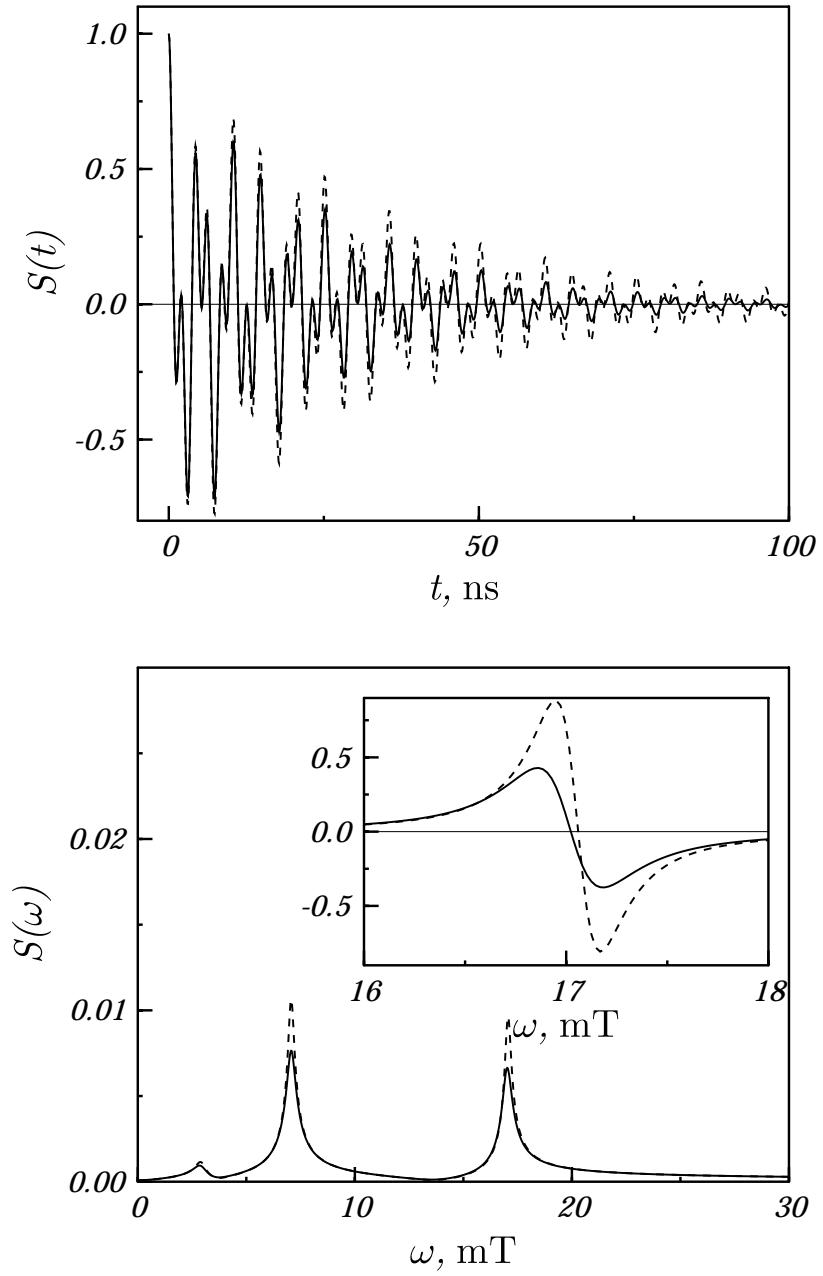


Рис. 2.11: Нормированная кинетика  $\langle \hat{S}_x \rangle$  (кинетика поперечной спиновой релаксации) при  $B_0 = 10$  мТ в присутствии ВЭО. Ион-радикал имеет одно ядро с константой СТВ  $a = 10$  мТ,  $\tau_d = 1$  нс,  $k = 10k_D$ ,  $1/c_A k_D = 10$  нс. Вверху приводится кинетика  $\langle \hat{S}_x(t) \rangle$ , внизу – ее Фурье-образ  $\langle \hat{S}_x(\omega) \rangle$ , на вставке – первая производная  $\langle \hat{S}_x(\omega) \rangle$ . Сплошная линия – расчет по ИТВ, пунктирная – теории НЧМ.

ядром, находящегося в нулевом внешнем магнитном поле, элементы  $\hat{P}$  были получены аналитически с использованием программы *Mathematica 4*. К сожалению, полный оператор слишком громоздок для того, чтобы привести здесь все его элементы, поэтому мы ограничимся только результатом для элемента  $P_{\alpha_e \alpha_N, \alpha_e \alpha_N} = -K_0$ , где  $K_0$  является константой скорости ухода из состояния  $|\alpha_e \alpha_N\rangle$  за счет ВЭО. В пределе диффузионно-контролируемого обмена ( $k \gg k_D$ ) выражение для  $K_0$  имеет вид:

$$K_0 = k_D \frac{(f+h)(9+f h) + 2(f+h)^2 + 4 f h}{(3+f)(3+h)(3(f+h) + 2 f h)}, \quad (2.3.64)$$

где

$$f = \mathcal{G}^L(s = ia) = \frac{1}{1 + \sqrt{i a \tau_d}}, \quad h = \mathcal{G}^L(s = -ia) = \frac{1}{1 + \sqrt{-i a \tau_d}}. \quad (2.3.65)$$

При  $a\tau_d = 0$  (предел НЧМ) мы получаем  $f = h = 1$  и  $K_0 = k_D/4$ . Такое значение  $K_0$  можно объяснить следующим образом: если ион-радикал  $A^{+/-}$ , находящийся в состоянии  $|\alpha_e \alpha_N\rangle$ , встречает нейтральную молекулу  $A$  в состоянии  $|\beta_{N'}\rangle$ , населенность состояния  $|\alpha_e \alpha_N\rangle$  будет переноситься на состояние  $|\alpha_e \beta_N\rangle$  с константой скорости  $k_D/2$  (как следует из выражения (2.3.31)). Если, однако, реагент  $A$  находится в ядерном состоянии  $|\alpha_{N'}\rangle$ , перераспределения населенностей ядерных состояний происходить не будет. Как следствие, полная константа скорости равна произведению  $k_D/2$  и статистического веса состояния  $|\beta_N\rangle$  реагента  $A$ , равного  $\frac{1}{2}$ , таким образом,  $K_0 = k_D/4$ . При  $a\tau_d \gg 1$  ситуация качественно иная. Если  $A^{+/-}$ , находясь в состоянии  $|\alpha_e \alpha_N\rangle$ , встречает реагент  $A$  в состоянии  $|\beta_{N'}\rangle$ , СТВ будет вызывать смешивание коллективных состояний  $A^{+/-}$  и  $A$ , характеризующихся проекцией полного спина на ось  $Z$ , равной  $\frac{1}{2}$ :  $|\alpha_e \alpha_N \beta_{N'}\rangle, |\alpha_e \beta_N \alpha_{N'}\rangle, |\beta_e \alpha_N \alpha_{N'}\rangle$ . При очень большой глубине модуляции ( $a\tau_d \rightarrow \infty$ ) начальная населенность состояния  $|\alpha_e \alpha_N \beta_{N'}\rangle$  будет равномерно распределена между всеми тремя состояниями (т.е. к концу встречи на каждом состоянии находится  $\frac{1}{3}$  начальной населенности) и  $\frac{2}{3}$  начальной населенности состояния  $|\alpha_e \alpha_N \beta_{N'}\rangle$  уйдут на два других состояния. Если  $A$  находится в состоянии  $|\alpha_{N'}\rangle$ , ВЭО не будет вызывать перенос населенности с коллективного состояния  $|\alpha_e \alpha_N\rangle$ . Поэтому  $K_0 = 2k_D/3 \cdot f_{\beta_N} = k_D/3$ . Зависимость  $K_0(a\tau_d)$  представлена на Рис.2.12. Эта функция монотонно растет от  $k_D/4$  при  $a\tau_d = 0$  до  $k_D/3$  при  $a\tau_d \rightarrow \infty$ . При  $a\tau_d = 1.76$  величина  $K_0(1.76) \approx 0.29k_D$ , предсказанная ИТВ, заметно отличается от расчете по модели НЧМ  $K_0(0) = 0.25k_D$ . При больших  $a\tau_d$  это различие становится

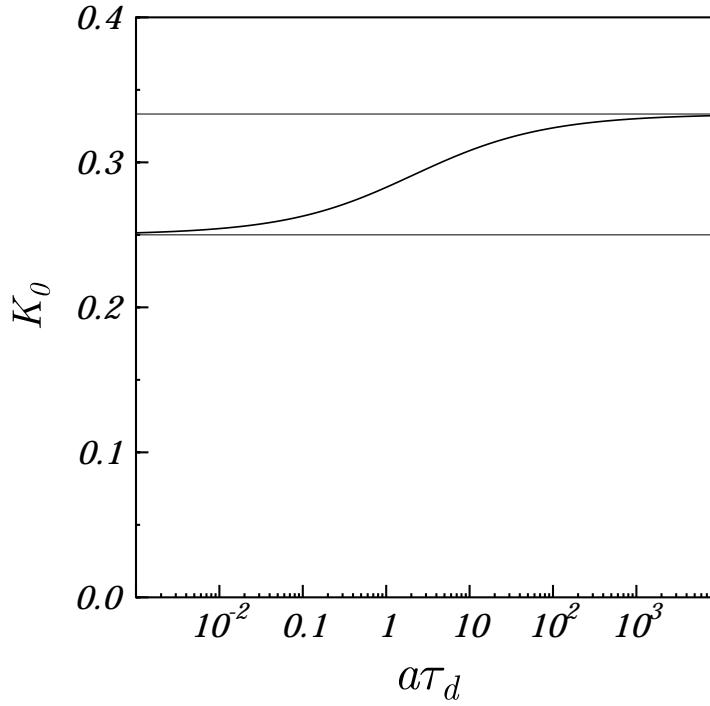


Рис. 2.12: Зависимость кинетического коэффициента  $K_0$  от параметра  $a\tau_d$ , характеризующего глубину модуляции СТВ.  $K_0$  приведена в единицах  $k_D$ , ее предельные значения  $K_0(0) = \frac{1}{4}$  и  $K_0(\infty) = \frac{1}{3}$  показаны тонкими линиями.

больше. Остальные кинетические коэффициенты ведут себя похожим образом при увеличении  $a\tau_d$ .

### 2.3.4 ВЭО при полуклассическом учете СТВ

Для рассмотрения реакций ВЭО с участием ион-радикалов с большим числом магнитных ядер необходимо учитывать очень большое число электрон-ядерных спиновых переходов. В результате, расчеты становятся очень громоздкими. Чтобы упростить задачу, воспользуемся полуклассическим приближением для СТВ [124], которое рассматривает локальные магнитные поля электронов, возникающие благодаря СТВ, как классические вектора. В таком приближении спин-гамильтониан ион-радикала переписывается в виде:

$$\sum_n a_n(\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{I}}_n) \rightarrow (\hat{\mathbf{S}}, \mathbf{a}). \quad (2.3.66)$$

Различные ядерные конфигурации соответствуют разным величинам  $a$  и направлениям вектора  $\mathbf{a}$ . Распределение  $dW(\mathbf{a})$  по  $\mathbf{a}$  обычно считается гауссовым по  $a$  и сферически симметричным:

$$dW(\mathbf{a}) = \Phi(\mathbf{a})da \propto \exp\left(-\frac{a^2}{a_{eff}^2}\right) a^2 da \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (2.3.67)$$

Здесь  $\Phi(\mathbf{a})$  – плотности вероятности реализации определенного вектора  $\mathbf{a}$  и

$$a_{eff} = \frac{2}{3} \sum_n a_n^2 I_n(I_n + 1) \quad (2.3.68)$$

имеет смысл эффективного поля СТВ электрона со всеми ядрами. Полуклассическое приближение (2.3.66) применимо при  $a_{eff} \gg a_n$  для любого  $n$ . В принципе, возможна замена распределения (2.3.67) на более простое дельта-образное [173]

$$dW(\mathbf{a}) = \Phi(\mathbf{a})da = \frac{1}{4\pi} \delta(a - a_{eff}) da \sin \theta d\theta d\varphi, \quad (2.3.69)$$

которое удобнее для численных расчетов. Распределение по локальным полям СТВ ядер нормировано на единицу:  $\int dW(\mathbf{a}) = \int d\mathbf{a} \Phi(\mathbf{a}) = 1$ . Полуклассическое приближение является эффективным методом расчета спиновой динамики радикалов в слабых полях и применимо для описания многих явлений спиновой химии [173].

Механизм модуляции СТВ в ходе встречи реагентов  $A^{+/-}$  и  $A$  в рамках полуклассического приближения для СТВ можно понять следующим образом. Когда электрон находится на  $A^{+/-}(1)$ , его электронный спин прецессирует вокруг эффективного поля  $\mathbf{B}_1$ , равного векторной сумме  $\mathbf{B}_0 + \mathbf{a}_1$ , а частота прецессии равна  $\sqrt{B_0^2 + a_1^2}$ . Если электрон переносится на  $A^{+/-}(2)$ , осью прецессии является вектор  $\mathbf{B}_2 = \mathbf{B}_0 + \mathbf{a}_2$ , а частота прецессии меняется на  $\sqrt{B_0^2 + a_2^2}$ . В результате, как ось прецессии, так и ее частота, многократно меняются в ходе встречи за счет повторных контактов реагентов. Если глубина модуляции магнитного поля достаточно велика (что выполняется при  $a_{eff}\tau_d \sim 1$ ), вектор электронной намагниченности сменит как свое направление, так и величину. Даже если после встречи электрон останется на той же молекуле  $A^{+/-}(1)$ , что и до встречи (вероятность этого равна  $\frac{1}{2}$  для диффузионного контролируемого ВЭО), его спиновое состояние (намагниченность) изменится из-за модуляции СТВ. Качественно этот эффект поясняется на Рис.2.13. В данном примере эффективные поля выбирались следующим образом:  $\mathbf{B}_1||Z$  и  $\mathbf{B}_2||X$ . В первой ядерной конфигурации электронный спин движется в конусе, прецессируя вокруг

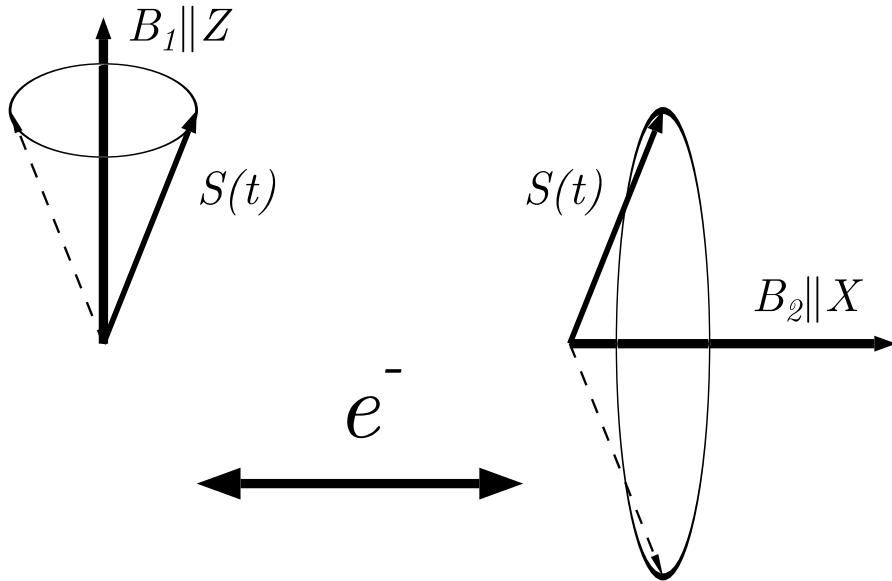


Рис. 2.13: Схема, иллюстрирующая влияние ВЭО на спиновую динамику в рамках полуклассического приближения для СТВ. ВЭО вызывает переходы между состояниями с разными эффективными полями, в обоих случаях электронный спин  $\mathbf{S}$  движется в конусе вокруг эффективного магнитного поля  $\mathbf{B}_1||Z$  и  $\mathbf{B}_2||X$ .

оси  $Z$ , а во второй – прецессирует вокруг оси  $X$ . Многократные переключения эффективного поля, вызванные ВЭО, изменяют проекции электронного спина на все три оси  $X$ ,  $Y$  и  $Z$ . Для количественного учета этого эффекта воспользуемся ИТВ.

Для получения уравнений ИТВ обозначим эффективное поле СТВ “частицы”  $\mathcal{A}$  (т.е. реагентов  $A^{+/-}(1)$  и  $A(1)$ ) как  $\mathbf{a}_n$ , а поле “частицы”  $\mathcal{B}$  (т.е. молекул  $A^{+/-}(2)$  и  $A(2)$ ) – как  $\mathbf{a}_j$ . Тогда сокращенный базис состояний для конфигурации  $\{\mathbf{a}_n, \mathbf{a}_j\}$  принимает вид:

$$\{\mathcal{A} \otimes \mathcal{B}\}_{red}(\mathbf{a}_n, \mathbf{a}_j) = \begin{pmatrix} A^{+/-}(\mathbf{a}_n) \times A(\mathbf{a}_j) \\ A^{+/-}(\mathbf{a}_j) \times A(\mathbf{a}_n) \end{pmatrix}. \quad (2.3.70)$$

Соответствующее прямое произведение матриц плотности  $\hat{\sigma}_{\mathcal{A}}$  и  $\hat{\sigma}_{\mathcal{B}}$  в базисе (2.3.70) имеет вид:

$$\{\hat{\sigma}_{\mathcal{A}} \otimes \hat{\sigma}_{\mathcal{B}}\}_{red}(\mathbf{a}_n, \mathbf{a}_j) = \begin{pmatrix} \sigma_{i_e j_e}(\mathbf{a}_n) d c_A(\mathbf{a}_j) \\ \sigma_{i_e j_e}(\mathbf{a}_j) d c_A(\mathbf{a}_n) \end{pmatrix}, \quad (2.3.71)$$

где  $dc_A(\mathbf{a}) = c_A dW(\mathbf{a})$  – “концентрация” молекул  $A$  с данной конфигурацией сверхтонкой структуры  $\mathbf{a}$ ,  $\hat{\sigma}(\mathbf{a})$  – электронная спиновая матрица плотности реагента  $A^{+/-}$  для данного поля СТВ  $\mathbf{a}$ . Ядро ИТВ вводится практически также, как и ранее

$$\hat{R}(\mathbf{a}_n, \mathbf{a}_j) = \begin{pmatrix} -\hat{F}(\mathbf{a}_n, \mathbf{a}_j) & \hat{F}(\mathbf{a}_n, \mathbf{a}_j) \\ \hat{F}(\mathbf{a}_n, \mathbf{a}_j) & -\hat{F}(\mathbf{a}_n, \mathbf{a}_j) \end{pmatrix}, \quad (2.3.72)$$

где  $\hat{F}(\mathbf{a}_n, \mathbf{a}_j)$  описывает перенос намагниченности электронного спина в конфигурации  $\{\mathbf{a}_n, \mathbf{a}_j\}$  и рассчитывается практически также, как и ядро в уравнении (2.3.10):

$$\hat{F}^L(\mathbf{a}_n, \mathbf{a}_j; s) = k \left( \hat{E} + k \left[ \hat{G}^L(\mathbf{a}_n; s) + \hat{G}^L(\mathbf{a}_j; s) \right] \right)^{-1}. \quad (2.3.73)$$

Здесь  $\hat{G}(\mathbf{a}_i)$  – контактное значение функции Грина для полуклассического поля, равного  $\mathbf{a}_i$ . В рассматриваемом случае гамильтониан записывается как

$$\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{a}_i) = \omega_0 \hat{S}_z + (\mathbf{a}_i, \hat{\mathbf{S}}) = (\mathbf{B}_{eff}(\mathbf{a}_i), \hat{\mathbf{S}}), \quad \mathbf{B}_{eff}(\mathbf{a}_i) = \mathbf{B}_0 + \mathbf{a}_i. \quad (2.3.74)$$

В лиувиллевом представлении гамильтонианы (2.3.74) следует заменить на соответствующие лиувиллианы  $\hat{L}(\mathbf{a}_i)$ . Аналогично (2.3.14) запишем для функций Грина:

$$\hat{G}(\mathbf{a}_i; t) = \mathcal{G}(t) \exp \left( \hat{L}(\mathbf{a}_i)t \right) / k_D. \quad (2.3.75)$$

Из формулы (2.3.73) можно вычислить эффекты от встреч реагентов для определенных полей СТВ  $\mathbf{a}_n$  и  $\mathbf{a}_j$ . Однако, ион-радикалы  $A^{+/-}(1)$  встречают молекулы  $A(2)$  в случайных состояниях сверхтонкой структуры, характеризующихся разными векторами  $\mathbf{a}_j$ ). Поэтому для получения уравнений ИТВ для матрицы плотности  $\hat{\sigma}(\mathbf{a}_n)$  ион-радикала  $A^{+/-}(\mathbf{a}_n)$  необходимо усреднение по  $\mathbf{a}_j$  с плотностью вероятности  $\Phi(\mathbf{a}_j)$ . Это аналогично взятию следа по состояниям партнера по бимолекулярной реакции в общих уравнениях ИТВ. После выполнения усреднения мы получаем следующие уравнения для электронной спиновой матрицы плотности:

$$\begin{aligned} \partial_t \hat{\sigma}(\mathbf{a}_n; t) &= \hat{L}(\mathbf{a}_n) \hat{\sigma}(\mathbf{a}_n; t) \\ &- c_A \int_0^t d\tau \int d\mathbf{a}_j \hat{F}(\mathbf{a}_n, \mathbf{a}_j; t - \tau) \hat{\sigma}(\mathbf{a}_n; \tau) \Phi(\mathbf{a}_j) \\ &+ c_A \int_0^t d\tau \int d\mathbf{a}_j \hat{F}(\mathbf{a}_n, \mathbf{a}_j; t - \tau) \hat{\sigma}(\mathbf{a}_j; \tau) \Phi(\mathbf{a}_n). \end{aligned} \quad (2.3.76)$$

В правой части первый член описывает свободную прецессию спина в поле  $\mathbf{B}_0 + \mathbf{a}_n$ , второй член – уход из ядерного состояния  $\{\mathbf{a}_n\}$  вследствие ВЭО, а третий член –

приход в это состояние из всех остальных конфигураций СТВ. Аналогично тому, как это делалось в уравнении (2.3.20), приведем уравнение (2.3.76) к дифференциальной форме:

$$\begin{aligned}\partial_t \hat{\sigma}(\mathbf{a}_n; t) &= \hat{\hat{L}}(\mathbf{a}_n) \hat{\sigma}(\mathbf{a}_n; t) - c_A \left[ \int d\mathbf{a}_j \hat{\hat{K}}(\mathbf{a}_n, \mathbf{a}_j) \Phi(\mathbf{a}_j) \right] \hat{\sigma}(\mathbf{a}_n; t) \\ &\quad + c_A \int d\mathbf{a}_j \hat{\hat{K}}(\mathbf{a}_j, \mathbf{a}_n) \hat{\sigma}(\mathbf{a}_j; t) \Phi(\mathbf{a}_n),\end{aligned}\quad (2.3.77)$$

где матрицы констант скорости ВЭО имеют вид:

$$\begin{aligned}\hat{\hat{K}}(\mathbf{a}_n, \mathbf{a}_j) &= \int_0^\infty \hat{\hat{F}}(\mathbf{a}_n, \mathbf{a}_j; t) \exp\left(-\hat{\hat{L}}(\mathbf{a}_n)t\right) dt, \\ \hat{\hat{K}}(\mathbf{a}_j, \mathbf{a}_n) &= \int_0^\infty \hat{\hat{F}}(\mathbf{a}_n, \mathbf{a}_j; t) \exp\left(-\hat{\hat{L}}(\mathbf{a}_j)t\right) dt.\end{aligned}\quad (2.3.78)$$

Элементами матриц  $\hat{\hat{K}}(\mathbf{a}_n, \mathbf{a}_j)$  являются константы скорости вызванного ВЭО переноса намагниченности из конфигурации СТВ  $\{\mathbf{a}_n\}$  в  $\{\mathbf{a}_j\}$ .

Следует отметить, что уравнения (2.3.77) имеют физический смысл, который очень близок смыслу уравнений (2.3.43) для эволюции поперечной намагниченности в сильном поле. Для получения уравнений (2.3.77) из уравнений (2.3.43) следует заменить вектор намагниченности на матрицу плотности, отстройку частоты – на полуклассическое поле СТВ, а коэффициенты  $K(\xi, \xi')$  – на матрицы, составленные из констант скорости.

Если параметр  $a_{eff}\tau_d$  гораздо меньше единицы (т.е. модуляция локальных полей СТВ в ходе встречи реагентов пренебрежимо мала), матричные экспоненты в уравнениях (2.3.75) и (2.3.78) могут быть заменены на единичные супер-операторы  $\hat{\hat{E}}$ . В результате, матрицы коонстант скорости упрощаются как

$$\hat{\hat{K}}(\mathbf{a}_n, \mathbf{a}_j) = \hat{\hat{K}}(\mathbf{a}_j, \mathbf{a}_n) = k_0 \hat{\hat{E}}, \quad (2.3.79)$$

а уравнение (2.3.77) принимает вид:

$$\partial_t \hat{\sigma}(\mathbf{a}_n; t) = \hat{\hat{L}}(\mathbf{a}_n) \hat{\sigma}(\mathbf{a}_n; t) - \frac{1}{\tau_0} \hat{\sigma}(\mathbf{a}_n; t) + \frac{1}{\tau_0} \int d\mathbf{a}_j \hat{\sigma}(\mathbf{a}_j; t) \Phi(\mathbf{a}_n), \quad (2.3.80)$$

где  $k_0$  и  $\tau_0$  определены в (2.3.31). Уравнения (2.3.80), которые описывают некоррелированную миграцию намагниченности по состояниям с разными локальными ядерными полями использовались и ранее [131], но в работе [131] константа скорости  $k_0$  не была определена. При  $a_{eff}\tau_d \sim 1$  миграция намагниченности становится коррелированной, и ее следует описывать при помощи более общего уравнения (2.3.77).

Для изучения зависимости констант скорости переноса намагниченностей от параметра  $a_{eff}\tau_d$  выберем изображенную на Рис.2.13 конфигурацию эффективных полей в качестве примера. Таким образом, возьмем  $B_0 = 0$ ,  $\mathbf{a}_1||Z$ ,  $\mathbf{a}_2||X$  и  $a_1 = a_2 = a$ . Также далее будет удобно записывать элементы матрицы плотности  $\hat{\sigma}(\mathbf{a}_n)$  и матрицы констант скорости (2.3.78) в базисе

$$\begin{pmatrix} \langle S_x \rangle \\ \langle S_y \rangle \\ \langle S_z \rangle \\ N_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (\sigma_{\alpha_e\beta_e} + \sigma_{\beta_e\alpha_e})/2 \\ (\sigma_{\beta_e\alpha_e} - \sigma_{\alpha_e\beta_e})/2i \\ (\sigma_{\alpha_e\alpha_e} - \sigma_{\beta_e\beta_e})/2 \\ \sigma_{\alpha_e\alpha_e} + \sigma_{\beta_e\beta_e} \end{pmatrix}. \quad (2.3.81)$$

Здесь  $\langle S_x \rangle, \langle S_y \rangle, \langle S_z \rangle$  – средние значения соответствующих спиновых операторов, а  $N_0$  – след матрицы плотности. Поскольку при реакции ВЭО, очевидно,  $N_0$  не изменяется (равно как и полная концентрация ион-радикалов), размерность матриц можно понизить с  $4 \times 4$  в базисе  $i_e j_e$  до  $3 \times 3$  в новом базисе (2.3.81). Чтобы продемонстрировать эффекты ВЭО, рассмотрим следующие элементы матрицы  $\hat{K}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)$ :

$$K_{zz} = \{\hat{K}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)\}_{33}, \quad K_{xz} = \{\hat{K}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)\}_{13}. \quad (2.3.82)$$

Для электронного спина, изначально поляризованного вдоль оси  $Z$ , константа скорости  $K_{zz}$  имеет смысл исчезновения  $S_z$  намагниченности. Среднее значение  $\langle S_z \rangle$  уменьшается из-за переноса намагниченности на конфигурацию СТВ  $\{\mathbf{a}_2\}$  радикала  $A^{+/-}$  и деполяризации спина в ходе встречи, вызванной модуляцией СТВ.  $K_{xz}$  – скорость переноса намагниченности с  $S_z$  на  $S_x$  в конфигурации СТВ  $\{\mathbf{a}_1\}$  реагента  $A^{+/-}$ . Зависимости  $K_{zz}$  и  $K_{xz}$  от глубины модуляции СТВ  $a\tau_d$  при  $k \gg k_D$  показаны на Рис.2.14.  $K_{zz}$  монотонно растет от  $k_D/2$  (модель НЧМ, скорость переноса намагниченности на конфигурацию СТВ  $\{\mathbf{a}_2\}$ ) до  $k_D$ . Такое предельное значение соответствует полной деполяризации электронного спина за время встречи реагентов.  $K_{xz}(a\tau_d)$  – функция с минимумом и ее предельные значения равны:  $K_{xz}(0) = 0$  (результат НЧМ) и  $K_{xz}(\infty) = 0$  (что соответствует полной деполяризации спина, т.е. полностью отсутствует перенос намагниченности за время встречи).

Обсуждаемые здесь эффекты дополнительной модуляции СТВ в слабых полях, в принципе, могут быть обнаружены из анализа спектров ЭПР и МАРИ [129] в слабых полях, полученных при систематическом варьировании вязкости растворителя. Проведение экспериментов в растворах различной вязкости (следовательно,

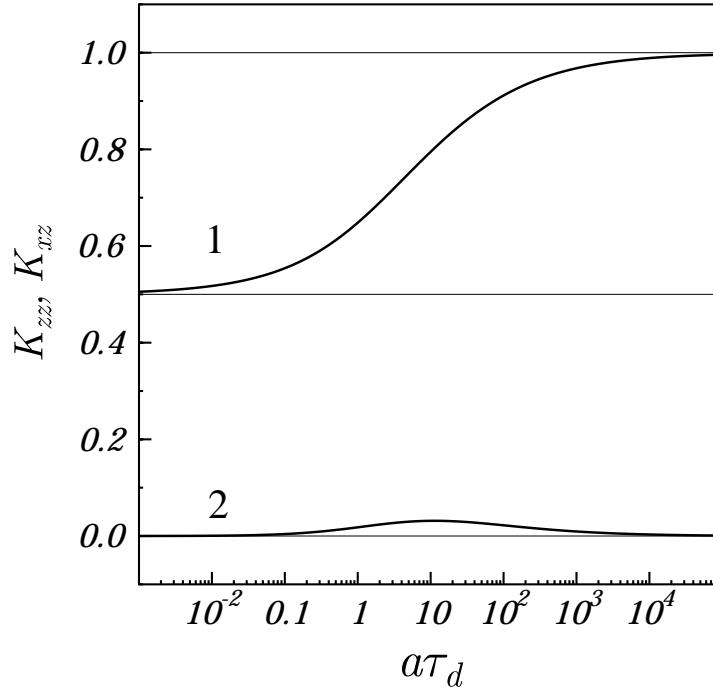


Рис. 2.14: Зависимость кинетических коэффициентов  $K_{zz}$  (кривая 1) и  $K_{xz}$  (кривая 2) от глубины модуляции СТВ  $a\tau_d$  в пределе  $k \gg k_D$ .  $K_{zz}$  и  $K_{xz}$  показаны в единицах  $k_D$ , их предельные значения при  $a\tau_d$ , равных 0 и бесконечности, показаны тонкими горизонтальными линиями.

при разных значениях коэффициента диффузии  $D$ ) необходимо для перехода от режима  $a_{eff}\tau_d \ll 1$  (где ВЭО приводит к классической частотной миграции по спектру СТС) к ситуации  $a_{eff}\tau_d \gtrsim 1$  и сравнения результатов в обоих случаях.

## 2.4 Описания ХПЯ в фотохимических реакциях белков

Несмотря на то, что теория времязарезенной ХПЯ в целом хорошо развита [141, 149, 148], случай ХПЯ белковых макромолекул представляет собой специальную ситуацию из-за стереоспецифичности фотохимических реакций, приводящих к формированию поляризации аминокислотных остатков. Ввиду того, что краситель может реагировать только с определенным доступным остатком (или остатками), на химически инертной поверхности белка имеется небольшое реакционное пятно (или

пятна). Стерический фактор  $f$  реакционного пятна может быть определен как отношение площади площади пятна (т.е. площади доступной для красителя поверхности соответствующего аминокислотного остатка) и полной площади поверхности белка. При этом стереоспецифична не только реакция возбужденной молекулы красителя с доступными аминокислотными остатками, но и последующие реакции геминальной и объемной рекомбинации образующихся радикалов. Фактор  $f$  прямо пропорционален полной доступности боковых цепей (ПДБ, английская аббревиатура – TSA от total side-chain accessibility) остатков для молекулы-зонда – красителя. ПДБ определяется как доля площади боковой цепи, пространственно доступная для красителя. Таким образом,

$$f = \frac{S_{aa} \times \text{TSA}}{S_{pr}}, \quad (2.4.1)$$

где  $S_{aa}$  и  $S_{pr}$  площади поверхности соответственно аминокислоты и белка. Для сферических молекул аминокислоты и белка имеем:

$$f = \left( \frac{R_{aa}}{R_{pr}} \right)^2 \times \text{TSA}, \quad (2.4.2)$$

где  $R_{aa}$  и  $R_{pr}$  радиусы аминокислоты и белка, соответственно. Здесь важно отметить, что ПДБ и, следовательно, стерический фактор  $f$  зависят от размеров молекулы-зонда (в данном случае красителя), как было показано в работе [33]. Как уже отмечалось, зависимость скорости жидкофазных реакций от  $f$  (т.е. в данном случае от ПДБ) может быть нелинейной [123]. В случае белков реакции возбужденных молекул красителя с отдельными аминокислотными остатками могут быть как кинетически контролируемыми, так и диффузионно-контролируемыми, также может реализовываться промежуточная ситуация. В то же время, последующие реакции радикалов никогда не протекают в режиме кинетического контроля. Следовательно, можно ожидать достаточно сложной зависимости времязарезенной ХПЯ от ПДБ. Для получения такой зависимости воспользуемся ИТВ, как универсальным методом описания многочастичных реакций в жидкости.

#### 2.4.1 Случай белка с одним реакционным пятном

Сначала рассмотрим случай белка с одним доступным аминокислотным остатком, в реакциях которого с красителями может образовываться ХПЯ, т.е. с одним реакционным пятном на поверхности белка со стерическим фактором  $f \ll 1$ . Молекула

красителя будет считаться сферической, а ее реакционная способность – изотропной. Таким образом, в данном разделе не будет рассматриваться конкуренция различных аминокислотных остатков за молекулу красителя.

Схема реакции в данном случае следующая: короткий лазерный импульс приводит к образованию возбужденных молекул красителя  $N^*$ , которые реагируют с аминокислотным остатком  $M$ , в результате чего рождаются спин-коррелированные геминальные радикальные пары  $[N^{\bullet-} \dots M^{\bullet+}]$  в синглетном или триплетном состоянии в зависимости от спиновой мультиплетности предшественника  $N^*$ . Некоторая часть геминальных пар рекомбинирует с образованием стабильных диамагнитных продуктов  $N$  и  $M$ , реагенты из остальных пар выходят в объем растворителя благодаря диффузионному движению реагентов. Вышедшие в объем радикалы далее рекомбинируют с образованием таких же продуктов. Здесь будет считаться, что реакция протекает в сильном магнитном поле  $B_0$  спектрометра ЯМР, таким образом, для СТВ применимо секулярное приближение. ХПЯ позникает благодаря разным скоростям синглет-триплетной ИКК в разных ядерных подансамблях радикальной пары. В сильном поле только электронные состояния  $S$  и  $T_0$  радикальной пары смешиваются за счет СТВ и разницы зеемановых взаимодействий электронных спинов двух радикалов с полем. Для выбранных состояний  $m$  и  $n$  СТС радикалов  $N^{\bullet-}$  и  $M^{\bullet+}$ , характеризующихся определенными проекциями спинов ядер ( $m = \{I_{1z}^M, I_{2z}^M, \dots, I_{iz}^M, \dots\}$  и  $n = \{I_{1z}^N, I_{2z}^N, \dots, I_{jz}^N, \dots\}$ ), частота  $\delta_{mn}$  S-T<sub>0</sub>-смешивания равна разнице частот линий ЭПР-спектров, соответствующих состояниям  $m$  и  $n$  радикалов  $M^{\bullet+}$  и  $N^{\bullet-}$ :

$$\delta_{mn} = \omega_m^M - \omega_n^N = \left( g_M \beta B_0 + \sum_i a_i^M I_{iz}^M \right) - \left( g_N \beta B_0 + \sum_j a_j^N I_{jz}^N \right), \quad (2.4.3)$$

где  $g_M$  и  $g_N$  –  $g$ -факторы радикалов,  $\beta$  – магнетон Бора,  $a_i^M$  и  $a_j^N$  – константы СТВ магнитных ядер радикалов, а  $I_{iz}^M$  и  $I_{jz}^N$  – проекции их спинов на направление внешнего магнитного поля  $B_0$ . Поскольку  $\delta_{mn} \neq \delta_{m'n}$  для  $m \neq m'$ , скорость ИКК и, следовательно, выход реакции зависит от ядерного состояния радикалов. В результате, населенности ядерных состояний диамагнитных продуктов существенно отличаются от их населенностей в условиях теплового равновесия [30]. В изучаемом

случае легко ввести эффективные частицы как

$$\mathcal{A} = \begin{pmatrix} N^* \\ N^{\bullet-} \\ N \end{pmatrix}, \quad \mathcal{B} = \begin{pmatrix} M^{\bullet+} \\ M \end{pmatrix}, \quad \mathcal{C} = 0, \quad (2.4.4)$$

что является необходимым шагом для получения кинетических уравнений.

Общие уравнения ИТВ. Для получения уравнений на концентрации мы не будем воспроизводить полные выкладки, а адаптируем для наших целей уравнения, полученные в работе [87] для расчета спектров магнитного резонанса, детектируемого по фотопроводимости. Поскольку в сильных магнитных полях состояния ядерных спинов не изменяются в ходе синглет-триплетной эволюции радикальных пар, можно записать уравнения ИТВ для концентраций красителя  $N = [N^*]$  и радикалов в определенных ядерных состояниях  $M_m = [M_m^{\bullet+}]$ ,  $N_n = [N_n^{\bullet-}]$ :

$$\begin{aligned} \dot{N} &= -N/\tau_* - c \int_0^t R^*(t-\tau)N(\tau)d\tau, \\ \dot{M}_m &= c \sum_n Z_m Z_n \int_0^t R_{mn}^\sharp(t-\tau)N(\tau)d\tau - \sum_n \int_0^t R_{mn}^\dagger(t-\tau)M_m(\tau)N_n(\tau)d\tau + \mathcal{T}_m^M, \\ \dot{N}_n &= c \sum_m Z_m Z_n \int_0^t R_{mn}^\sharp(t-\tau)N(\tau)d\tau - \sum_m \int_0^t R_{mn}^\dagger(t-\tau)M_m(\tau)N_n(\tau)d\tau + \mathcal{T}_n^N. \end{aligned} \quad (2.4.5)$$

Здесь  $Z_m$  и  $Z_n$  – статистические веса конфигураций  $m$  и  $n$ , их сумма нормирована на единицу ( $\sum_m Z_m = \sum_n Z_n = 1$ ),  $c = [M] \gg N$  и  $\tau_*$  – время жизни  $N^*$  в отсутствии  $M$ . Ядра ИТВ обозначены как  $R^*$ ,  $R_{mn}^\sharp$ ,  $R_{mn}^\dagger$ . Первое ядро  $R^*$  определяет скорость тушения  $N^*$  остатком  $M$ ,  $R_{mn}^\sharp$  описывает образование радикалов  $M^{\bullet+}$  и  $N^{\bullet-}$  в ядерных конфигурациях  $m$  и  $n$  соответственно, а  $R_{mn}^\dagger$  – объемную рекомбинацию радикалов в состояниях  $m$  и  $n$ . Последний член в уравнениях для  $M_m$  и  $N_n$  описывает релаксационные переходы  $m \leftrightarrow m'$  и  $n \leftrightarrow n'$  между ядерными состояниями, его явный вид будет представлен позже. В то же время, мы пренебрегаем релаксационными эффектами в ходе диффузионных встреч (т.е. в ядрах ИТВ), поскольку время встречи  $\tau_d$  гораздо короче характерных времен релаксации.

Расчет функции Грина. Как обычно, ядра уравнений ИТВ могут быть выражены в терминах скоростей элементарных актов реакций, подвижностей реагентов и скоростей спиновой конверсии. Явные выражения для ядер будут получены только

в рамках кинематического приближения, они приведены в Приложении Б. Фактически, кинематическое приближение является контактным приближением, однако, в этом случае мы не можем воспользоваться формулами (1.4.13) из-за анизотропии реакционной способности. Поэтому вместо контактных начальних функций Грина мы будем использовать свертки функций Грина  $G(\mathbf{r}|\mathbf{r}_0, t)$  по реакционной зоне. Тем не менее, ввиду возможности переопределения эффективных радиусов реакции (2.1.14), реакция может рассматриваться как стерически симметричная после переопределения расстояния наибольшего сближения реагентов.

Свертка функции Грина  $G(\mathbf{r}|\mathbf{r}_0, t)$  по реакционной зоне, которую мы будем использовать для получения конкретных выражений для ядер, определяется следующим образом:

$$g(t) = \frac{1}{v} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \int_{\Omega} d\mathbf{r}_0 G(\mathbf{r}|\mathbf{r}_0, t), \quad (2.4.6)$$

а функция Грина, как обычно, является решением уравнения

$$(\partial_t - D\Delta_r)G(\mathbf{r}|\mathbf{r}_0, t) = \frac{\delta(r - r_0)}{4\pi r r_0} \delta(t) \quad (2.4.7)$$

с отражающим граничным условием при  $r = R$ . Здесь, как обычно,  $v$  – объем реакционной зоны,  $D = D_{pr} + D_{dye}$  – коэффициент относительной диффузии, равный сумме индивидуальных коэффициентов диффузии белка и красителя  $D_{pr}$  и  $D_{dye}$ . Для  $f = 1$  (изотропный случай) Лаплас-образ  $g(t)$  имеет вид [108]:

$$g^L(s) = \frac{\tau_e}{1 + \sqrt{s\tau_d}}, \quad (2.4.8)$$

где  $\tau_e = R\Delta/D$  и  $\tau_d = R^2/D$  – полное время нахождения в реакционной зоне и время встречи соответственно. Для стерически затрудненной реакции со стерическим фактором  $f \ll 1$  имеем [123]:

$$g^L(s) = \frac{\tau_e \sqrt{f}}{1 + \sqrt{s\tau_d f}}. \quad (2.4.9)$$

Видно, что все результаты для  $f \ll 1$  могут быть получены из решения изотропной задачи простым переопределением расстояния наибольшего сближения  $R$ . Действительно, заменяя его на  $R_{eff} = R\sqrt{f}$  и сохраняя  $D$  неизменным, мы получаем  $g$  из (2.4.9)

$$g^L(s) = \frac{\tau'_e}{1 + \sqrt{s\tau'_d}}, \quad \text{где } \tau'_e = \frac{R_{eff}\Delta}{D}, \quad \tau'_d = \frac{R_{eff}^2}{D}. \quad (2.4.10)$$

Таким образом, можно считать белок неподвижной частицей с радиусом  $R_{eff}$  и изотропной реакционной способностью, а краситель – точечной частицей с коэффициентом диффузии  $D$ . Такая процедура переопределения реакционного радиуса изображена на Рис.2.15а. Следует отметить, что для случая  $R_{pr} \gg R_{dye}$  эта процедура требует совпадения площадей поверхности реакционного пятна на поверхности белка и сферы радиуса  $R_{eff}$ .

В рамках ИТВ также можно учесть и случайные переориентации белка, которые мы будем считать вращательной диффузией, характеризующейся коэффициентом диффузии  $D_{rot}$ . Поскольку радиус белка намного больше радиусов аминокислоты и красителя, можно рассматривать поверхность белка как бесконечную плоскость с реакционным пятном радиуса  $R_{eff} = R\sqrt{f}$  (Рис.2.15б). При этом коэффициент относительной диффузии вдоль оси  $Z$  (в направлении, перпендикулярном плоскости) равен  $D$ , а в плоскости  $XY$  –  $D + D_{rot}$  [174, 175]. Тогда уравнение для функции Грина принимает вид:

$$\left\{ \partial_t - D \frac{\partial^2}{\partial z^2} - (D + D_{rot}) \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \right\} G(x, y, z | x_0, y_0, z_0, t) = \delta(x - x_0)\delta(y - y_0)\delta(z - z_0)\delta(t). \quad (2.4.11)$$

Переопределяя координаты в плоскости  $XY$  [174, 175]:

$$X = aX', \quad Y = aY', \quad a = \sqrt{\frac{D + D_{rot}}{D}} \quad (2.4.12)$$

мы получаем более простое уравнение на функцию Грина  $G_0$ , описывающее изотропное движение (2.4.7) с коэффициентом диффузии  $D$ .

$$\left\{ \partial_t - D \left( \frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \right\} G_0(x', y', z | x'_0, y'_0, z_0, t) = \delta(x' - x'_0)\delta(y' - y'_0)\delta(z - z_0)\delta(t). \quad (2.4.13)$$

В новых координатах  $R'$  равен  $R_{eff}/a$ . Функции Грина  $G$  и  $G_0$  отличаются только множителем  $\lambda$

$$G(x, y, z | x_0, y_0, z_0, t) = \lambda G_0(x', y', z | x'_0, y'_0, z_0, t), \quad (2.4.14)$$

который можно определить, сравнивая начальные условия:

$$G(x, y, z | x_0, y_0, z_0, t = 0) = \delta(x - x_0)\delta(y - y_0)\delta(z - z_0), \quad (2.4.15)$$

$$G_0(x', y', z | x'_0, y'_0, z_0, t = 0) = \delta(x' - x'_0)\delta(y' - y'_0)\delta(z - z_0),$$

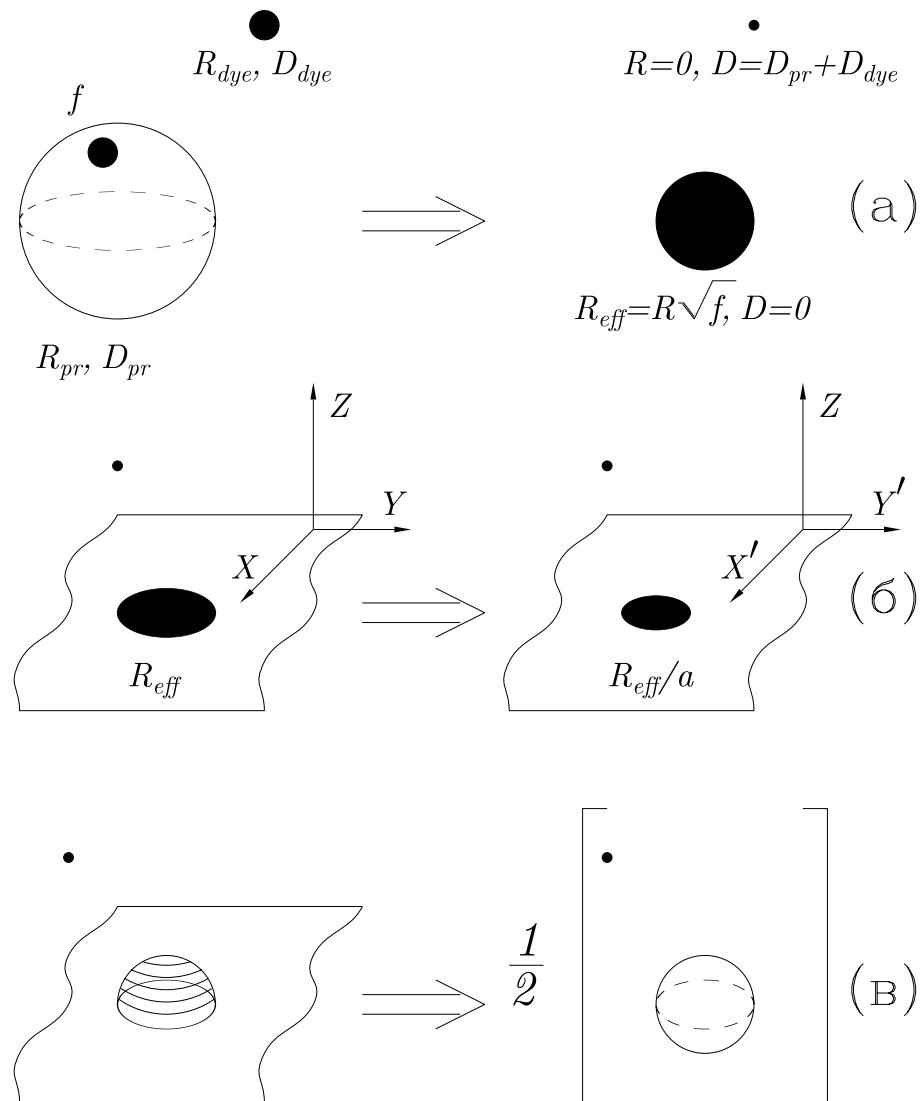


Рис. 2.15: Схема переопределения геометрии задачи для расчета  $g$  в различных случаях. Схема (а) – замена стерически затрудненной реакция белка изотропной реакцией; схема (б) – метод учета вращательную диффузию, т.е. в плоскости  $\{XY\}$ ; схема (в) - метод учета кулоновского взаимодействия. Детали переопределения – см. текст.

таким образом,  $\lambda = 1/a^2$ . Интеграл (2.4.6) от  $G_0$  по реакционной зоне в системе координат  $\{X', Y', Z\}$  можно вычислить из уравнения (2.4.10), что позволяет определить свертку  $G$  в исходной системе координат  $\{X, Y, Z\}$ :

$$\tilde{g}(s) = \frac{\tau'_e/a}{1 + \sqrt{s\tau'_d}/a} = \sqrt{\frac{D}{D + D_{rot}}} \cdot \frac{\tau_e \sqrt{f}}{1 + \sqrt{s\tau_d f} \sqrt{\frac{D}{D + D_{rot}}}}. \quad (2.4.16)$$

ИТВ также позволяет рассчитать  $g^L(s)$  при наличии кулоновского притяжения реагентов. Для этого мы воспользуемся результатами работ [121, 122], в которых были получены аналитически аппроксимации для  $g^L(s)$ , высокая точность которых была подтверждена численными расчетами. Несмотря на то, что эти результаты были получены для изотропного случая, они могут быть использованы и в нашем случае, для чего требуется выполнить несколько шагов. Во-первых, рассмотрим неподвижный белок радиуса  $R$ , реагирующий с точечным красителем, коэффициент диффузии которого равен  $D$ . Во-вторых, в ситуации, когда краситель находится вблизи поверхности белка, будем считать последнюю бесконечной химически инертной плоскостью (Рис.2.15в). В-третьих, для расчета  $g^L(s)$  будем моделировать доступный аминокислотный остаток на поверхности белка как полусферу. Будем считать при этом, что площадь поверхности полусферы равна  $S_{aa} \times \text{TSA}$ , т.е.  $fS_{pr}$ , таким образом, радиус полусферы равен  $R\sqrt{2f}$ . Конечно, результаты для плоского пятна и пятна в форме полусферы количественно не совпадают, тем не менее, результаты в обоих случаях качественно результаты для зависимости  $g^L(s)$  и кинетических коэффициентов от  $f$  должны совпадать. Как и в двух предыдущих случаях будем рассматривать задачу в кинематическом приближении, считая, что реакции протекают только в узкой реакционной зоне  $\Omega$ , представляющей из себя тонкий слой ширины  $\Delta$  на поверхности полусферы. Тогда функция Грина подчиняется уравнению [121, 122]:

$$\partial_t G(\mathbf{r} | \mathbf{r}', t) - D \nabla_r \left( \nabla_r G(\mathbf{r} | \mathbf{r}', t) + \frac{R_c \cdot \mathbf{r}}{r^3} G(\mathbf{r} | \mathbf{r}', t) \right) = \frac{\delta(r - r_0)}{2\pi r r_0} \delta(t), \quad (2.4.17)$$

где  $R_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B T}$  – радиус Онзагера ( $e$  – заряд электрона,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость). Граничное условие для  $G(\mathbf{r} | \mathbf{r}', t)$  соответствует нулевому потоку  $\mathbf{j}$  через отражающую поверхность белка:

$$\mathbf{j}|_n = -D \left( \nabla_r G(\mathbf{r} | \mathbf{r}', t) + \frac{R_c \cdot \mathbf{r}}{r^3} G(\mathbf{r} | \mathbf{r}', t) \right) |_n = 0, \quad (2.4.18)$$

где вектор  $\mathbf{n}$  перпендикулярен поверхности (поверхность полусферы + плоскость). Притом правая часть уравнения (2.4.17) соответствует начальному распределению, нормированному на единицу. Легко проверить, что функция Грина для уравнения диффузии в кулоновом потенциале (2.4.17) граничным условием (2.4.18) отличается в два раза от  $G_{iso}(\mathbf{r}|\mathbf{r}', t)$  для границы в форме непроницаемой сферы вместо полусферы и отражающей плоскости. Действительно, функция Грина  $G_{iso}(\mathbf{r}|\mathbf{r}', t)$ , которая подчиняется уравнению

$$\partial_t G_{iso}(\mathbf{r}|\mathbf{r}', t) - D \nabla_r \left( \nabla_r G_{iso}(\mathbf{r}|\mathbf{r}', t) + \frac{R_c \cdot \mathbf{r}}{r^3} G_{iso}(\mathbf{r}|\mathbf{r}', t) \right) = \frac{\delta(r - r_0)}{4\pi r r_0} \delta(t), \quad (2.4.19)$$

удовлетворяет тому же граничному условию на поверхности “плоскость+верхняя полусфера”. Отличия заключаются только в правой части, т.е. в нормировке. Тогда мы получаем:

$$G(\mathbf{r}|\mathbf{r}', t) = 2G_{iso}(\mathbf{r}|\mathbf{r}', t). \quad (2.4.20)$$

Для вычисления  $g^L(s)$  необходимо проинтегрировать  $G^L(\mathbf{r}|\mathbf{r}', s)$  по слою полусферы ширины  $\Delta$ . При этом примем во внимание, что результат для  $g^L(s)$  из работ [122, 87] был получен интегрированием  $G_{iso}^L(\mathbf{r}|\mathbf{r}', s)$  по полному сферическому слою, поэтому  $g^L(s) = g_{iso}^L(s)$ . Тогда:

$$g^L = \frac{\tau'_e}{\mu_0(R) + \kappa(R, s)}, \quad (2.4.21)$$

где  $\mu_0(R)$ ,  $\kappa(R, s)$  определены в уравнении (2.1.7), а  $\tau'_e$  и  $\tau'_d$  – в уравнениях (2.4.10). В присутствии кулоновского взаимодействия также необходимо корректировать скорости элементарного акта, домножая их на  $\exp(-R_c/r)$ .

Дифференциальные кинетические уравнения. Далее перейдем к дифференциальной форме уравнений ИТВ. При этом будем считать, что время жизни  $N^*$  в присутствии  $M$  и времена геминальной рекомбинации радикальных пар гораздо короче, чем времена, на которых возможны исследования кинетики ХПЯ, и чем времена, на которых происходят объемная рекомбинация и ядерная спиновая  $T_1$ -релаксация. Иначе говоря, считается, что геминальные пары формируются “мгновенно” при тушении возбужденных молекул красителя. Тогда вместо первого интегрального члена в уравнении (2.4.5) для  $\dot{M}_m$  можно ввести следующее начальное условие для  $M_m$ :

$$M_m(t=0) = c \sum_n Z_m Z_n \{R_{mn}^\sharp\}^L(s=0) N^L(s=0) = \sum_n Z_m Z_n \eta_{mn} P_g. \quad (2.4.22)$$

Величина

$$\eta_{mn} = \frac{\{R_{mn}^\dagger\}^L(s=0)}{\{R^*\}^L(s=0)} \quad (2.4.23)$$

представляет из себя квантовый выход радикалов в объем, если радикальная пара находится в ядерной конфигурации  $\{mn\}$ , тогда как [113]

$$P_g = c\{R^*\}^L(s=0)N^L(s=0) = \frac{N_0 c\{R^*\}^L(s=0)\tau_*}{1 + c\{R^*\}^L(s=0)\tau_*} \quad (2.4.24)$$

является полным числом геминальных пар, образовавшимся при тушении  $N^*$ , где  $N_0 = N(t=0)$ . Для простоты будем считать, что время люминесценции красителя  $\tau_*$  является достаточно длинным  $c\{R^*\}^L(s=0)\tau_* \gg 1$ , так что  $P_g \approx N_0$  (т.е. возбужденные молекулы тушатся с вероятностью 1 с образованием геминальных радикальных пар). Второй интегральный член в уравнении (2.4.5) приводится к виду [87]:

$$\sum_n \int_0^t R_{mn}^\dagger(t-\tau) M_m(\tau) N_n(\tau) d\tau \rightarrow \sum_n K_{mn} M_m(t) N_n(t), \quad (2.4.25)$$

где

$$K_{mn} = \int_0^\infty R_{mn}^\dagger(t) dt = \{R_{mn}^\dagger\}^L(s=0). \quad (2.4.26)$$

Аналогичным образом переписывается уравнение для  $\dot{N}_n$ . В результате, уравнения на концентрации радикалов принимают вид:

$$\begin{aligned} \dot{M}_m &= - \sum_n K_{mn} M_m N_n + \mathcal{T}_m^M, \\ \dot{N}_n &= - \sum_m K_{mn} M_m N_n + \mathcal{T}_n^N, \end{aligned} \quad (2.4.27)$$

а начальные условия выглядят следующим образом

$$M_m(t=0) = \sum_n Z_m Z_n \eta_{mn} P_g, \quad N_n(t=0) = \sum_m Z_m Z_n \eta_{mn} P_g. \quad (2.4.28)$$

Для расчета ХПЯ продуктов реакции необходимо знать концентрации  $P_m = [M_m]$  продукта  $M$  в ядерном состоянии  $m$ . По аналогии с уравнением (2.4.22) запишем для начального условия  $P_m$

$$P_m(t=0) = \sum_n Z_m Z_n \varphi_{mn} P_g, \quad (2.4.29)$$

где  $\varphi_{mn} = 1 - \eta_{mn}$  – квантовый выход рекомбинации геминальной радикальной пары для ядерной конфигурации  $\{mn\}$ . Кинетика  $P_m$  описывается следующим дифференциальным уравнением:

$$\dot{P}_m = \sum_n K_{mn} M_m N_n. \quad (2.4.30)$$

Теперь представим явные выражения для величин  $\eta_{mn}$ ,  $\varphi_{mn}$  и  $K_{mn}$ . Для упрощения явного вида величин здесь не будем учитывать кулоновское взаимодействие и переориентацию белка. Из выражений (B.6), (B.7) и (B.8) для ядер  $\{R^\sharp\}^L$  и  $\{R^\dagger\}^L$  при  $s = 0$  получаем для  $K_{mn}$

$$K_{mn} = \frac{k_R f}{4} \cdot \frac{1 + \frac{k_R}{4k_D} \alpha_{mn} \sqrt{f}}{1 + \frac{k_R}{2k_D} (1 + \alpha_{mn}) \sqrt{f} + \frac{k_R^2}{8k_D^2} (\alpha_{mn} + 2\beta_{mn}) f}, \quad (2.4.31)$$

а  $\eta_{mn}$  для синглетного (S) и триплетного (T) предшественников равны соответственно

$$\eta_{mn}^S = \frac{1 + \frac{k_R}{4k_D} \alpha_{mn} \sqrt{f}}{1 + \frac{k_R}{2k_D} (1 + \alpha_{mn}) \sqrt{f} + \frac{k_R^2}{8k_D^2} (\alpha_{mn} + 2\beta_{mn}) f}, \quad S - \text{Пр}, \quad (2.4.32a)$$

$$\eta_{mn}^T = 1 - \frac{1}{3} \cdot \frac{\frac{k_R}{4k_D} (2 - \alpha_{mn}) \sqrt{f} + \frac{k_R^2}{8k_D^2} (\alpha_{mn} - 2\beta_{mn}) f}{1 + \frac{k_R}{2k_D} (1 + \alpha_{mn}) \sqrt{f} + \frac{k_R^2}{8k_D^2} (\alpha_{mn} + 2\beta_{mn}) f}, \quad T - \text{Пр}. \quad (2.4.32b)$$

Здесь

$$\alpha_{mn} = \frac{1}{1 + \sqrt{i\delta_{mn}\tau_d f}} + \frac{1}{1 + \sqrt{-i\delta_{mn}\tau_d f}}, \quad \beta_{mn} = \frac{1}{(1 + \sqrt{i\delta_{mn}\tau_d f})(1 + \sqrt{-i\delta_{mn}\tau_d f})},$$

$k_D = 4\pi RD$  – диффузационная константа скорости для изотропного случая,  $k_R = vW_R/f = 4\pi R^2 \Delta W_R$  – реакционная константа скорости изотропной рекомбинации,  $\delta_{mn}$  – частота синглет-триплетного смешивания для пары  $[N_n^{\bullet-} \dots M_m^{\bullet+}]$ , которая задается формулой (2.4.3).

Уравнения для ХПЯ можно получить следующим образом. Определим величины

$$M_{m \rightarrow m'} = M_m - M_{m'}, \quad P_{m \rightarrow m'} = P_m - P_{m'}. \quad (2.4.33)$$

как разности населенностей (поляризацию) между состояниями  $m$  и  $m'$  в радикалах и диамагнитных продуктах их рекомбинации. Разность будет браться только для

состояний  $m$  и  $m'$  с одинаковыми статистическими весами:  $Z_m = Z_{m'}$ . Уравнения для введенных таким образом величин принимают вид:

$$\begin{aligned}\dot{M}_{m \rightarrow m'} &= -\sum_n (K_{mn}M_m - K_{m'n}M_{m'})N_n - \frac{M_{m \rightarrow m'}}{T_{mm'}}, \\ \dot{P}_{m \rightarrow m'} &= \sum_n (K_{mn}M_m - K_{m'n}M_{m'})N_n,\end{aligned}\quad (2.4.34)$$

а начальные условия для них следующие:

$$M_{m \rightarrow m'}(t = 0) = Z_m \sum_n (\eta_{mn} - \eta_{m'n})Z_n P_g = -P_{m \rightarrow m'}(t = 0). \quad (2.4.35)$$

Таким образом, при  $t = 0$  радикалы и продукты приобретают ХПЯ одинаковой амплитуды, но разного знака в полном соответствии с известными ранее результатами [141]. Тем не менее, кинетически уравнения для поляризации по-прежнему достаточно сложные. Для дальнейших упрощений предположим, что степень синглет-триплетного смешивания за время  $\tau'_D = f\tau_d$  достаточно мала:  $\delta_{mn}f\tau_d \ll 1$ . Такое приближение обычно выполняется для растворов обычной вязкости, например, при  $R_{aa} = 5$  ангстрем,  $D = 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с,  $\delta_{mn}/\gamma_e = 1$  мТ, и TSA = 0.5 получаем  $\delta_{mn}f\tau_d = \text{TSA}\delta_{mn}R_{aa}^2/D \approx 2.2 \times 10^{-2}$ , где  $\gamma_e$  – гиromагнитное отношение электрона. Несмотря на это условие ХПЯ по-прежнему может существенно превосходить равновесную спиновую поляризацию в магнитном поле  $B_0$ . Кинетические уравнения в таком приближении (часто называемом низковязкостным приближением [45]), приведены ниже.

Низковязкостное приближение. Для упрощения кинетических коэффициентов будем считать реакцию рекомбинации диффузионно-контролируемой:  $k_R \gg k_D$ , что типично для реакций радикалов. Тогда для  $\eta_{mn}$ ,  $K_{mn}$  можно записать:

$$K_{mn} \approx k_D \sqrt{f} \frac{1 + \sqrt{|\delta_{mn}|f\tau_d/2}}{4 + 2\sqrt{|\delta_{mn}|f\tau_d/2}}, \quad \eta_{mn}^S \rightarrow 0, \quad \eta_{mn}^T \approx 1 - \frac{1}{3} \cdot \frac{\sqrt{|\delta_{mn}|f\tau_d/2}}{2 + \sqrt{|\delta_{mn}|f\tau_d/2}}. \quad (2.4.36)$$

Существенно, что и  $K_{mn}$ , и  $\varphi_{mn}^T$  сильно зависят от стерического фактора  $f$ .

Если предположить, что эффективность ИКК за время  $\tau'_D = f\tau_d$ , мала, то величина  $\sqrt{|\delta_{mn}|f\tau_d/2}$  тоже мала, и значения  $K_{mn}$  и  $\eta_{mn}$  слабо зависят от  $\delta_{mn}$ . Тогда можно приближенно представить  $M_m$ ,  $N_n$  и  $K_{mn}$  в виде [141]:

$$M_m = Z_m N_r + \delta M_m, \quad N_n = Z_n N_r + \delta N_n, \quad K_{mn} = k_0 + \delta k_{mn}, \quad (2.4.37)$$

считая, что

$$\delta M_m \ll Z_m N_r, \quad \delta N_n \ll Z_n N_r, \quad \delta k_{mn} \ll k_0. \quad (2.4.38)$$

Здесь  $N_r$  – полная концентрация радикалов  $N^{\bullet-}$  и  $M^{\bullet+}$  и  $k_0$  – средняя константа скорости рекомбинации. Значение  $k_0$  можно получить из общего выражения для  $K_{mn}$ , полагая  $\delta_{mn} = 0$  (поскольку ИКК слабо влияет на скорость рекомбинации), тогда, например, при диффузионном контроле реакции мы получаем  $k_0 = k_D\sqrt{f}/4$ . Подставляя эти величины в уравнение (2.4.34) и пренебрегая всеми членами второго и третьего порядка по  $\delta M_m$ ,  $\delta N_n$  и  $\delta k_{mn}$ , мы получаем уравнения для времязарезенной ХПЯ:

$$\begin{aligned}\dot{M}_{m \rightarrow m'} &= -k_0 N_r M_{m \rightarrow m'} - k_0 \beta_{m \rightarrow m'} N_r^2 - \frac{M_{m \rightarrow m'}}{T_{mm'}}, \\ \dot{P}_{m \rightarrow m'} &= k_0 N_r M_{m \rightarrow m'} + k_0 \beta_{m \rightarrow m'} N_r^2,\end{aligned}\quad (2.4.39)$$

где

$$N_r = \frac{N_r^0}{1 + N_r^0 k_0 t} \quad (2.4.40)$$

описывается классическим кинетическим законом реакции второго порядка с константой скорости  $k_0$ , а  $N_r^0$  – начальная концентрация радикалов, которые избежали геминальной рекомбинации. Для триплетного предшественника геминальной пары в низковязкостном приближении эта величина практически совпадает с  $P_g$ . Множитель

$$\beta_{m \rightarrow m'} = Z_m \sum_n \frac{\delta k_{mn} - \delta k_{m'n}}{k_0} Z_n = Z_m \sum_n \frac{k_{mn} - k_{m'n}}{k_0} Z_n \quad (2.4.41)$$

отвечает поляризации, образовавшейся в объемных реакциях радикалов. Его лучше переписать с использованием новой величины  $\gamma_{m \rightarrow m'}$  вместо  $\beta_{m \rightarrow m'}$  [141]:

$$\gamma_{m \rightarrow m'} = \frac{\beta_{m \rightarrow m'} P_g}{P(t=0)_{m \rightarrow m'}}. \quad (2.4.42)$$

Новая величина примерно равна 3 в случае  $k_R \gg k_D$ , для синглетного предшественника она стремится к  $-1$  [141]. Кинетика ХПЯ полностью определяется величинами  $N_r^0 k_0$ ,  $\gamma_{m \rightarrow m'}$  и  $T_{mm'}$  [141].

В ситуации, когда низковязкостное приближение неприменимо, следует решать общие уравнения (2.4.34) а не более простые уравнения (2.4.39).

Кинетика тушения красителей. В экспериментах по ХПЯ обычно концентрация тушителя достаточно велика, так что тушение происходит на временах короче 100 ns, тогда как временное разрешение ХПЯ, как правило, несколько сотен наносекунд.

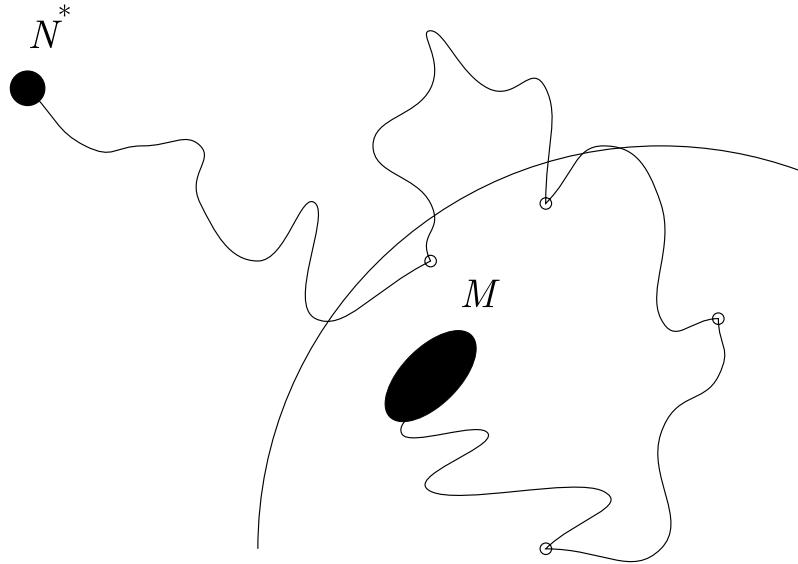


Рис. 2.16: Схема, иллюстрирующая корневую зависимость  $\sqrt{f}$  диффузационной константы скорости тушения  $k_Q$ . Кривая показывает траекторию движения красителя, кружки – его контакты с поверхностью белка. Даже если первый контакт происходит не с реакционным пятном, последующие контакты повышают вероятность реакции с  $f$  до  $\sqrt{f}$ .

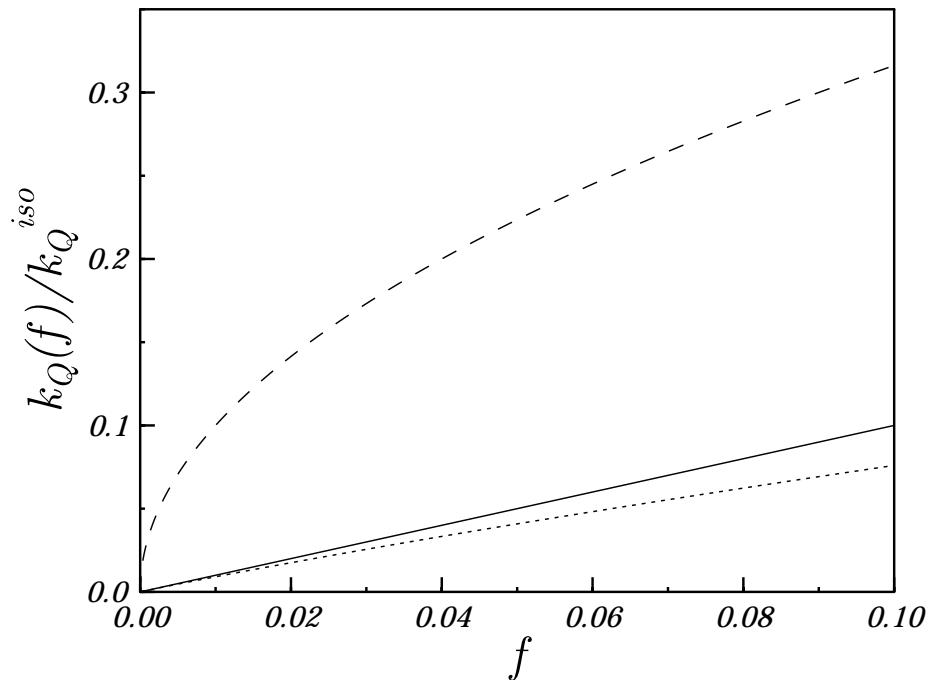


Рис. 2.17: Зависимость константы скорости тушения  $k_Q/k_Q^{iso}$  от  $f$  для  $k_R \ll k_D$  (сплошная линия)  $k_R \gg k_D$  (пунктирная линия) и  $k_R = k_D$  (точечная линия).

Поэтому кинетика тушения не изучается в экспериментах по ХПЯ. Тем не менее, константу скорости тушения  $k_Q$  можно определить из экспериментов по лазерному импульсному фотолизу, поэтому расчет  $k_Q$  для стерически затрудненной реакции также представляет интерес. Для проведения такого расчета приведем первое уравнение в системе (2.4.5) к дифференциальному виду с использованием стандартной процедуры [19, 20, 154, 155]

$$\dot{N} = -N/\tau_* - k_Q c N, \quad (2.4.43)$$

с константой тушения, равной

$$k_Q = \int_0^\infty R^*(t) \exp(t/\tau_*) dt = \{R^*\}^L(s = -1/\tau_*). \quad (2.4.44)$$

Для свободной диффузии и малого реакционного пятна со стерическим фактором  $f \ll 1$  константа скорости равна [123]:

$$k_Q = \frac{k_I k_D f}{k_D + k_I \sqrt{f}}, \quad (2.4.45)$$

где  $k_I = 4\pi R^2 \Delta W_I$  – реакционная константа скорости изотропного тушения. Для кинетически контролируемой реакции ( $k_I \ll k_D$ ) константа скорости пропорциональна  $f$ :  $k_Q = k_I f$ , а в случае диффузионного контроля ( $k_I \gg k_D$ )  $k_Q = k_D \sqrt{f}$  [123]. Для  $f \ll 1$  это значение константы скорости существенно превосходит  $k_D f$ , которое следует ожидать из простых интуитивных соображений. Такое неожиданное поведение константы скорости можно пояснить следующим образом. При диффузионном контроле реакции каждый контакт красителя с реакционным пятном должен приводить к химической реакции между ними. Вероятность того, что первый же контакт красителя с молекулой белка с малым реакционным пятном “успешен”, т.е. приводит к химической реакции между красителем и пятном, очевидно, равна  $f$ . Тем не менее, даже если первый контакт не является “успешным”, существует вероятность того, что в ходе встречи красителя и белка произойдет хотя бы один контакт красителя и реакционного пятна, т.е. пройдет химическая реакция. Это возможно благодаря фундаментальному свойству диффузионного движения реагентов: каждая встреча двух частиц в жидкости состоит из большого числа повторных контактов (Рис.2.16). Расчет дает вероятность хотя бы одного “успешного” контакта за встречу реагентов равной  $\sqrt{f}$  [123], поэтому в пределе диффузионного контроля реакции константа тушения равна  $k_Q = k_D \sqrt{f}$ .

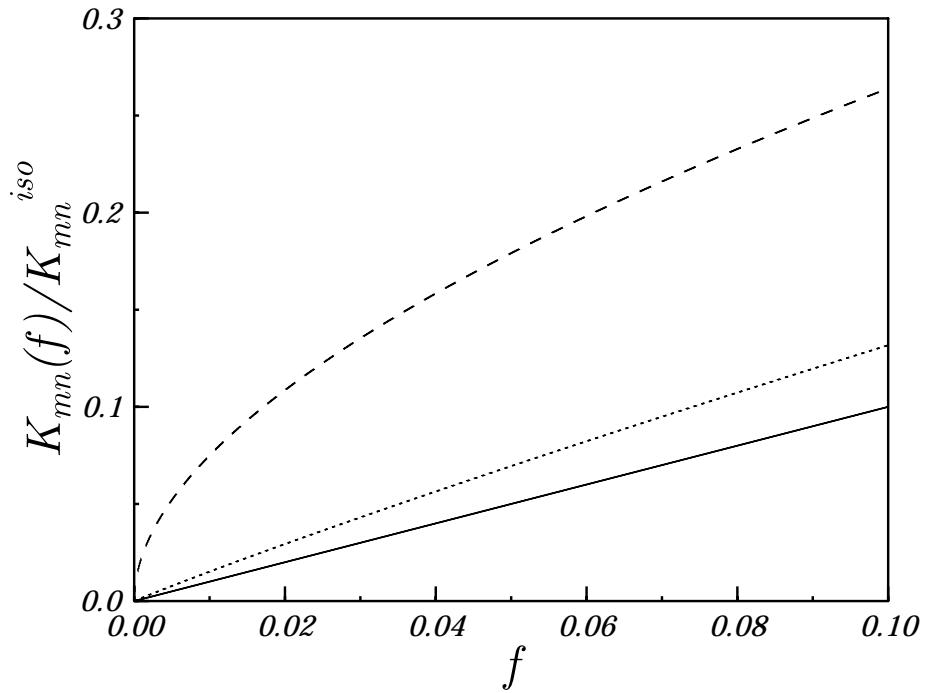


Рис. 2.18: Зависимость константы скорости рекомбинации  $K_{mn}/K_{mn}^{iso}$  от  $f$  при  $k_R \ll k_D$  (сплошная линия),  $k_R \gg k_D$  (пунктирная линия) и  $k_R = k_D$  (точечная линия). Здесь  $R = 50$  ангстрем,  $D = 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с,  $\delta_{mn}/\gamma_e = 1$  мТ (так что  $\tau_d \delta_{mn} = 4.4$ ).

## 2.4.2 Зависимость кинетических коэффициентов от доступности аминокислотных остатков

Все введенные выше кинетические параметры ( $k_Q$ ,  $K_{mn}$  и  $\eta_{mn}$ ) существенно зависят от стерического фактора  $f$ . Покажем, как ведут себя эти зависимости в сложных реакционного и диффузионного контроля, а также в промежуточной ситуации (Рис.2.17-2.19).

Константа скорости тушения пропорциональна  $f$  при реакционном контроле реакции,  $\sqrt{f}$  – при диффузионном контроле, а в промежуточном случае ( $k_I = k_D$ ) зависимость имеет более сложный вид (Рис.2.17). Здесь для удобства восприятия представлены не величины  $k_Q$ , а отношения  $k_Q/k_Q^{iso}$ , где  $k_Q^{iso} = k_Q(f = 1)$  – константы скорости сферически изотропного тушения.

Аналогичным образом  $K_{mn}/K_{mn}^{iso}$  (где  $K_{mn}^{iso} = K_{mn}(f = 1)$  – скорость реакции в изотропном случае) является линейной функцией  $f$  для реакционного контроля реакции, при диффузионном контроле и сравнительно небольших значениях  $f$  (так

что величина  $\sqrt{|\delta_{mn}f\tau_d|}$  мала) зависимость имеет вид  $\sqrt{f}$ , а при  $k_R = k_D$  имеется более сложная зависимость от  $f$  (Рис.2.18).

Поведение параметров, характеризующих эффективность образования геминальной ХПЯ, показано на Рис.2.19. Вместо величины  $\eta_{mn}$ , которая в большинстве случаев (кроме случая синглетного предшественника и  $k_R \gg k_D$ ) лишь незначительно отличается от единицы, здесь представлен квантовый выход рекомбинации  $\varphi_{mn} = 1 - \eta_{mn}$  для (а) триплетного и (б) синглетного предшественников. Для реакционного контроля рекомбинации ( $k_R \ll k_D$ ), очевидно, и  $\varphi_{mn}^T$ , и  $\varphi_{mn}^S$  равны нулю. В противоположном случае  $\varphi_{mn}^S = 1$  (не приводится на Рис.2.19б), а  $\varphi_{mn}^T$  пропорционален  $\sqrt{f}$  для умеренных значений  $f$  (т.е. при  $\sqrt{\delta_{mn}\tau_d f} \ll 1$ ) и несколько отклоняется от  $\sqrt{f}$  при увеличении  $f$ . При  $k_R = k_D$ , обе величины достаточно сложным образом зависят от  $f$  (Рис.2.19).

Интересно, что от ПДБ зависят не только рассчитанные выше коэффициенты, но и времена ядерной  $T_1$ -релаксации в парамагнитном состоянии, как было обнаружено экспериментально при изучении методом ХПЯ небольших модельных белков в различных состояниях [33, 34, 147]. Данная зависимость может быть описана при помощи подхода Липари-Забо [176].

В общем случае время продольной релаксации  $T_1$  ядра со спином  $\frac{1}{2}$ , вызванная диполь-дипольным взаимодействием с другим спином  $\frac{1}{2}$ , описывается формулой [177]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{4} \left( \frac{\hbar \gamma_N \gamma_S}{r_{NS}^3} \right)^2 \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \{ J(\omega_N - \omega_S) + 3J(\omega_N) + 6J(\omega_N + \omega_S) \}, \quad (2.4.46)$$

где  $\mu_0$  – восприимчивость вакуума. Рассмотрим обе возможные в данном случае ситуации, когда второй спин является электронным или ядерным, что соответствует ядерной спиновой релаксации в радикалах и диамагнитных продуктах. В уравнении (2.4.46)  $\omega_N$  и  $\omega_S$  – частоты лармовой прецессии спина ядра и второго спина,  $\gamma_N$  и  $\gamma_S$  – их гиromагнитные отношения,  $r_{NS}$  – расстояние между ними и  $J(\omega)$  – спектральная плотность шума, который приводит к релаксации, на частоте  $\omega$ . В соответствии с моделью [176] имеем

$$J(\omega) = \frac{2}{5} \left[ \frac{\mathcal{S}^2 \tau_M}{1 + (\omega \tau_M)^2} + \frac{(1 - \mathcal{S}^2) \tau_c}{1 + (\omega \tau_c)^2} \right], \quad (2.4.47)$$

где  $\mathcal{S}^2$  – обобщенный параметр порядка, время корреляции  $\tau_c^{-1} = \tau_M^{-1} + \tau_e^{-1}$ , где  $\tau_M$  – соответствует движению белка как целого, а  $\tau_e$  – внутримолекулярному движению

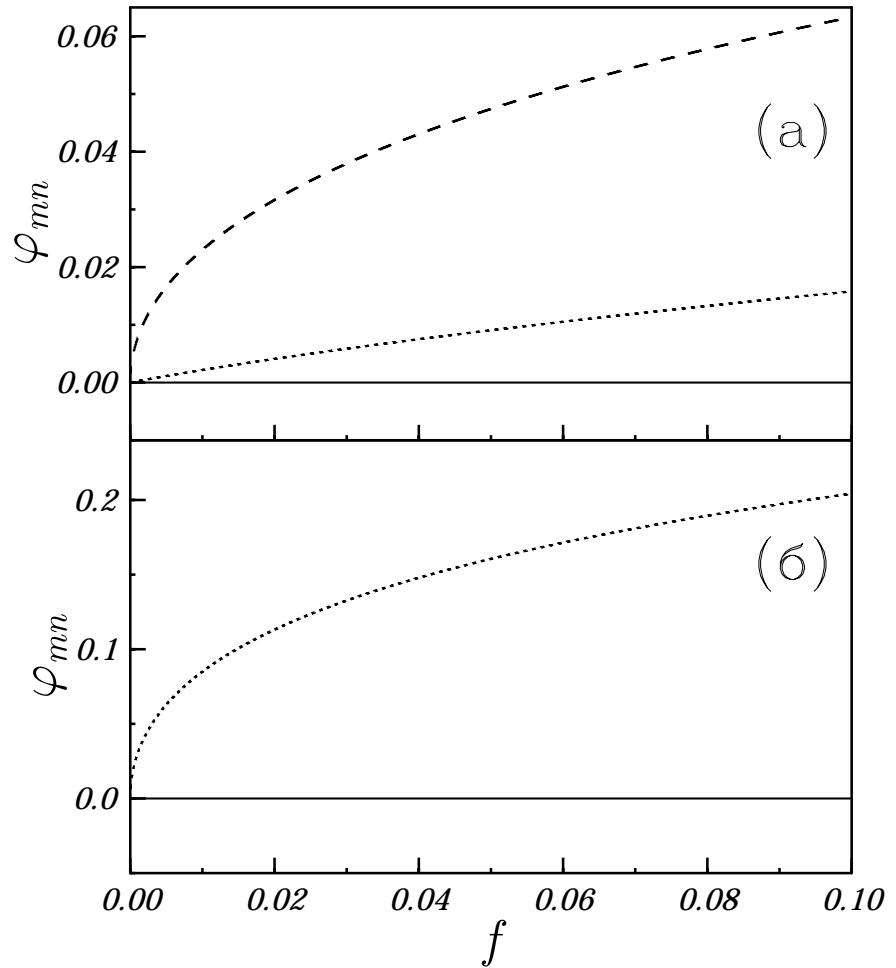


Рис. 2.19: Зависимость квантовых выходов геминальной рекомбинации  $\varphi_{mn}^T$  (а) и  $\varphi_{mn}^S$  (б) от стерического фактора  $f$  для  $k_R \ll k_D$  (сплошная линия),  $k_R \gg k_D$  (пунктирная линия, не приводится для  $\varphi_{mn}^S$ , равному 1 в этом случае) и  $k_R = k_D$  (точечная линия). Здесь  $R = 50$  ангстрем,  $D = 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с,  $\delta_{mn}/\gamma_e = 1$  мТ.

остатка в молекулярной системе координат. Величина  $S^2$  является мерой амплитуды движений и связана с ПДБ.

Сначала рассмотрим спин-решеточную релаксацию в диамагнитном состоянии аминокислотного остатка. Для простоты будем считать, что второе ядро является ядром того же сорта, т.е. частоты лармовой прецессии двух ядер совпадают:  $\omega_S = \omega_N$ . Тогда выражение (2.4.46) можно переписать как

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1^{dia}} = \frac{1}{4} \left( \frac{\hbar \gamma_N^2}{r_{NS}^3} \right)^2 \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \{ J(0) + 3J(\omega_N) + 6J(2\omega_N) \}. \quad (2.4.48)$$

В парамагнитном состоянии  $\omega_S = \omega_e \gg \omega_N$  и  $J(\omega_e) \rightarrow 0$  в сильном магнитном поле.

В результате мы получаем выражение:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1^{para}} = \frac{3}{4} \left( \frac{\hbar \gamma_N \gamma_e}{r_{Ne}^3} \right)^2 \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 J(\omega_N). \quad (2.4.49)$$

ЯМР высокого разрешения ограничен ширинами линий порядка 10-100 Hz и, соответственно, времена поперечной релаксации  $T_2^{dia}$  попадают в диапазон 10-100 ms. В случае быстрых движений  $T_1^{dia} \approx T_2^{dia}$ , таким образом, ЯМР высокого разрешения позволяет определять времена релаксации  $T_1^{dia}$  больше или порядка 10-100 ms. Следовательно, метод ограничен позволяет исследовать молекулярные движения с временами корреляции  $\tau_e$ , лежащими в пикосекундном диапазоне. Из-за большой разницы в гиromагнитных отношениях  $\gamma_e$  и  $\gamma_N$  электрона и ядра время релаксации в парамагнитном состоянии  $T_1^{para}$  гораздо короче, чем время  $T_1^{dia}$  в диамагнитном состоянии. Метод времязарезшенной ХПЯ дает уникальную возможность измерять времена  $T_1^{para}$ , имеющие значения от нескольки микросекунд до 200  $\mu$ s. Это позволяет изучать молекулярные движения на наносекундной временной шкале [33]. Метод ХПЯ также позволяет получать специфичную информацию для отдельных аминокислотных остатков, что важно для понимания функций белков.

Времена релаксации  $T_1^{para}$  известны для всех ХПЯ-активных аминокислот из экспериментов с временным разрешением [178, 179, 180, 181]. Разумно предположить, что и распределения спиновой плотности, и структуры для радикалов аминокислот и соответствующих остатков в белке практически совпадают. Косвенно об этом говорит тот факт, что спектры геминальной ХПЯ в обоих случаях выглядят одинаково. Тогда, поскольку времена корреляции  $\tau_e^{aa}$  движения аминокислот как целого известны и равны примерно 100 ps в водных растворах, их можно использовать в

качестве стандарта для определения подвижностей остатков в белке. Действительно, если взять отношение  $T_1^{para}$  для аминокислотного остатка в белке  $T_1^{para}(pr)$  и свободной аминокислоты в растворе  $T_1^{para}(aa)$ , из уравнения (2.4.49) следует

$$\frac{T_1^{para}(pr)}{T_1^{para}(aa)} = \frac{J_{aa}(\omega_N)}{J_{pr}(\omega_N)}. \quad (2.4.50)$$

Поскольку для аминокислот спектральная плотность  $J_{aa}(\omega_N)$  определяется только параметром  $\tau_e^{aa}$

$$J_{aa}(\omega_N) = \frac{2}{5} \cdot \frac{\tau_e^{aa}}{1 + (\omega_N \tau_e^{aa})^2} \quad (2.4.51)$$

и величина  $S^2$  обычно известна из спектров гетероядерного ЯМР высокого разрешения [182], из отношения (2.4.50) можно определить  $\tau_e$  и  $\tau_M$ . Также разумно предположить что  $S^2$  совпадает в диа- и парамагнитном состояниях, поскольку наличие короткоживущих радикалов не успевает привести к заметным изменениям структуры белков, обычно происходящей на миллисекундной шкале времен. Недавние эксперименты по ХПЯ показали, что в белках величины  $\tau_e$  коррелируют с ПДБ соответствующих остатков [33].

### 2.4.3 Сравнение со случаем свободных аминокислот

Сравним полученные результаты для белков с результатами для аминокислот. Как показывают эксперименты по ХПЯ белков [33, 34, 147], в целом константы скорости рекомбинации и тушения  $k_0$  и  $k_Q$  для белков несколько меньше, чем для аминокислот, а амплитуда геминальной ХПЯ слабее. При сравнении результатов для белков и свободных аминокислот в растворе будем считать, что свободные аминокислоты и красители имеют изотропную реакционную способность и что радиус белка  $R_{pr}$  гораздо больше радиусов красителя и аминокислоты  $R_{dye}$  и  $R_{aa}$ . Следовательно, коэффициент диффузии белка  $D_{pr}$  гораздо меньше  $D_{dye}$  и  $D_{aa}$ . Также для простоты будем считать радиусы и подвижности красителя и аминокислоты равными:  $R_{dye} = R_{aa}$ ,  $D_{dye} = D_{aa}$ .

В то время как реакции с участием  $N^{\bullet-}$  и  $M^{\bullet+}$  всегда протекают в режиме диффузационного контроля, тушение красителя может быть и диффузионно, и кинетически контролируемым в зависимости от выбора конкретной системы. Например,

реакции фотовозбужденного 2,2'-дипиридила с гистидином и триптофаном в нейтральном растворе соответственно кинетически и диффузионно контролируются, а реакция с тирозином представляет собой промежуточный случай [183].

Сначала вычислим константу тушения. Для свободной аминокислоты ( $f = 1$ ) имеем для  $k_Q$  соответственно в кинетическом и диффузионном контроле:

$$\begin{aligned} k_I^{aa} &= 4\pi(R_{aa} + R_{dye})^2 \Delta W_I = 16\pi R_{dye}^2 \Delta W_I, \\ k_D^{aa} &= 4\pi(R_{aa} + R_{dye})(D_{aa} + D_{dye}) = 16\pi R_{dye} D_{dye}. \end{aligned} \quad (2.4.52)$$

Для белка имеем следующие значения  $k_Q$

$$\begin{aligned} k_I^{pr} &= 4\pi(R_{pr} + R_{dye})^2 \Delta W_I f \approx 4\pi R_{pr}^2 \Delta W_I f = 4\pi R_{aa}^2 \Delta W_I \times \text{TSA}, \\ k_D^{pr} &= 4\pi(R_{pr} + R_{dye})(D_{pr} + D_{dye}) \sqrt{f} \approx 4\pi R_{pr} D_{dye} \sqrt{f} = 4\pi R_{aa} D_{dye} \sqrt{\text{TSA}}. \end{aligned} \quad (2.4.53)$$

Считая  $R_{aa} = R_{dye}$ , получаем следующие отношения  $k_Q$  в белке и свободной аминокислоте

$$\frac{k_I^{pr}}{k_I^{aa}} = \frac{\text{TSA}}{4}, \quad \frac{k_D^{pr}}{k_D^{aa}} = \frac{\sqrt{\text{TSA}}}{4}. \quad (2.4.54)$$

В то время как при кинетическом контроле реакции  $k_Q$  очевидным образом линейно зависит от ПДБ, при диффузионном контроле реакции ее скорость пропорциональна  $\sqrt{\text{TSA}}$ . Более общие результаты при  $R_{aa} \neq R_{dye}$ ,  $D_{aa} \neq D_{dye}$  также легко получаются из общей формулы. Поскольку реакция рекомбинации радикалов диффузионно контролируема ( $k_0 = k_D \sqrt{f}/4$ ), следует ожидать

$$\frac{k_0^{pr}}{k_0^{aa}} = \frac{\sqrt{\text{TSA}}}{4}. \quad (2.4.55)$$

Итак, и константа тушения, и константа рекомбинации для белков меньше, чем соответствующие константы скорости для свободных аминокислот. Данный результат качественно согласуется с экспериментальными данными [33].

Величина геминальной ХПЯ дается выражением (2.4.35), где значения квантовых выходов  $\eta_{mn}$  следует подставить из (2.4.36). Здесь мы ограничимся вычислением отношения геминальных ХПЯ для триплетного предшественника и диффузионно контролируемой рекомбинации, когда начальная интенсивность ХПЯ равна

$$\begin{aligned} P_{gem} &= P_{m \rightarrow m'}(t = 0) \\ &\approx c Z_m \sum_n \left[ \frac{\sqrt{|\delta_{mn}| \tau_{df}/2}}{2 + \sqrt{|\delta_{mn}| \tau_{df}/2}} - \frac{\sqrt{|\delta_{m'n}| \tau_{df}/2}}{2 + \sqrt{|\delta_{m'n}| \tau_{df}/2}} \right] \frac{Z_n P_g}{3} \propto \sqrt{\tau_{df}}. \end{aligned} \quad (2.4.56)$$

Для свободной аминокислоты ( $f = 1$ ),  $\tau_d = (R_{aa} + R_{dye})^2/(D_{aa} + D_{dye}) = 2R_{dye}^2/D_{dye}$ , а для белка  $\tau_d = (R_{pr} + R_{dye})^2/(D_{pr} + D_{dye}) \approx R_{pr}^2/D_{dye}$ . Разумно предположить, что магнитные свойства (константы СТВ и  $g$ -фактора) и, следовательно,  $\delta_{mn}$  совпадают для свободных аминокислот и остатков в белке. Подставляя  $f$  из уравнения (2.4.2), получаем следующее отношение геминальной ХПЯ для белка и свободной аминокислоты:

$$\frac{P_{gem}^{pr}}{P_{gem}^{aa}} = \sqrt{\frac{\text{TSA}}{2}}. \quad (2.4.57)$$

Данная формула предсказывает меньшую интенсивность ХПЯ для белка. Таким же образом ведет себя параметр  $\beta_{m \rightarrow m'}$ , поскольку величины  $\beta_{m \rightarrow m'}$  и  $P_{m \rightarrow m'}(t = 0)$  связаны соотношением (2.4.42), где  $\gamma_{m \rightarrow m'} \approx 3$  в обоих случаях.

#### 2.4.4 Случай белка с несколькими реакционными пятнами

Все изложенные выше результаты были получены для белка с одним реакционным пятном на поверхности, что, однако, является нетипичной ситуацией в экспериментах [32, 33, 34, 147], где, как правило, имеется несколько пространственно доступных для молекулы красителя аминокислотных остатков. Поэтому, несмотря на то, что результаты, полученные для белка с одним реакционным пятном, дают качественное представление о зависимости поляризации от ПДБ, для моделирования экспериментальных кинетик ХПЯ необходимо обобщение теории для рассмотрения нескольких доступных ХПЯ-активных аминокислотных остатков в молекуле белка. При этом требуется получить выражения для зависимости константы тушения, интенсивности геминальной ХПЯ и константы рекомбинации отдельных остатков от их доступности. Ранее в теоретической работе [184] было обнаружено существенное взаимное влияние двух реакционных пятен, расположенных на противоположных полюсах сферической молекулы: в случае близко расположенных пятен константы тушения для каждого из них зависят от расстояния между ними. Таким образом, имеет место своеобразная “интерференция” реакционных пятен. К сожалению, в нашем случае невозможно напрямую использовать результаты работы [184] и работ Трайтака и др., посвященных расчету эффектов конкуренции реакционных пятен [185, 186], поэтому требуется развитие новых методов решения задачи.

Кинетические уравнения. Для получения уравнений, описывающих образования

ХПЯ в фотохимических реакциях белков, рассмотрим белок с несколькими доступными ХПЯ-активными аминокислотными остатками на поверхности, которые конкурируют за молекулу красителя. Здесь будет исследоваться ситуация, когда концентрация белка  $c \gg N$ , для которой конкуренция за краситель важна только на стадии тушения, потому что ситуация, когда на одной молекуле белка находится два радикальных центра, является маловероятной. Такой выбор концентрации реагентов предпочтителен с точки зрения проведения эксперимента, поскольку учет конкуренции за краситель на радикальной стадии реакции может существенно усложнять анализ кинетик ХПЯ.

Для концентрации возбужденных молекул красителя можно записать следующее уравнение:

$$\dot{N} = -c \sum_i k_Q^i N = -ck_Q N, \quad (2.4.58)$$

где  $k_Q^i$  – константа тушения красителя  $i$ -м доступным остатком и  $k_Q$  – полная константа тушения. Кинетика образования радикалов  $i$ -го остатка  $R_i$ , в свою очередь, описывается уравнением:

$$\dot{R}_i = ck_Q^i N, \quad (2.4.59)$$

из которого можно получить выражение для концентрации радикалов каждого остатка после завершения стадии тушения, которое равно концентрации геминальных радикальных пар, содержащих радикал  $i$ -го остатка:

$$R_i^{st} = \frac{k_Q^i}{k_Q} N_0. \quad (2.4.60)$$

Для получения геминальной поляризации  $P_i(t = 0)$  остатка следует умножить число геминальных пар, содержащих данный остаток, на эффективность образования ХПЯ для него, которая рассчитывается по формуле (2.4.35). Тогда для ХПЯ  $i$ -го остатка после завершения геминальной рекомбинации имеем

$$P_i(t = 0) = \delta\varphi_i \times R_i^{st}. \quad (2.4.61)$$

Измерения данной величины позволяют определять относительные доступности остатков. Ее зависимость от ПДБ для различных конкретных случаев будет рассмотрена ниже. Геминальная ХПЯ радикалов  $i$ -го аминокислотного остатка  $M_i(t = 0)$

имеет ту же амплитуда, но отличается знаком:  $P_i(t = 0) = -M_i(t = 0)$ . Обе величины зависят от ПДБ, т.к. скорость обеих химических реакций (тушения и рекомбинации) зависит от соответствующего стерического фактора  $f_i$ . В общем случае для нескольких конкурирующих за молекулу красителя реакционных пятен зависимость от доступности может иметь весьма сложный характер. Это обусловлено клеточным эффектом. Если два остатка находятся в непосредственной близости друг от друга, статистика повторных контактов красителя с каждым из них существенно зависит от расположения и геометрии соседнего реакционного пятна. Этот эффект совершенно несуществен в случае кинетического контроля реакции (когда вероятность того, что реакция пройдет уже при первом контакте пятна и красителя, очень мала) и для остатков, расположенных далеко друг от друга. В первом случае константа скорости тушения для каждого остатка равна произведению реакционной способности  $W_i$  пятна  $i$ -го и объему реакционной зоны  $v_i$ :

$$k_Q^i = k_I^i = W_i v_i = 4\pi W_i \Delta R^2 f_i. \quad (2.4.62)$$

Во втором случае требуется выяснить, в каком случае реакционные пятна не “интерферируют” друг с другом и, таким образом, тушат возбужденные молекулы красителя независимо. Тогда константы тушения для каждого пятна могут быть рассчитаны независимо по полученным выше формулам (2.4.45). Здесь мы будем считать, что  $R_{pr} \gg R_{aa}, R_{dye}$ , тогда  $R = (R_{pr} + R_{dye}) \approx R_{pr}$ ,  $D = (D_{pr} + D_{dye}) \approx D_{dye}$

Качественно критерий независимости для двух остатков можно получить следующим образом (Рис.2.20). Представим себе, что на поверхности белка есть два реакционных пятна со стерическими факторами  $f_1$  и  $f_2$ . Как известно из процедуры (2.1.14) переопределения эффективных времен встречи реагентов, эффективная продолжительность встречи красителя и каждого из пятен может быть определена как  $\tau_d^i = f_i R^2 / D$ . В то же время, через расстояние  $L_{12}$  между первым и вторым пятном можно выразить время диффузии красителя от первого пятна до второго и обратно, которое примерно равно  $\tau_L^{12} = (2L_{12})^2 / D = 4L_{12}^2 / D$ . Очевидно, что, если выполняется условие  $\tau_L^{12} \gg \tau_d^1, \tau_d^2$ , взаимным влиянием двух реакционных пятен можно пренебречь и считать, что они тушат возбужденные красители независимо с константами скорости, задаваемыми (2.4.45). Если данное условие нарушается, необходимо учитывать интерференцию пятен, данные эффекты будут рассмотрены

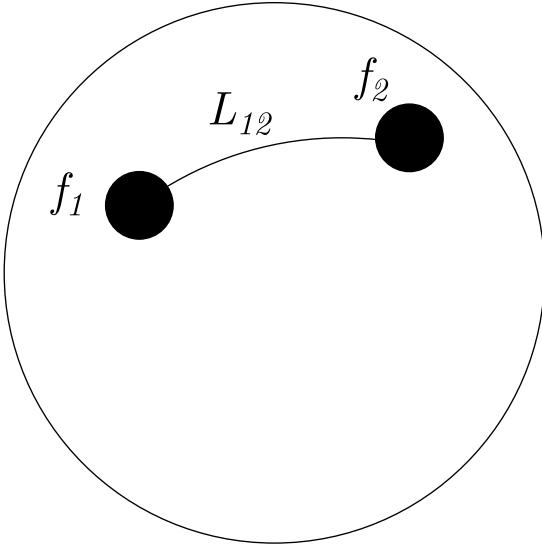


Рис. 2.20: Схема, иллюстрирующая взаимное влияние реакционных пятен со стерическими факторами  $f_1$  и  $f_2$  и расстоянием  $L_{12}$  между ними.

ниже. Иначе говоря, следует сравнивать эффективные радиусы пятен  $R_{eff}^i = R\sqrt{f_i}$  с расстояниями  $L_{ij}$  между ними.

Эффекты интерференции (ввиду выбора концентраций реагентов) существенны только на стадии тушения, т.е. при расчете величин геминальной ХПЯ, которые являются начальным условием в уравнениях для эволюции поляризации от времени. Вид кинетических уравнений, таким образом, является общим и не зависит от особенностей протекания реакций тушения. Поэтому в даже общем случае уравнения, описывающие зависимость ХПЯ от времени, не включают эффекты интерференции пятен и их можно записать достаточно простым образом, пользуясь полученными результатами для случая одного реакционного пятна. Как и ранее, уравнение для эволюции ХПЯ  $M_i$  в радикалах  $i$ -го остатка содержит три члена:

$$\dot{M}_i = -N_r M_i - k_0^i \beta_i N_r R_i - \frac{M_i}{T_1^i}, \quad (2.4.63)$$

где  $k_0^i = 4\pi R_{aa}^i D_{dye} \sqrt{\text{TSA}_i}$ ,  $\beta_i$  описывает формирования ХПЯ в объемных реакциях рекомбинации с участием  $i$ -го остатка,  $R_i$  – концентрация радикалов  $i$ -го остатка,  $T_1^i$  – время ядерной релаксации в радикалах для  $i$ -го остатка. В случае неинтерферирующих пятен  $\beta_i$  простым образом связана с величиной геминальной ХПЯ соотно-

шением (2.4.42), где фактор  $\gamma_i = 3$  для триплетного предшественника, в противном случае для ее расчета следует использовать выражение, аналогичное (2.4.41). Для ХПЯ продуктов рекомбинации (диамагнитного состояния  $i$ -го остатка) можно записать уравнение:

$$\dot{P}_i = N_r M_i + k_0^i \beta_i N_r R_i. \quad (2.4.64)$$

Концентрации радикалов могут быть найдены из решения следующих уравнений:

$$\begin{aligned} \dot{R}_i &= - \sum_i k_0^i N_r R_i, \\ \dot{N}_r &= - \sum_i k_0^i N_r R_i = \sum_i \dot{R}_i, \end{aligned} \quad (2.4.65)$$

начальные условия для которых имеют вид:  $R_i(t = 0) = R_i^{st}$ ,  $N_r(t = 0) = \sum_i R_i^{st}$ . Таким образом, здесь считается, что доля рекомбинирующих геминальных пар мала, что является хорошим приближением для триплетного предшественника и низковязкостного приближения (что, как правило, выполняется для реакций белков в водных растворах).

Зависимость ХПЯ от доступности. Экспериментально доступности могут быть определены из анализа амплитуд геминальной ХПЯ отдельных остатков, далее, данные о доступности следует использовать при моделировании кинетик ХПЯ и получения времен ядерной релаксации в радикалах. В общем случае сформулировать закон зависимости геминальной ХПЯ от доступности возможно, но он достаточно сложен, поскольку для разных аминокислотных остатков в белке тушение может быть кинетически- или диффузинно-контролируемым либо может иметь место промежуточная ситуация. Во всех трех случаях зависимость эффективности тушения разная, и в общем случае из (2.4.60) и (2.4.61) можно записать:

$$P_i(t = 0) \propto \delta \varphi_i(\text{TSA}_i) \frac{k_Q^i}{k_Q} \propto \sqrt{\text{TSA}_i} \frac{k_Q^i}{k_Q}, \quad (2.4.66)$$

где  $k_Q^i/k_Q$  является достаточно сложной функцией доступностей. Тем не менее, если считать, что режим тушения одинаковый для всех остатков, результаты существенно упрощаются. Например, если тушение красителей любым из остатков является диффузионно-контролируемым (например, все доступные остатки – остатки триптофана), получаем:

$$P_i(t = 0) \propto \text{TSA}_i, \quad (2.4.67)$$

поскольку

$$R_i^{st} \propto \frac{k_Q^i}{k_Q} = \frac{\sqrt{f_i}}{\sum_i \sqrt{f_i}} \propto \sqrt{\text{TSA}_i}, \quad \delta\varphi_i \propto \sqrt{\text{TSA}_i}. \quad (2.4.68)$$

Если же реакции всех остатков с красителем кинетически контролируются (что верно, например, если все остатки являются гистидинами), имеем:

$$P_i(t=0) (\text{TSA}_i)^{3/2}, \quad (2.4.69)$$

что следует из

$$R_i^{st} \propto \frac{k_Q^i}{k_Q} = \frac{f_i}{\sum_i f_i} \propto \text{TSA}_i, \quad \delta\varphi_i \propto \sqrt{\text{TSA}_i}. \quad (2.4.70)$$

Для промежуточной ситуации следует ожидать более сложной зависимости от доступности. Видно, что зависимость геминальной ХПЯ от ПДБ, вообще говоря, нелинейна и существенно зависит от режима реакции тушения.

Учет взаимного влияния реакционных пятен. Чтобы учесть взаимное влияние реакционных пятен на стадии тушения красителей и рассчитать константы тушения отдельными аминокислотными остатками, введем функцию распределения  $n(\mathbf{r}, t)$  молекул красителя и белка аналогично тому, как это сделано в уравнении (1.1.9). Мы будем рассчитывать только стационарные константы скорости тушения, т.е. решать уравнения для парной плотности  $n(\mathbf{r})$  при  $t = \infty$ , когда можно записать уравнение:

$$-D\Delta_r n(\mathbf{r}) = -\sum_i W_i(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \quad (2.4.71)$$

с отражающими граничными условиями на контакте белка и красителя и  $n(\mathbf{r} = \infty) = 1$ . Константу скорости тушения каждым из остатков (парциальную константу тушения) можно ввести обычным образом [80, 81]:

$$k_Q^i = \int_{\Omega_i} W_i(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.4.72)$$

где  $\Omega_i$  – реакционная зона вокруг  $i$ -го пятна. Для расчета интегралов (2.4.72) введем не зависящую от времени функцию Грина  $G(\mathbf{r}|\mathbf{r}_0)$ , являющуюся решения уравнения:

$$-D\Delta_r G(\mathbf{r}|\mathbf{r}_0) = \frac{\delta(r - r_0)}{4\pi r r_0} \quad (2.4.73)$$

с отражающими граничными условиями на контакте белка и красителя. Пользуясь методами теории функций Грина для  $n(\mathbf{r})$  можно записать:

$$n(\mathbf{r}) = \int G(\mathbf{r}|\mathbf{r}_0) d\mathbf{r}_0 - \sum_i \int_{\Omega_i} G(\mathbf{r}|\mathbf{r}_0) W_i(\mathbf{r}_0) n(\mathbf{r}_0) d\mathbf{r}_0. \quad (2.4.74)$$

Тогда для парциальных констант тушения можно получить:

$$k_Q^i = k_I^i - \sum_j \int_{\Omega_i} d\mathbf{r} \int_{\Omega_j} d\mathbf{r}_0 W_i(\mathbf{r}) G(\mathbf{r}|\mathbf{r}_0) W_j(\mathbf{r}_0) n(\mathbf{r}_0), \quad (2.4.75)$$

где парциальные реакционные константы тушения  $k_I^i$  даются выражением (2.4.62).

Для получения аналитического выражения для стационарных констант скорости, зависящих от диффузии, необходимо использовать некоторую приближенную процедуру расцепления при выполнении интегрирования по расстояниям и углам. Мы воспользуемся приближением, аналогичным кинематическому [45]. Таким образом, будем считать, что, во-первых, ширина любой реакционной зоны  $\Delta_i$  гораздо меньше как расстояния наибольшего сближения  $R$ , так и радиуса любого пятна, во-вторых, размер каждого пятна (соответствующий ему телесный угол) много меньше  $4\pi$ . Тогда можно приблизенно записать для двойного интеграла в выражении (2.4.75)

$$\begin{aligned} & \int_{\Omega_i} d\mathbf{r} \int_{\Omega_j} d\mathbf{r}_0 W_i(\mathbf{r}) G(\mathbf{r}|\mathbf{r}_0) W_j(\mathbf{r}_0) n(\mathbf{r}_0) \\ & \approx \left( \frac{1}{v_j} \int_{\Omega_i} d\mathbf{r} \int_{\Omega_j} d\mathbf{r}_0 W_i(\mathbf{r}) G(\mathbf{r}|\mathbf{r}_0) \right) \left( \int_{\Omega_j} d\mathbf{r}_0 W_j(\mathbf{r}_0) n(\mathbf{r}_0) \right) \approx k_I^i g_{ij}^0 k_Q^j. \end{aligned} \quad (2.4.76)$$

Таким образом решение выражается в терминах сверток свободных функций Грина  $g_{ij}^0$ , которые имеют вид:

$$g_{ij}^0 = \frac{1}{v_i v_j} \int_{\Omega_i} d\mathbf{r} \int_{\Omega_j} d\mathbf{r}_0 G(\mathbf{r}|\mathbf{r}_0). \quad (2.4.77)$$

Здесь существенно, что процедура расцепления предполагает, что каждое из пятен является малым и реакционная зона вокруг него – тонкой, но расстояние между пятнами при этом произвольно. Поэтому полученные результаты применимы даже в случае близко расположенных пятен, т.е. в случае сильно “интерферирующих” пятен.

Если  $i = j$  и пятна круглые, результат для  $g_{ii}^0$  может быть взят из работы [123]:

$$g_{ii}^0 = \frac{8}{3\pi^2 R D \sqrt{f_i}}. \quad (2.4.78)$$

При  $i \neq j$  значение  $g_{ij}^0$  необходимо выразить через общее решение уравнения Лапласа. Это можно сделать, используя аналогию [174] между уравнением для функции Грина диффундирующей частицы и уравнением для электростатического потенциала. Эти уравнения отличаются только видом их правой части. Поэтому проблема нахождения функций Грина эквивалентна расчету кулоновской энергии однородно заряженных дисков (моделирующих реакционные пятна), расположенных на поверхности, при этом компонента электрического поля, нормальная к поверхности, равна нулю. Для двух дисков, находящихся на бесконечной плоскости, можно записать для функции Грина

$$G(\mathbf{r}|\mathbf{r}_0) = \frac{1}{2\pi D} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|}. \quad (2.4.79)$$

Для расчета  $g_{ij}^0$  при  $i \neq j$  также можно воспользоваться аналогией с электростатикой и при достаточно больших  $L_{ij}$  оценить “энергию” взаимодействия дисков, пренебрегая их размерами по сравнению с  $L_{ij}$ . Это дает

$$g_{ij}^0 \approx \frac{1}{2\pi D L_{ij}}. \quad (2.4.80)$$

В более общем случае, однако, расчеты  $g_{ij}^0$  в данном случае следует производить численно. Приближение (2.4.76) аналогично развитому Бердниковым и Докторовым [187] и является его обобщением для случая многих реакционных пятен.

Таким образом, вектор  $\mathbf{k}_Q$ , составленный из парциальных констант тушения, может быть найден как решение следующего матричного уравнения

$$\mathbf{k}_Q = \mathbf{k}_I - \hat{\mathbf{k}}_I \hat{\mathbf{g}}^0 \mathbf{k}_Q, \quad (2.4.81)$$

имеющего вид:

$$\mathbf{k}_Q = \left( \hat{\mathbf{e}} + \hat{\mathbf{k}}_I \hat{\mathbf{g}}^0 \right)^{-1} \mathbf{k}_I. \quad (2.4.82)$$

Здесь  $\mathbf{k}_Q, \mathbf{k}_I$  – вектора, составленные из стационарных и реакционных констант тушения, соответственно,  $\hat{\mathbf{k}}_I$  – диагональная матрица с ненулевыми элементами  $(\hat{\mathbf{k}}_I)_{ii} = k_I^i$ ,  $(\hat{\mathbf{g}}^0)_{ij} = g_{ij}^0$  и  $\hat{\mathbf{e}}$  – единичная матрица. При кинетическом контроле реакции тривиально  $\mathbf{k}_Q = \mathbf{k}_I$ , в ситуации диффузационного контроля выражения для констант тушения существенно сложнее, но могут быть рассчитаны с использованием общей формулы (2.4.82). Если реакционные пятна расположены далеко друг от

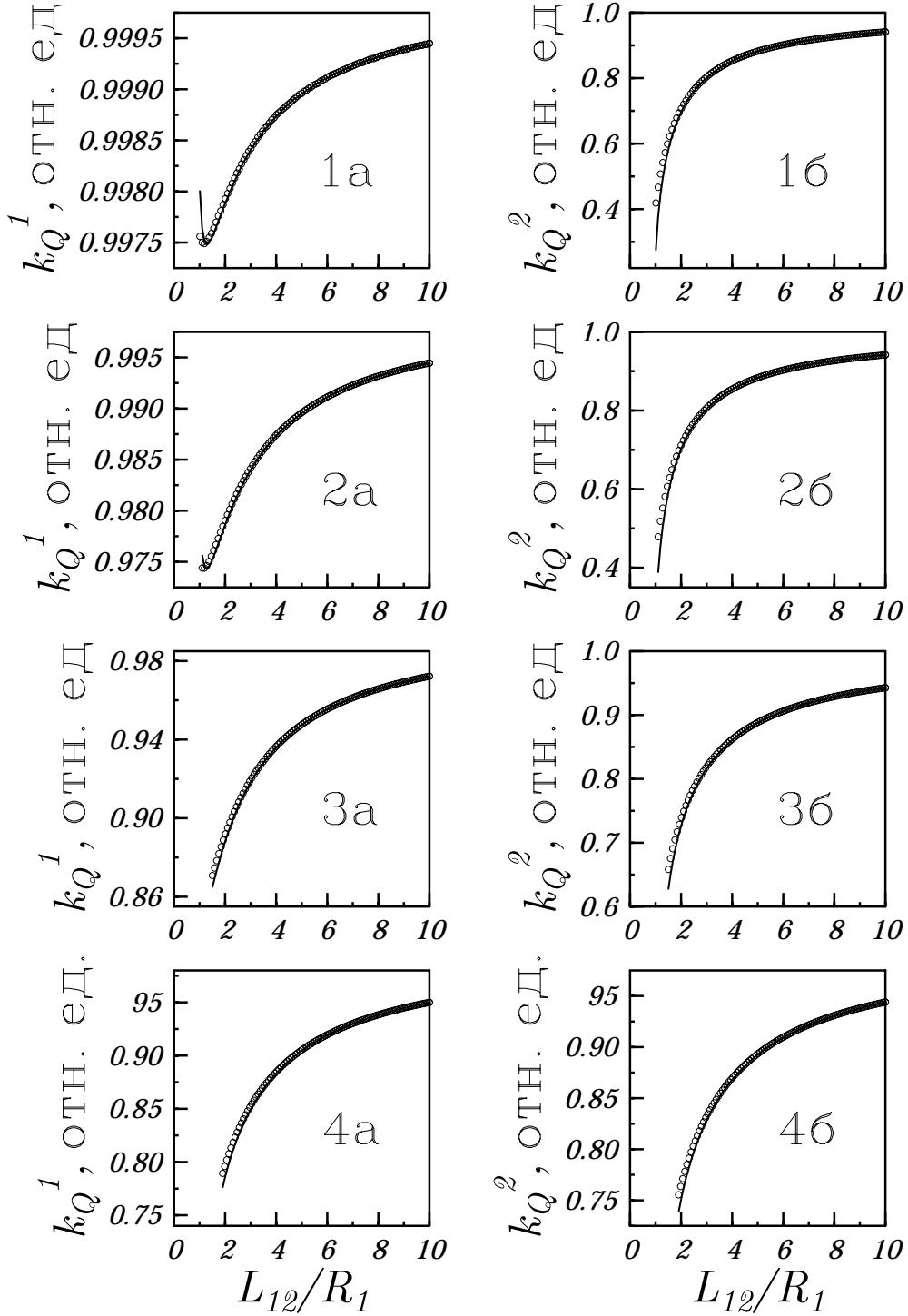


Рис. 2.21: Зависимость констант тушения  $k_Q^1$  (а) и  $k_Q^2$  (б) для двух реакционных пятен от расстояния  $L_{12}$  между ними; линии – численный расчет  $g_{ij}^0$ ; кружки – расчет  $g_{ij}^0$  по формуле (2.4.80).

Здесь первое пятно имеет больший радиус,  $R_2/R_1$  равно: 0.01 (1), 0.1 (2), 0.5 (3), 0.9 (4). Константы тушения нормированы на константы для бесконечно удаленных пятен  $k_Q^i(L_{12} \gg R_1, R_2)$ ,  $L_{12}$  задается в единицах  $R_1$ .

друга, все недиагональные элементы матрицы  $\hat{\mathbf{g}}^0$  обращаются в нуль и получаются простые выражения для парциальных констант тушения, аналогичные (2.4.45).

Таким образом, получено общее аналитическое выражение для парциальных констант тушения отдельных пятен, учитывающее их конкуренцию за молекулу красителя. На Рис.2.21 показаны эффекты взаимного влияния двух реакционных пятен друг на друга. Как показал численный расчет, формула (2.4.80) достаточно хорошо аппроксимирует  $g_{ij}^0$  даже для достаточно небольших расстояниях между пятнами. Для пятна большего размера влияние пятна меньшего размера незначительно. Для меньшего пятна, напротив, как видно из сравнения случаев (а) и (б) на Рис.2.21, константа тушения  $k_Q^2$  заметно уменьшается в присутствии большого реакционного пятна в непосредственной близости от него. Когда оба пятна имеют сравнимые размеры, их парциальные константы тушения становятся близкими друг к другу. Кроме того, полная константа тушения  $k_Q = k_Q^1 + k_Q^2$  уменьшается, если пятна находятся близко друг к другу по сравнению со случаем  $L_{12} \gg R_1, R_2$ . Это связано с тем, что в случае диффузационного контроля реакции константа скорости пропорциональна не площади реакционных пятен, а их линейным размерам. Вследствие этого, например, для двух удаленных друг от друга пятен, имеющих радиусы  $R$ , константа скорости пропорциональна  $2R$ , тогда как для одного пятна той же площади  $k_Q \propto \sqrt{2}R$ , т.е. в  $\sqrt{2}$  раз меньше.

Обобщение результатов для произвольной геометрии задачи. Все вышеизложенные результаты были получены для достаточно простой геометрии задачи (сферический белок, круглое реакционное пятно и тд.). Однако, в большинство исследуемых методом ХПЯ белков [32, 33, 147] имеют несферическую геометрию, поэтому для моделирования экспериментальных данных необходимо учитывать отклонения формы белков от сферической, в особенности, рассматривать более сложную локальную геометрию поверхности белка вблизи доступного ХПЯ-активного остатка. Это особенно важно в ситуации, когда реакционное пятно находится внутри активной щели белка, и амплитуда ХПЯ определяется в большой степени способностью молекулы красителя проникнуть внутрь активной щели [33]. Разумеется, для произвольной геометрии получение аналитических результатов крайне осложнено, тем не менее, теория встреч и в данном случае позволяет упростить численное решение задачи.

Как следует из общих уравнений (2.4.81) для констант скорости, результаты для

них кинетических величин и амплитуды ХПЯ выражаются через свертки свободной функции Грина по различным реакционным зонам  $\Omega_i$ . Аналогично, через подобные свертки выражаются и остальные кинетические величины в кинетических уравнениях (2.4.34) и (2.4.39). Таким образом, для описания кинетики ХПЯ необходимо вычислять Лаплас-образы от следующие интегралов

$$g_{ij}^0(t) = \frac{1}{v_i v_j} \int_{\Omega_i} d\mathbf{r} \int_{\Omega_j} d\mathbf{r}_0 G(\mathbf{r}|\mathbf{r}_0, t), \quad (2.4.83)$$

что возможно с помощью Монте-Карло моделирования. При этом величины интегралов для  $i \neq j$  существенны только для вычисление констант тушения, а величины интегралов для  $i = j$  – также для расчета геминальной ХПЯ и кинетики объемных процессов. Для вычисления интегралов (2.4.83) методом Монте-Карло следует генерировать траектории частиц (красителей), стартующие в реакционной зоне  $\Omega_j$  и вычислять плотность вероятности того, что в момент времени  $t$  частицы будут находиться в реакционной зоне  $\Omega_i$ , затем результат следует делить на  $v_i v_j$ . Границное условие при этом следует выбирать как отражение при контакте красителя и белка. Затем, для определения констант скорости и интенсивности геминальной ХПЯ следует численно найти преобразования Лапласа от величин (2.4.83), в том числе для комплексных значений лапласовской переменной  $s$ . Здесь важно отметить, что все кинетические параметры выражаются через свертки свободной функции Грина (т.е. функции Грина, моделирующей динамику движения реагентов в отсутствии химических реакций), таким образом, при генерировании траекторий частиц в методе Монте-Карло не требуется учитывать исчезновение молекул красителя при контакте с реакционными пятнами на поверхности белка, что существенно упрощает расчеты.

## 2.5 Заключение

В данной главе показано, что ИТВ является универсальным методом описания реакций короткоживущих частиц и частиц с внутренними степенями свободы.

Как известно из литературы, учет нестационарных эффектов в кинетике реакций метастабильных частиц представляет из себя сложную проблему ввиду расходимости во времени общепринятых констант скорости. В данной работе показано, что эта проблема существует не только для хорошо изученной реакции межмолекулярного

переноса энергии, но и для реакции внутримолекулярного переноса энергии и реакций, имеющих стадии ассоциации-диссоциации. При этом условия, при которых на больших временах кинетика реакции все еще может быть описана при помощи закона действия масс, различны для двух рассмотренных реакций. Разница между двумя реакциями следующая. В то время как для реакции обратимого переноса энергии одна из констант скорости всегда меняет знак и на больших временах расходится во времени (кроме единственного случая равных времен жизни короткоживущих частиц), для реакции обратимого связывания возбуждения имеет место асимметрия констант скорости. Как было показано в данной работе, константа скорости ассоциации всегда ведет себя обычным образом и не меняет знак со временем. Установлены причины различия в поведении кинетических коэффициентов реакций, детально исследованы кинетики обеих реакций.

ИТВ была впервые применена для нефеноменологического описания реакций ВЭО и их влияния на спиновую эволюцию ион-радикалов. В отличие от общепринятой теории некоррелированной частотной миграции ИТВ правильно учитывает обратимость реакции и многократный перенос электрона в ходе диффузионной встречи реагентов. Показано, что только при умеренных значениях констант СТВ ион-радикалов уравнения ИТВ формально сводятся к более простым уравнениям некоррелированной частотной миграции. В более общей ситуации учет обратимости реакции приводит к переопределению характерного времени реакции ВЭО – в случае диффузионно-контролируемой реакции время ВЭО становится в два раза длиннее, чем предсказывалось простой теорией. В рамках ИТВ также возможен учет многократных перескоков электрона с ион-радикала на нейтральную молекулу в ходе встречи реагентов в растворе, которые вызывают дополнительную дефазировку электронных спинов. Такие эффекты существенны, если  $a\tau_d \gtrsim 1$ , т.е. для больших значений констант СТВ ион-радикалов или достаточно высокой вязкости растворителя, и приводят к более существенному увеличению уширений, а также дополнительному сдвигу ЭПР-линий спектров ион-радикалов. Уравнения ИТВ, описывающие процессы ВЭО, были получены для произвольных магнитных полей, в том числе было развито полуklassическое приближение для СТВ.

При помощи ИТВ была впервые развита теория времяразрешенной ХПЯ, образующейся в фотохимических реакциях белков. Для этого потребовалось учесть

как спин-селективность, так и стерическую затрудненность реакций красителей (и их радикалов) с аминокислотными остатками (и их радикалами), доступными для молекулы-зонда на поверхности белка. Показано, что кинетические параметры (величина геминальной ХПЯ, константы тушения возбужденных красителей) для разных остатков существенно зависят от их доступности. Зависимость поляризации от доступности может быть достаточно нетривиальной и сильно отклоняться от линейной, например, величины геминальной ХПЯ могут зависеть от доступности как по линейному закону (в случае диффузионно-контролируемого тушения красителей), так и быть пропорциональными доступности в степени  $\frac{3}{2}$  (при кинетически контролируемом тушении). Отдельно изучен случай близкорасположенных доступных ХПЯ-активных остатков, т.е. ситуация сильного взаимного влияния реакционных пятен. Получены аналитические выражения для ХПЯ каждого из остатков, продемонстрировано, в каких случаях их взаимным влиянием можно пренебречь.

Данные приложения ИТВ еще раз подчеркивают, что метод является универсальным и позволяет преодолевать ограничения формальной химической кинетики и описывать многостадийные жидкофазные процессы с участием короткоживущих частиц, спин-селективные реакции частиц с электронными и ядерными спиновыми состояниями, учитывать произвольную пространственную зависимость реакционной способности.

Устранению недостатков ИТВ, а именно, расширению ее временного интервала применимости посвящена третья глава.

# Глава 3

## Модифицированная теория встреч многостадийных реакций

Данная глава посвящена уточнению ИТВ и расширению ее временного интервала применимости за счет произведения соответствующей модификации. Здесь будут получены уравнения МТВ многостадийных реакций, для этого будет использоваться формализм “эффективных” частиц, развитый в первой главе, и методы замыкания иерархий, основанные на выделении парных каналов в задаче трех тел, развитые ранее в работах [17, 18, 39] для элементарных реакций. При этом мы ограничимся реакционной схемой, в которой отсутствуют стадии ассоциации-диссоциации (1.2.3), но, по-прежнему, содержащей произвольной числа бимолекулярных (1.2.1) и мономолекулярных (1.2.2) стадий. МТВ будет применена для описания кинетики реакции обратимого переноса энергии, которая, как известно, не описывается кинетическим законом действия масс. Будет проведено детальное сравнение с результатами альтернативного метода (теории многочастичного ядра) для описания данной реакции. Результаты данной главы были получены в работах [67, 112, 188, 189].

### 3.1 Обзор литературы: модификация ИТВ

Как было показано в первой и второй главах, ИТВ является универсальным методом описания кинетики многостадийных реакций в жидкой фазе. Тем не менее, ИТВ имеет ряд недостатков, возникающих вследствие клеточного эффекта и усложнения концепции парных встреч реагентов. ИТВ учитывает не все бинарные вклады в кине-

тику реакций, поэтому ее временной интервал применимости может быть суженным [35, 36], что приводит, например, к неточностям в предсказаниях величин квантовых выходов флуоресценции при повышении концентраций реагентов [22]. Здесь под бинарными вкладами в кинетику реакции понимаются вклады, зависящие только от относительной подвижности реагентов. Следует отметить, что кинетика протекания даже простейшей реакции  $A + B \rightarrow C + B$  зависит не только от относительных, но и от абсолютных подвижностей реагентов. Например, есть отличия в поведении кинетики в случае неподвижной молекулы  $A$  и независимо диффундирующих  $B$  (задача о “мишени”, англ. – target problem) и в случае гибели случайно блуждающей  $A$  на неподвижных “ловушках”  $B$  (англ. – trapping problem). Однако эффекты зависимости скоростей протекания химических реакций от абсолютных подвижностей реагентов, которые приводят к формированию так называемых флюктуационных асимптотик [190, 191], проявляются на больших временах и, соответственно, характеризуются значительными глубинами химического превращения. Такие эффекты в данной работе исследоваться не будут.

Область применимости ИТВ, в частности, для реакции  $A + B \rightarrow C + B$  (для которой  $N_B = const$ ) была подробно исследована в работах Киприянова и соавторов [35], в которых также были сформулирована концепция бинарного приближения для реакций в жидкой фазе. Так, из сравнения с точно решаемыми кинетическими моделями было обнаружено, что уравнение ИТВ

$$\partial_t N_A(t) = -N_B \int_0^t \Sigma^{(iet)}(t - \tau) N_A(\tau) d\tau \quad (3.1.1)$$

правильно восстанавливает кинетику реакции на временах

$$t < t_{iet} = \frac{\ln(\xi^{-1})}{k N_B}, \quad (3.1.2)$$

где  $k = \int_0^\infty \Sigma^{(iet)}(t) dt$  – стационарная константа скорости реакции,  $\xi = \frac{4\pi}{3} a^3 N_B$  – обезразмеренная концентрация  $B$  (бинарный параметр), которая является малой. Ядро ИТВ  $\Sigma^{(iet)}$  может быть выражено через характеристики отдельной реакционной пары  $[A \dots B]$ . Область применимости ИТВ сужается вследствие того, что данная теория не учитывает всех бинарных (зависящих от относительной подвижности реагентов) вкладов в кинетику реакции. Для учета таких вкладов ее следует модифицировать, что было сделано в работах [17, 38]. Соответственно, временной интервал

применимости теории становится существенно шире

$$t < t_{met} = \frac{1}{\xi k N_B}. \quad (3.1.3)$$

Уравнение модифицированной теории встреч (МТВ) в данном случае имеет вид:

$$\partial_t N_A(t) = -N_B \int_0^t \Sigma^{(met)}(t-\tau) N_A(\tau) d\tau. \quad (3.1.4)$$

Ядра ИТВ и МТВ связаны следующим простым соотношением:

$$\Sigma^{(met)}(t) = \exp(-k N_B t) \Sigma^{(iet)}(t). \quad (3.1.5)$$

Уравнения МТВ были получены также для еще нескольких реакционных схем. В работе [35] было показано, что МТВ учитывает все бинарные вклады в кинетику реакций. Таким образом, все кинетические эффекты, зависящие только от парной подвижности реагентов, могут быть описаны в рамках МТВ. Авторами работ [17, 18, 39] также были развиты многочастичные методы, позволяющие получить уравнения МТВ из первых принципов. Для этого необходимо учитывать тройные корреляции реагентов, для оценки их вкладов авторами работ [17, 18, 39] было разvито универсальное приближение, основанное на выделении парных каналов в трехчастичной системе. В данной работе этот метод будет использоваться для получения уравнений МТВ для многостадийных реакций.

Строго говоря, в работе будут получены уравнения в так называемом приближении эффективных пар (ПЭП) [170], которое не всегда совпадает с МТВ. В общем случае для приведения уравнений в ПЭП к уравнениям МТВ требуются дополнительные усилия. В данной работе, однако, вопрос о сводимости уравнений ПЭП к уравнениям МТВ рассматриваться не будет и полученные уравнения будут называться уравнениями МТВ по историческим причинам. Также следует отметить, что уравнения МТВ позволяют получить регулярную форму кинетических уравнений, что было сделано для ряда элементарных реакций [170]. Вопрос о ее получении для многостадийных реакций весьма проблематичен и в данной работе исследоваться не будет.

В литературе также известно еще несколько методов описания кинетики жидкофазных реакций. Достаточно широко распространенным подходом до последнего времени являлось суперпозиционное приближение, однако в недавно был обнаружен

ряд существенных недостатков этого метода [17, 84]. Коррекция суперпозиционного приближения позволила избавиться от принципиальных недостатков метода, однако, было показано [192], что развитое линеаризованное суперпозиционное приближение [193] для ряда элементарных реакций имеет ту же точность, что и ИТВ. Теорией, имеющей в простых ситуациях ту же точность, что и МТВ [36, 156], является теория Янга, Ли и Шина [100, 101, 102]. Однако, этот подход был развит только для описания кинетики трех простых реакций и не может быть обобщен для описания кинетики сложных многостадийных реакций. Возможности альтернативной теории многочастичного ядра (МЧЯ) Сунга, Ши и Ли [103, 40] будут исследованы в данной работе. Также недавно была развита теория самосогласованного времени релаксации (англ. – SCRTA) [106], в которой используется зависящая от концентрации коррекция ядер кинетических уравнений, аналогичных ИТВ. Однако, метод получения такой коррекции основан на самосогласовании эффективных констант скорости реакции и не является строгим, что приводит к неправильным физическим результатам в ряде случаев (в том числе, если реакции являются практически необратимыми [106]). Кроме того, для многостадийных реакций самосогласованный метод нахождение концентрационных коррекций не позволяет определить все ядра кинетических уравнений [107]. Даже несмотря на то, что данные недостатки были частично устранены для двух одностадийных реакций [194, 195], данные методы были развиты при рассмотрении только относительной подвижности реагентов, т.е. в бинарном приближении, и, согласно результатам работ [35, 36], не могут иметь более высокую точность, чем МТВ. Вообще говоря, все упомянутые выше подходы, кроме теории Янга, Ли и Шина [100, 101, 102] и теории МЧЯ [40, 103], не основаны на последовательном многочастичном выводе иерархий и далее кинетических уравнений и поэтому являются полуфеноменологическими. К сожалению, первая из них, имеющая ту же точность, что и МТВ, была развита только для трех реакционных схем, Точность теории МЧЯ, которая позволяет записать кинетические уравнения в том числе для обратимых реакций с участием метастабильных частиц, будет оценена в данной работе.

## 3.2 Многочастичный вывод модифицированной теории встреч

Для вывода МТВ воспользуемся полученными ранее иерархиями для ЧПМ (1.3.14). В рассматриваемом случае, когда стадии ассоциации-диссоциации отсутствуют, данные уравнения существенно упрощаются. Это связано с тем, что, во-первых, многочастичная реакция содержит меньшее число стадий, во-вторых, с тем, что бимолекулярные (1.2.1) и мономолекулярные (1.2.2) процессы не изменяют полное число “частиц”  $\mathcal{A}$  и  $\mathcal{B}$ . Данный закон сохранения позволяет записать уравнения для ЧПМ и МКФ более простым образом. Опуская промежуточные выкладки, запишем нужные для вывода МТВ уравнения для одночастичных ( $\hat{\sigma}_{1,0}$  и  $\hat{\sigma}_{0,1}$ ), двухчастичной ( $\hat{\sigma}_{1,1}$ ) и трехчастичных ( $\hat{\sigma}_{1,2}$  и  $\hat{\sigma}_{2,1}$ ) МКФ:

$$\left(\partial_t - \hat{\mathcal{L}}_{1,0} - \hat{\hat{Q}}_{\mathcal{A}_1}\right) \hat{\sigma}_{1,0}(\mathbf{A}_1) = \text{Tr}^{(1)} \int d\mathbf{B}_1 \hat{W}_{1,1} \{ \hat{\sigma}_{1,0}(\mathbf{A}_1) \otimes \hat{\sigma}_{0,1}(\mathbf{B}_1) + \hat{\sigma}_{1,1}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1) \} \quad (3.2.1a)$$

$$\left(\partial_t - \hat{\mathcal{L}}_{0,1} - \hat{\hat{Q}}_{\mathcal{B}_1}\right) \hat{\sigma}_{0,1}(\mathbf{B}_1) = \text{Tr}_{(1)} \int d\mathbf{A}_1 \hat{W}_{1,1} \{ \hat{\sigma}_{1,0}(\mathbf{A}_1) \otimes \hat{\sigma}_{0,1}(\mathbf{B}_1) + \hat{\sigma}_{1,1}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1) \} \quad (3.2.1b)$$

$$\left(\partial_t - \hat{\mathcal{L}}_{1,1} - \hat{\hat{Q}}_{\mathcal{A}_1} - \hat{\hat{Q}}_{\mathcal{B}_1} - \hat{W}_{1,1}\right) \hat{\sigma}_{1,1}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1) = \hat{W}_{1,1} \hat{\sigma}_{1,0}(\mathbf{A}_1) \otimes \hat{\sigma}_{0,1}(\mathbf{B}_1) \quad (3.2.1c)$$

$$+ \text{Tr}^{(2)} \int d\mathbf{B}_2 \hat{W}_{1,2} \{ \hat{\sigma}_{1,1}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1) \otimes \hat{\sigma}_{0,1}(\mathbf{B}_2) + \hat{\sigma}_{1,2}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2) + \hat{\sigma}_{1,0}(\mathbf{A}_1) \otimes \hat{\sigma}_{0,2}(\mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2) \}$$

$$+ \text{Tr}_{(2)} \int d\mathbf{A}_2 \hat{W}_{2,1} \{ \hat{\sigma}_{1,1}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1) \otimes \hat{\sigma}_{1,0}(\mathbf{A}_2) + \hat{\sigma}_{2,1}(\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \mathbf{B}_1) + \hat{\sigma}_{0,1}(\mathbf{B}_1) \otimes \hat{\sigma}_{2,0}(\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2) \}$$

$$\left(\partial_t - \hat{\mathcal{L}}_{1,2} - \hat{\hat{Q}}_{\mathcal{A}_1} - \hat{\hat{Q}}_{\mathcal{B}_1} - \hat{\hat{Q}}_{\mathcal{B}_2} - \hat{W}_{1,1} - \hat{W}_{1,2}\right) \hat{\sigma}_{1,2}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2) \quad (3.2.1d)$$

$$= \hat{W}_{1,1} \hat{\sigma}_{1,1}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_2) \otimes \hat{\sigma}_{0,1}(\mathbf{B}_1) + \hat{W}_{1,2} \hat{\sigma}_{1,1}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1) \otimes \hat{\sigma}_{0,1}(\mathbf{B}_2)$$

$$\left(\partial_t - \hat{\mathcal{L}}_{2,1} - \hat{\hat{Q}}_{\mathcal{A}_1} - \hat{\hat{Q}}_{\mathcal{A}_2} - \hat{\hat{Q}}_{\mathcal{B}_1} - \hat{W}_{1,1} - \hat{W}_{2,1}\right) \hat{\sigma}_{2,1}(\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \mathbf{B}_1) \quad (3.2.1e)$$

$$= \hat{W}_{1,1} \hat{\sigma}_{1,1}(\mathbf{A}_2, \mathbf{B}_1) \otimes \hat{\sigma}_{1,0}(\mathbf{A}_1) + \hat{W}_{2,1} \hat{\sigma}_{1,1}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1) \otimes \hat{\sigma}_{1,0}(\mathbf{A}_2).$$

Здесь  $\text{Tr}_{(i)}$  и  $\text{Tr}^{(i)}$  обозначают след по  $i$ -й “частице”  $\mathcal{A}$  и  $\mathcal{B}$  соответственно. Здесь мы также уменьшили число нижних индексов и МКФ ввиду отсутствия “эффективных” частиц  $\mathcal{C}$ . Таким образом, в уравнении для двухчастичной МКФ мы приводим явный вид трехчастичного члена, в то же время, в системе уравнений мы опустили четырехчастичные члены в уравнениях для  $\hat{\sigma}_{1,2}$  и  $\hat{\sigma}_{2,1}$ , которые являются несущественными в бинарном приближении [17]. Кроме того, отметим, что члены, содержащие  $\hat{\sigma}_{2,0}$  и  $\hat{\sigma}_{0,2}$ , могут быть опущены в (3.2.1c) в бинарном приближении. Это можно доказать тем же способом, что и в [39]. В начальный момент времени все МКФ, кроме, разумеется, одночастичных равны нулю. Пренебрежение трехчастичными корреляциями в

уравнении для  $\hat{\sigma}_{1,1}$  позволяет получить матричные уравнения ИТВ многочастичных реакций, для модификации ИТВ необходима оценка  $\hat{\sigma}_{1,2}$  и  $\hat{\sigma}_{2,1}$ , для чего мы распространим метод, недавно предложенный в работе [17] и реализованный для простейших необратимых реакций, на многостадийные процессы. Мы вычислим только первый член из двух ( $\hat{W}_{1,2}\hat{\sigma}_{1,2}$  и  $\hat{W}_{2,1}\hat{\sigma}_{2,1}$ ), корректирующих уравнение на двухчастичную МКФ, поскольку для второй результат может быть получен перестановкой индексов. Для этого введем трехчастичную функцию Грина  $\hat{G}_{1,2}$  (одной “частицы”  $\mathcal{A}$  и двух “частиц”  $\mathcal{B}$ ), которая удовлетворяет уравнению:

$$\begin{aligned} & \left( \partial_t - \hat{\mathcal{L}}_{1,2} - \hat{Q}_{\mathcal{A}_1} - \hat{Q}_{\mathcal{B}_1} - \hat{Q}_{\mathcal{B}_2} - \hat{W}_{1,1} - \hat{W}_{1,2} \right) \hat{G}_{1,2}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2, t | \mathbf{A}'_1, \mathbf{B}'_1, \mathbf{B}'_2, t') \\ & = \delta(t - t') \delta(\mathbf{A}_1 - \mathbf{A}'_1) \delta(\mathbf{B}_1 - \mathbf{B}'_1) \delta(\mathbf{B}_2 - \mathbf{B}'_2) \hat{E}; \end{aligned} \quad (3.2.2)$$

Трехчастичный член  $\hat{W}_{1,2}\hat{\sigma}_{1,2}$  выражается из (3.2.1d) через эту функцию следующим образом:

$$\begin{aligned} \hat{W}_{1,2}\hat{\sigma}_{1,2} &= \hat{W}_{1,2} \int \int \int \int d\mathbf{A}'_1 d\mathbf{B}'_1 d\mathbf{B}'_2 dt' \hat{G}_{1,2}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2, t | \mathbf{A}'_1, \mathbf{B}'_1, \mathbf{B}'_2, t') \\ & \times \{ \hat{W}_{1,2}(\mathbf{A}'_1 - \mathbf{B}'_2)\hat{\sigma}_{1,1}(\mathbf{A}'_1, \mathbf{B}'_1, t') \otimes \hat{\sigma}_{0,1}(\mathbf{B}'_2, t') + \hat{W}_{1,1}(\mathbf{A}'_1 - \mathbf{B}'_1)\hat{\sigma}_{1,1}(\mathbf{A}'_1, \mathbf{B}'_2, t') \otimes \hat{\sigma}_{0,1}(\mathbf{B}'_1, t') \} \end{aligned} \quad (3.2.3)$$

Также для дальнейших преобразований нам понадобится свободная функция Грина  $\hat{G}_{1,2}^0$ , подчиняющаяся уравнению:

$$\begin{aligned} & \left( \partial_t - \hat{\mathcal{L}}_{1,2} - \hat{Q}_{\mathcal{A}_1} - \hat{Q}_{\mathcal{B}_1} - \hat{Q}_{\mathcal{B}_2} \right) \hat{G}_{1,2}^0(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2, t | \mathbf{A}'_1, \mathbf{B}'_1, \mathbf{B}'_2, t') \\ & = \delta(t - t') \delta(\mathbf{A}_1 - \mathbf{A}'_1) \delta(\mathbf{B}_1 - \mathbf{B}'_1) \delta(\mathbf{B}_2 - \mathbf{B}'_2) \hat{E}. \end{aligned} \quad (3.2.4)$$

Эта трехчастичная функция Грина распадается в произведение трех одночастичных:

$$\begin{aligned} & \hat{G}_{1,2}^0(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2, t | \mathbf{A}'_1, \mathbf{B}'_1, \mathbf{B}'_2, t') \\ & = \hat{G}_{1,0}^0(\mathbf{A}_1, t | \mathbf{A}'_1, t') \otimes \hat{G}_{0,1}^0(\mathbf{B}_1, t | \mathbf{B}'_1, t') \otimes \hat{G}_{0,1}^0(\mathbf{B}_2, t | \mathbf{B}'_2, t'). \end{aligned} \quad (3.2.5)$$

Для функции Грина  $\hat{G}_{1,2}$  можно записать уравнение

$$\begin{aligned} & \hat{G}_{1,2}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2, t | \mathbf{A}'_1, \mathbf{B}'_1, \mathbf{B}'_2, t') = \hat{G}_{1,2}^0(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2, t | \mathbf{A}'_1, \mathbf{B}'_1, \mathbf{B}'_2, t') \\ & + \int \int \int \int d\mathbf{A}''_1 d\mathbf{B}''_1 d\mathbf{B}''_2 dt'' \hat{G}_{1,2}^0(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2, t | \mathbf{A}''_1, \mathbf{B}''_1, \mathbf{B}''_2, t'') \\ & \times \left( \hat{W}_{1,1}(\mathbf{A}''_1 - \mathbf{B}''_1) + \hat{W}_{1,2}(\mathbf{A}''_1 - \mathbf{B}''_2) \right) \hat{G}_{1,2}(\mathbf{A}''_1, \mathbf{B}''_1, \mathbf{B}''_2, t'' | \mathbf{A}'_1, \mathbf{B}'_1, \mathbf{B}'_2, t'), \end{aligned} \quad (3.2.6)$$

итерационное решение которого приводит к следующему бесконечному ряду:

$$\begin{aligned} \hat{\hat{G}}_{1,2}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1, \mathbf{A}_2, t | \mathbf{A}'_1, \mathbf{B}'_1, \mathbf{B}'_2, t') &= \hat{\hat{G}}_{1,2}^0(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2, t | \mathbf{A}'_1, \mathbf{B}'_1, \mathbf{B}'_2, t') \\ &+ \int \int \int \int d\mathbf{A}''_1 d\mathbf{B}''_1 d\mathbf{B}''_2 dt'' \hat{\hat{G}}_{1,2}^0(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2, t | \mathbf{A}''_1, \mathbf{B}''_1, \mathbf{B}''_2, t'') \\ &\times \left( \hat{\hat{W}}_{1,1}(\mathbf{A}''_1 - \mathbf{B}''_1) + \hat{\hat{W}}_{1,2}(\mathbf{A}''_1 - \mathbf{B}''_2) \right) \hat{\hat{G}}_{1,2}^0(\mathbf{A}''_1, \mathbf{B}''_1, \mathbf{B}''_2, t'' | \mathbf{A}'_1, \mathbf{B}'_1, \mathbf{B}'_2, t') + \dots \end{aligned} \quad (3.2.7)$$

Такое выражение для функции Грина является достаточно сложным, кроме того, оно содержит небинарные члены. Чтобы исключить их из (3.2.7), мы воспользуемся процедурой выделения бинарных каналов [17], известной из квантовой теории трех тел. Этот метод мы представим в несколько более простом виде, чем ранее [17]. Мы считаем, что во временную эволюцию МКФ  $\hat{\sigma}_{1,2}$  дают аддитивный вклад два процесса (канала): когда  $\mathcal{A}_1$  коррелирована с первым партнером ( $\mathcal{B}_1$ ), но реагирует всегда со вторым ( $\mathcal{B}_2$ ), и наоборот. Конечно, такое рассмотрение является приближенным и полностью пренебрегает, например, интерференцией каналов (существенно трехчастичные встречи) и корреляционными эффектами более высокого порядка. Однако, эти эффекты лежат за рамками бинарного приближения [17].

Математически это можно зареписать следующим образом. Первый бинарный канал будет обозначаться как кет-символ  $|1\rangle$ , а второй – как  $|2\rangle$ . Введем новые реакционные операторы, снабженные операторами проектирования на данный канал:

$$\hat{\hat{W}}_{1,2} = \hat{\hat{W}}_{1,2}|2\rangle\langle 2|, \quad \hat{\hat{W}}_{1,1} = \hat{\hat{W}}_{1,1}|1\rangle\langle 1|. \quad (3.2.8)$$

Последняя формула означает, что мы понимаем операторы  $\hat{\hat{W}}_{1,j}$  не только как матрицы с зависящими от расстояния элементами, но и как операторы в векторном пространстве, образованном  $|1\rangle$  и  $|2\rangle$ . Мы полагаем, что этот базис является полным:  $|1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2| = \hat{E}$  и ортонормированным:  $\langle 1|1\rangle = \langle 2|2\rangle = 1$ ,  $\langle 1|2\rangle = \langle 2|1\rangle = 0$ . В рамках таких предположений мы полностью исключаем интерференцию каналов, подставляя  $\hat{\hat{W}}_{1,j}$  вместо  $\hat{\hat{W}}_{1,j}$ .

Подставляя (3.2.8) в уравнение (3.2.7), мы получаем для  $\hat{\hat{W}}_{1,2}\hat{\hat{G}}_{1,2}$  следующее приближенное выражение:

$$\begin{aligned} \hat{\hat{W}}_{1,2}(\mathbf{A}_1 - \mathbf{B}_2)\hat{\hat{G}}_{1,2}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2, t | \mathbf{A}'_1, \mathbf{B}'_1, \mathbf{B}'_2, t') &= \hat{\hat{W}}_{1,2}(\mathbf{A}_1 - \mathbf{B}_2) \left\{ \hat{\hat{G}}_{1,2}^0(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2, t | \mathbf{A}'_1, \mathbf{B}'_1, \mathbf{B}'_2, t') \right. \\ &+ \int \int \int \int d\mathbf{A}''_1 d\mathbf{B}''_1 d\mathbf{B}''_2 dt'' \hat{\hat{G}}_{1,2}^0(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2, t | \mathbf{A}''_1, \mathbf{B}''_1, \mathbf{B}''_2, t'') \\ &\times \left. \hat{\hat{W}}_{1,2}(\mathbf{A}''_1 - \mathbf{B}''_2)\hat{\hat{G}}_{1,2}^0(\mathbf{A}''_1, \mathbf{B}''_1, \mathbf{B}''_2, t'' | \mathbf{A}'_1, \mathbf{B}'_1, \mathbf{B}'_2, t') + \dots \right\} |2\rangle\langle 2|. \end{aligned} \quad (3.2.9)$$

Здесь учтено условие ортогональности и тот факт, что проекционные операторы коммутируют с функцией Грина  $\hat{\hat{G}}_{1,2}^0$ . В результате  $\hat{\hat{W}}_{1,1}$ , присутствовавшее в уравнении (3.2.7), исключается из (3.2.9). По тем же причинам  $\hat{\hat{W}}_{1,2}\hat{\sigma}_{1,2}$  из (3.2.3) в таком приближении равно

$$\begin{aligned} & \hat{\hat{\mathcal{W}}}_{1,2}(\mathbf{A}_1 - \mathbf{B}_2)\hat{\sigma}_{1,2}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2, t) \\ &= \hat{\hat{W}}_{1,2}(\mathbf{A}_1 - \mathbf{B}_2) \int \int \int \int d\mathbf{A}'_1 d\mathbf{B}'_1 d\mathbf{B}'_2 dt' \left\{ \hat{\hat{G}}_{1,2}^0(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2, t | \mathbf{A}'_1, \mathbf{B}'_1, \mathbf{B}'_2, t') \right. \\ &+ \int \int \int \int d\mathbf{A}''_1 d\mathbf{B}''_1 d\mathbf{B}''_2 dt'' \hat{\hat{G}}_{1,2}^0(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2, t'' | \mathbf{A}''_1, \mathbf{B}''_1, \mathbf{B}''_2, t'') \\ &\left. \hat{\hat{W}}_{1,2}(\mathbf{A}''_1 - \mathbf{B}''_2)\hat{\hat{G}}_{1,2}^0(\mathbf{A}''_1, \mathbf{B}''_1, \mathbf{B}''_2, t'' | \mathbf{A}'_1, \mathbf{B}'_1, \mathbf{B}'_2, t') + \dots \right\} \\ &\times \hat{\hat{W}}_{1,2}(\mathbf{A}'_1 - \mathbf{B}'_2)\hat{\sigma}_{1,1}(\mathbf{A}'_1, \mathbf{B}'_1, t') \otimes \hat{\sigma}_{0,1}(\mathbf{B}'_2, t'). \end{aligned} \quad (3.2.10)$$

Используя (3.2.5) и связь между  $\hat{\hat{G}}_{1,2}^0$  и  $\hat{\hat{G}}_{1,2}$ , мы получаем:

$$\begin{aligned} & \hat{\hat{\mathcal{W}}}_{1,2}(\mathbf{A}_1 - \mathbf{B}_2)\hat{\sigma}_{1,2}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2, t) = \hat{\hat{W}}_{1,2}(\mathbf{A}_1 - \mathbf{B}_2) \int \int \int \int d\mathbf{A}'_1 d\mathbf{B}'_1 d\mathbf{B}'_2 dt' \quad (3.2.11) \\ & \hat{\hat{G}}_{0,1}^0(\mathbf{B}_1, t | \mathbf{B}'_1, t') \otimes \hat{\hat{G}}_{1,1}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_2, t | \mathbf{A}'_1, \mathbf{B}'_2, t') \hat{\hat{W}}_{1,2}(\mathbf{A}'_1 - \mathbf{B}'_2)\hat{\sigma}_{1,1}(\mathbf{A}'_1, \mathbf{B}'_1, t') \otimes \hat{\sigma}_{0,1}(\mathbf{B}'_2, t') \end{aligned}$$

Здесь введена парная функция Грина  $\hat{\hat{G}}_{1,1}$ , которая подчиняется уравнению

$$\begin{aligned} & \left( \partial_t - \hat{\hat{\mathcal{L}}}_{1,1} - \hat{\hat{Q}}_{\mathcal{A}_1} - \hat{\hat{Q}}_{\mathcal{B}_2} - \hat{\hat{W}}_{1,2} \right) \hat{\hat{G}}_{1,1}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_2, t | \mathbf{A}_1^0, \mathbf{B}_2^0, t_0) \quad (3.2.12) \\ &= \delta(t - t_0)\delta(\mathbf{A}_1 - \mathbf{A}_1^0)\delta(\mathbf{B}_2 - \mathbf{B}_2^0)\hat{\hat{E}}. \end{aligned}$$

Те же упрощения, сделанные и для второго трехчастичного члена уравнения (3.2.1c), позволяют записать:

$$\begin{aligned} & \text{Tr}^{(2)} \int d\mathbf{B}_2 \hat{\hat{\mathcal{W}}}_{1,2} \{ \hat{\sigma}_{1,1}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1) \otimes \hat{\sigma}_{0,1}(\mathbf{B}_2) + \hat{\sigma}_{1,2}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2) \} \quad (3.2.13) \\ & + \text{Tr}_{(2)} \int d\mathbf{A}_2 \hat{\hat{\mathcal{W}}}_{2,1} \{ \hat{\sigma}_{1,1}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1) \otimes \hat{\sigma}_{1,0}(\mathbf{A}_2) + \hat{\sigma}_{2,1}(\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \mathbf{B}_1) \} = -\hat{\hat{\mathcal{R}}} \hat{\sigma}_{1,1}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1). \end{aligned}$$

Здесь введен новый оператор  $\hat{\hat{\mathcal{R}}}$  (модифицирующий оператор), действующий на двухчастичную МКФ.

Первый трехчастичный член из (3.2.13) имеет вид:

$$\begin{aligned} & \text{Tr}^{(2)} \int d\mathbf{B}_2 \hat{\hat{W}}_{1,2} \{ \hat{\sigma}_{1,1}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1, t) \otimes \hat{\sigma}_{0,1}(\mathbf{B}_2, t) + \hat{\sigma}_{1,2}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2) \} \quad (3.2.14) \\ & \approx \text{Tr}^{(2)} \int \int dt' d\mathbf{B}'_1 \hat{\hat{G}}_{0,1}^0(\mathbf{B}_1, t | \mathbf{B}'_1, t') \otimes \int \int \int d\mathbf{B}_2 d\mathbf{A}'_1 d\mathbf{B}'_2 \\ & \left[ \hat{\hat{W}}_{1,2} \delta(t - t') \delta(\mathbf{A}_1 - \mathbf{A}'_1) \delta(\mathbf{B}_2 - \mathbf{B}'_2) + \hat{\hat{W}}_{1,2} \hat{\hat{G}}_{1,1}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_2, t | \mathbf{A}'_1, \mathbf{B}'_2, t') \hat{\hat{W}}_{1,2}(\mathbf{A}'_1 - \mathbf{B}'_2) \right] \\ & \hat{\sigma}_{1,1}(\mathbf{A}'_1, \mathbf{B}'_1, t') \otimes \hat{\sigma}_{0,1}(\mathbf{B}'_2, t'). \end{aligned}$$

Это выражение не является бинарным, поскольку оно не выражается через относительную подвижность даже в пространственно однородном случае. Таким образом, для вывода бинарных уравнений требуются дополнительные упрощения. Выражение в квадратных скобках в (3.2.14)

$$\hat{\hat{T}} = \hat{W}_{1,2}\delta(t - t')\delta(\mathbf{A}_1 - \mathbf{A}'_1)\delta(\mathbf{B}_2 - \mathbf{B}'_2) + \hat{W}_{1,2}\hat{\hat{G}}_{1,1}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_2, t|\mathbf{A}'_1, \mathbf{B}'_2, t')\hat{\hat{W}}_{1,2}(\mathbf{A}'_1 - \mathbf{B}'_2) \quad (3.2.15)$$

является аналогом подынтегрального первого из ядер ИТВ (1.4.9), но записанным в абсолютных координатах. Для упрощения этой конструкции и вывода бинарных кинетических уравнений ранее для простых реакционных схем использовалось так называемое приближение точечных встреч [17, 36, 38]. Следуя логике этих работ, мы выполним это приближение в координатном пространстве, рассматривая эволюцию реакционной пары на макроскопических расстояниях, когда размером реакционной зоны можно пренебречь. Тогда (3.2.15) принимает вид:

$$-\hat{\hat{R}}_{\mathcal{A}_1\mathcal{B}_2}(t - t')\delta(\mathbf{A}_1 - \mathbf{A}'_1)\delta(\mathbf{B}_2 - \mathbf{B}'_2)\delta(\mathbf{A}_1 - \mathbf{B}_2). \quad (3.2.16)$$

Кроме того, функция Грина  $\hat{\hat{G}}_{0,1}^0$  переписывается как:

$$\hat{\hat{G}}_{0,1}^0(\mathbf{B}_1, t|\mathbf{B}'_1, t') = \exp\left(\hat{\hat{Q}}_{\mathcal{B}_1}(t - t')\right)\theta(t - t')\delta(\mathbf{B}_1 - \mathbf{B}'_1), \quad (3.2.17)$$

где  $\theta(t)$  – функция Хевисайда. Обоснование такого приближения для операторов дано в Приложении В.

Следует упомянуть, что процедура (3.2.16) может содержать переоценку точности. Поэтому в ряде работ для простых реакций [17, 36, 38] приближение точечных встреч использовалось также и на временной шкале. В этом случае  $\hat{\hat{R}}_{\mathcal{A}_1\mathcal{B}_2}(t - t')$  из (3.2.16) следует заменить на  $\hat{\hat{K}}_{\mathcal{A}_1\mathcal{B}_2}^{(0)}\delta(t - t')$ , где  $\hat{\hat{K}}^{(0)}$  – матрица с постоянными коэффициентами. Это позволяет получить более простые бинарные уравнения без переоценки точности. Однако, выполнение такой упрощающей процедуры и вычисление  $\hat{\hat{K}}^{(0)}$  проблематично в случае конечных времен жизни реагентов и, в принципе, является отдельной задачей [170]. Поэтому мы выполняем приближение точечных встреч только в координатном пространстве. К счастью, все переоценки точности, содержащиеся в (3.2.16), имеют следующий порядок малости и такое приближение позволяет восстановить бинарную кинетику [17]. Дальнейшие упрощения возможны

только в конкретных ситуациях и должны исследоваться отдельно. Данный вопрос связан с вопросом о приведении уравнений в ПЭП к регулярной форме.

Таким образом, в рамках приближения точечных встреч в пространственно однородном случае (3.2.14) может быть переписано как:

$$-\text{Tr}_{\mathcal{B}'} \int_0^t \left[ \hat{\hat{R}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}'}(t-t') \otimes \exp\left(\hat{\hat{Q}}_{\mathcal{B}}(t-t')\right) \right] [\hat{\sigma}_{\mathcal{B}'}(t') \otimes \hat{\sigma}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}, t')] dt', \quad (3.2.18)$$

Выражение для другого трехчастичного члена уравнения (3.2.1c) получается из (3.2.18) перестановкой индексов.

Таким образом, в рамках вышеизложенных предположений (3.2.16), (3.2.17) трехчастичный член приводится к виду:

$$\begin{aligned} \hat{\hat{\mathcal{R}}} \hat{\sigma}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}, t) &= \text{Tr}_{\mathcal{B}'} \int_0^t \left[ \hat{\hat{R}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}'}(t-t') \otimes \exp\left(\hat{\hat{Q}}_{\mathcal{B}}(t-t')\right) \right] [\hat{\sigma}_{\mathcal{B}'}(t') \otimes \hat{\sigma}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}, t')] dt' \\ &+ \text{Tr}_{\mathcal{A}'} \int_0^t \left[ \hat{\hat{R}}_{\mathcal{A}'\mathcal{B}}(t-t') \otimes \exp\left(\hat{\hat{Q}}_{\mathcal{A}}(t-t')\right) \right] [\hat{\sigma}_{\mathcal{A}'}(t') \otimes \hat{\sigma}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}, t')] dt'. \end{aligned} \quad (3.2.19)$$

При бесконечном разбавлении ( $\hat{\sigma}_{\mathcal{A}'} \propto [\mathcal{A}] \rightarrow 0$ ,  $\hat{\sigma}_{\mathcal{B}'} \propto [\mathcal{B}] \rightarrow 0$ ) этот член исчезает, и воспроизводятся уравнения теории встреч. Физический смысл такой модификации теории встреч достаточно прост. Бимолекулярные химические реакции влияют на эволюцию  $\mathcal{A}$  и  $\mathcal{B}$  в паре посредством усредненного “фонового” воздействия, дополняя моно- и бимолекулярные процессы в паре. Скорость реакций (очевидно, бимолекулярных) с “фоном” задается произведениями ядра теории встреч на концентрации  $\hat{\hat{R}}_{\mathcal{AB}} \hat{\sigma}_{\mathcal{A}/\mathcal{B}}$  в выражении для  $\hat{\hat{\mathcal{R}}}$ . Таким образом, сделанные предположения сводят задачу к описанию эволюции некоторой эффективной пары.

Перепишем уравнения для МКФ в более простых обозначениях аналогично уравнению (1.3.24):

$$\partial_t \hat{\sigma}_{\mathcal{A}}(t) = \hat{\hat{Q}}_{\mathcal{A}} \hat{\sigma}_{\mathcal{A}}(t) + \text{Tr}_{\mathcal{B}} \int d\mathbf{r} \hat{\hat{W}}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}) \{ \hat{\sigma}_{\mathcal{A}}(t) \otimes \hat{\sigma}_{\mathcal{B}}(t) + \hat{\sigma}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}, t) \} \quad (3.2.20a)$$

$$\left( \partial_t - \hat{\mathcal{L}}_r - \hat{\hat{W}}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}) \right) \hat{\sigma}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}, t) = \left( \hat{\hat{Q}}_{\mathcal{AB}} - \hat{\hat{\mathcal{R}}} \right) \hat{\sigma}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}, t) + \hat{\hat{W}}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}) \hat{\sigma}_{\mathcal{A}}(t) \otimes \hat{\sigma}_{\mathcal{B}}(t) \quad (3.2.20b)$$

$$\partial_t \hat{\sigma}_{\mathcal{B}}(t) = \hat{\hat{Q}}_{\mathcal{B}} \hat{\sigma}_{\mathcal{B}}(t) + \text{Tr}_{\mathcal{A}} \int d\mathbf{r} \hat{\hat{W}}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}) \{ \hat{\sigma}_{\mathcal{A}}(t) \otimes \hat{\sigma}_{\mathcal{B}}(t) + \hat{\sigma}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}, t) \}. \quad (3.2.20c)$$

Как и при выводе теории встреч мы получаем систему трех уравнений, но с интегральным членом, содержащим  $\hat{\hat{\mathcal{R}}}$ , во втором уравнении, учитывающим трехчастич-

ные вклады. Такая система уравнений эквивалентна двум уравнениям МТВ:

$$\begin{aligned}\frac{d\hat{\sigma}_{\mathcal{A}}(t)}{dt} &= \hat{Q}_{\mathcal{A}}\hat{\sigma}_{\mathcal{A}}(t) - \text{Tr}_{\mathcal{B}} \int_0^t \hat{\Sigma}_{\mathcal{AB}}^m(t|\tau)\hat{\sigma}_{\mathcal{B}}(\tau) \otimes \hat{\sigma}_{\mathcal{A}}(\tau)d\tau, \\ \frac{d\hat{\sigma}_{\mathcal{B}}(t)}{dt} &= \hat{Q}_{\mathcal{B}}\hat{\sigma}_{\mathcal{B}}(t) - \text{Tr}_{\mathcal{A}} \int_0^t \hat{\Sigma}_{\mathcal{AB}}^m(t|\tau)\hat{\sigma}_{\mathcal{A}}(\tau) \otimes \hat{\sigma}_{\mathcal{B}}(\tau)d\tau,\end{aligned}\quad (3.2.21)$$

которые похожи на уравнения теории встреч (1.4.8), но ядро  $\hat{\Sigma}_{\mathcal{AB}}^m$  имеет вид:

$$\hat{\Sigma}_{\mathcal{AB}}^m(t|\tau) = - \int d\mathbf{r} \hat{W}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}) \left[ \delta(t-\tau) + \int d\mathbf{r}_0 \hat{G}_{\mathcal{AB}}^{eff}(\mathbf{r}, t|\mathbf{r}_0, \tau) \hat{W}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}_0) \right] / \quad (3.2.22)$$

Оно выражается через вспомогательную функцию Грина  $\hat{G}_{\mathcal{AB}}^{eff}$ . Последняя удовлетворяет матричному уравнению:

$$\left( \partial_t - \hat{\mathcal{L}}_r + \hat{\mathcal{R}} - \hat{Q}_{\mathcal{AB}} - \hat{W}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}) \right) \hat{G}_{\mathcal{AB}}^{eff}(\mathbf{r}, t|\mathbf{r}_0, t_0) = \delta(t-t_0) \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) \hat{E}. \quad (3.2.23)$$

Следует отметить, что  $\hat{G}_{\mathcal{AB}}^{eff}$  не обязательно зависит от  $t-t_0$  в отличие от  $\hat{G}_{\mathcal{AB}}$ , которая удовлетворяет этому свойству, называемому свойством сдвиговой симметрии по времени [39].

С точки зрения численного решения МТВ удобнее работать с дифференциальными уравнениями, даже если число уравнений при этом возрастет. Такая система приведена ниже для пространственнооднородного случая:

$$\begin{aligned}\left( \partial_t - \hat{Q}_{\mathcal{A}} \right) \hat{\sigma}_{\mathcal{A}}(t) &= \text{Tr}_{\mathcal{B}} \int d\mathbf{r} \hat{W}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}) \{ \hat{\sigma}_{\mathcal{A}}(t) \otimes \hat{\sigma}_{\mathcal{B}}(t) + \hat{\sigma}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}, t) \} \\ \left( \partial_t - \hat{Q}_{\mathcal{B}} \right) \hat{\sigma}_{\mathcal{B}}(t) &= \text{Tr}_{\mathcal{A}} \int d\mathbf{r} \hat{W}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}) \{ \hat{\sigma}_{\mathcal{A}}(t) \otimes \hat{\sigma}_{\mathcal{B}}(t) + \hat{\sigma}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}, t) \} \\ \left( \partial_t - \hat{\mathcal{L}}_r - \hat{Q}_{\mathcal{AB}} - \hat{W}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}) \right) \hat{\sigma}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}, t) &= \hat{W}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}) \{ \hat{\sigma}_{\mathcal{A}}(t) \otimes \hat{\sigma}_{\mathcal{B}}(t) \} \\ &+ \text{Tr}_{\mathcal{B}'} \int d\mathbf{r}' \hat{W}_{\mathcal{AB}'}(\mathbf{r}') \{ \hat{\sigma}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}, t) \otimes \hat{\sigma}_{\mathcal{B}'}(t) + \hat{\sigma}_{\mathcal{AB}B'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) \} \\ &+ \text{Tr}_{\mathcal{A}'} \int d\mathbf{r}' \hat{W}_{\mathcal{A}'\mathcal{B}}(\mathbf{r}') \{ \hat{\sigma}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}, t) \otimes \hat{\sigma}_{\mathcal{A}'}(t) + \hat{\sigma}_{\mathcal{AA}'\mathcal{B}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) \} \\ \left( \partial_t - \hat{\mathcal{L}}_{r'} - \hat{Q}_{\mathcal{AB}'} - \hat{Q}_{\mathcal{B}} - \hat{W}_{\mathcal{AB}'}(\mathbf{r}') \right) \hat{\sigma}_{\mathcal{AB}B'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) &= \hat{W}_{\mathcal{AB}'}(\mathbf{r}') \hat{\sigma}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}, t) \otimes \hat{\sigma}_{\mathcal{B}'}(t) \\ \left( \partial_t - \hat{\mathcal{L}}_{r'} - \hat{Q}_{\mathcal{A}'\mathcal{B}} - \hat{Q}_{\mathcal{A}} - \hat{W}_{\mathcal{A}'\mathcal{B}}(\mathbf{r}') \right) \hat{\sigma}_{\mathcal{AA}'\mathcal{B}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) &= \hat{W}_{\mathcal{A}'\mathcal{B}}(\mathbf{r}') \hat{\sigma}_{\mathcal{AB}}(\mathbf{r}, t) \otimes \hat{\sigma}_{\mathcal{A}'}(t)\end{aligned}\quad (3.2.24)$$

Здесь мы ввели обозначения:  $\hat{\sigma}_{\mathcal{AB}B'} = \hat{\sigma}_{1,2}$ ,  $\hat{\sigma}_{\mathcal{AA}'\mathcal{B}} = \hat{\sigma}_{2,1}$ .

В следующем разделе полученные общие уравнения МТВ будут применены для описания кинетики реакции обратимого переноса энергии с участием короткоживущих молекул.

### 3.3 Реакция обратимого переноса энергии с участием метастабильных частиц

Схема исследуемой реакции, теоретическое описание которой представляет значительный интерес, состоит из стадии обратимого бимолекулярного переноса энергии с возбужденной частицы  $A^*$  при встрече с частицей  $B$  в основном состоянии



Кроме того, возбужденные частицы релаксируют в основное состояние



со скоростями  $k_A$  и  $k_B$ , соответственно. Для упрощения решения задачи предположим, что концентрации молекул  $A$  и  $B$  гораздо больше, чем концентрации  $A^*$  и  $B^*$ . Движение частиц будет считаться диффузионным, коэффициент диффузии молекул будет считаться не зависящим от их состояния. Здесь мы ограничимся пространственно однородным случаем и контактными реакциями переноса.

Для сравнения результатов МТВ и теории МЧЯ мы распишем уравнения для частичных функций распределения (ЧФР) и корреляционных форм (КФ). Несмотря на то, что развитые в данной работе многочастичные методы позволяют записать уравнения для них в существенно более компактной матричной форме, мы в явном виде распишем все интересующие нас уравнения для отдельных ЧФР и КФ. Это сделает сравнение двух теорий гораздо более прозрачным.

#### 3.3.1 Частичные функции распределения и уравнения ИТВ

Как уже упоминалось выше, для получения уравнений теории МЧЯ требуется записать набор связанных уравнений (иерархии) для ЧФР. Это является необходимым шагом и для получения иерархии для КФ, из которой могут быть выведены уравнения ИТВ и МТВ.

Сначала запишем уравнения для одночастичных ЧФР – концентраций реагентов  $N_A = [A^*]$  и  $N_B = [B^*]$ :

$$\begin{aligned} (\partial_t + k_A)N_A(t) &= - \int d^3r W_f(r) \varphi_{A^*B}(r, t) + \int d^3r W_r(r) \varphi_{B^*A}(r, t), \\ (\partial_t + k_B)N_B(t) &= \int d^3r W_f(r) \varphi_{A^*B}(r, t) - \int d^3r W_r(r) \varphi_{B^*A}(r, t), \end{aligned} \quad (3.3.3)$$

где  $W_f(r)$  и  $W_r(r)$  – зависящие от расстояния скорости протекания соответственно прямой и обратной реакций переноса энергии, а  $\varphi_{A^*B}(r, t)$  и  $\varphi_{B^*A}(r, t)$  – двухчастичные ЧФР, описывающие распределение пар реагентов  $[A^* \dots B]$  и  $[B^* \dots A]$  при расстоянии между частицами в парах, равном  $r$ . В пространственно однородном случае данная величина зависит только от относительного расстояния между реагентами. Начальные условия для уравнений (3.3.3) следующие:  $N_A(t = 0) = N_A^0$ ,  $N_B(t = 0) = N_B^0$ . Таким образом, для получения кинетических уравнений на концентрации  $N_A$  и  $N_B$  требуется получить выражения для двухчастичных ЧФР, которые подчиняются уравнениям [40]:

$$\begin{aligned} (\partial_t - \hat{\mathcal{L}}_r + k_A)\varphi_{A^*B}(r, t) &= -W_f(r)\varphi_{A^*B}(r, t) + W_r(r)\varphi_{B^*A}(r, t) \\ &\quad - \int d^3r' W_f(r')\varphi_{A^*BB}(r, r', t) + \int d^3r' W_r(r')\varphi_{ABB^*}(r, r', t); \\ (\partial_t - \hat{\mathcal{L}}_r + k_B)\varphi_{B^*A}(r, t) &= W_f(r)\varphi_{A^*B}(r, t) - W_r(r)\varphi_{B^*A}(r, t) \\ &\quad - \int d^3r' W_r(r')\varphi_{B^*AA}(r, r', t) + \int d^3r' W_f(r')\varphi_{BAA^*}(r, r', t). \end{aligned} \quad (3.3.4)$$

Несмотря на то, что в работе [40] эти уравнения были записаны только для случая контактных реакций, их обобщение к виду (3.3.4) с зависящими от расстояния скоростями реакции  $W_f(r)$  и  $W_r(r)$  тривиально. Как обычно, мы будем считать начальные распределения в парах  $[A^* \dots B]$  и  $[B^* \dots A]$  некоррелированными, т.е.  $\varphi_{A^*B}(t = 0) = N_A^0 c_B$ ,  $\varphi_{B^*A}(t = 0) = N_B^0 c_A$ , где  $c_A = [A] = \text{const}$ ,  $c_B = [B] = \text{const}$ , поскольку реагенты  $A$  и  $B$  находятся в большом избытке. Здесь введены трехчастичные ЧФР  $\varphi_{A^*BB}$ ,  $\varphi_{ABB^*}$ ,  $\varphi_{B^*AA}$ ,  $\varphi_{BAA^*}$ . ЧФР  $\varphi_{A^*BB}$  описывает распределение молекулы  $A^*$  и двух молекул  $B$  ( $B_1$  и  $B_2$ ) с относительными расстояниями частиц, равными  $r = r_{A^*} - r_{B_1}$  и  $r' = r_{A^*} - r_{B_2}$ . Аналогично,  $\varphi_{ABB^*}$  задает распределение тройки частиц  $A, B, B^*$  с относительными расстояниями между реагентами  $r = r_A - r_B$  и  $r' = r_A - r_{B^*}$ . Поскольку  $A$  и  $B$  имеются в большом избытке по сравнению с  $A^*$  и  $B^*$ , мы полностью пренебрежем ЧФР, которые описывают распределение двух возбужденных молекул и одной молекулы в основном состоянии ( $\varphi_{A^*A^*B}$ ,  $\varphi_{A^*BB^*}$  и тд.). Здесь также введен  $\hat{\mathcal{L}}_r = D\Delta_r$  – оператор относительного движения в парах  $[A^* \dots B]$  и  $[B^* \dots A]$ , где  $D$  – коэффициент относительной диффузии. Поскольку задача решается только в терминах относительной подвижности, это автоматически ограничивает ее рассмотрение бинарным приближением, равно как и в работе [40].

Разные теории дают различные приближенные выражения для трехчастичных

членов. Например, в рамках суперпозиционного приближения [109, 196] ЧФР  $\varphi_{A^*BB}$  оценивается как:

$$\varphi_{A^*BB}(r, r', t) \approx \frac{\varphi_{A^*B}(r, t)\varphi_{A^*B}(r', t)}{N_A}. \quad (3.3.5)$$

Данное приближение хорошо работает для простейшей реакции  $A + B \rightarrow C + B$ , но не в общем случае [17, 84], поэтому для получения кинетических уравнений желательно использовать более точную теорию. Для получения, например, уравнений ИТВ трехчастичные ЧФР в уравнениях (3.3.4) следует считать частично некоррелированными [40]:

$$\begin{aligned} \varphi_{A^*BB}(r, r', t) &\approx \varphi_{A^*B}(r', t)c_B, & \varphi_{ABB^*}(r, r', t) &\approx \varphi_{B^*A}(r', t)c_B, \\ \varphi_{B^*AA}(r, r', t) &\approx \varphi_{B^*A}(r', t)c_A, & \varphi_{BAA^*}(r, r', t) &\approx \varphi_{A^*B}(r', t)c_A. \end{aligned} \quad (3.3.6)$$

В контактном приближении скорости реакций, как обычно, записываются в виде :

$$W_f(r) = k_f \frac{\delta(r - R)}{4\pi R^2}, \quad W_r(r) = k_r \frac{\delta(r - R)}{4\pi R^2}, \quad (3.3.7)$$

где  $R$  – контактный радиус, равный сумме радиусов реагентов,

$$k_f = \int d^3r W_f(r), \quad k_r = \int d^3r W_r(r) - \quad (3.3.8)$$

реакционные константы скорости для прямого и обратного процесса, соответственно.

Далее удобно записывать уравнения не для величин  $N_A$ ,  $N_B$  и ЧФР, а для их Лаплас-образов. Следуя работе [40], перепишем уравнения (3.3.3) в виде:

$$(s + k_A)N_A^L(s) - N_A^0 = \alpha^L(s), \quad (s + k_B)N_B^L(s) - N_B^0 = -\alpha^L(s), \quad (3.3.9)$$

где

$$\alpha^L(s) = -k_f \varphi_{A^*B}^L(R, s) + k_r \varphi_{B^*A}^L(R, s). \quad (3.3.10)$$

В приближении (3.3.6) уравнения для двухчастичных ЧФР принимают вид:

$$(s - \hat{\mathcal{L}}_r + k_A)\varphi_{A^*B}^L(r, s) = N_A^0 c_B \quad (3.3.11)$$

$$- W_f(r)\varphi_{A^*B}^L(r, s) + W_r(r)\varphi_{B^*A}^L(r, s) + c_B \alpha^L(s),$$

$$(s - \hat{\mathcal{L}}_r + k_B)\varphi_{B^*A}^L(r, s) = N_B^0 c_A$$

$$+ W_f(r)\varphi_{A^*B}^L(r, s) - W_r(r)\varphi_{B^*A}^L(r, s) - c_A \alpha^L(s).$$

Для их решения введем две свободные функции Грина  $G_{A^*B}$  и  $G_{B^*A}$ , которые описывают эволюцию в парах  $[A^* \dots B]$  и  $[B^* \dots A]$ , соответственно, при отсутствии бимолекулярных реакций. Они являются решениями уравнений:

$$(s - \hat{\mathcal{L}}_r + k_A)G_{A^*B}^L(r|r_0, s) = \frac{\delta(r - r_0)}{4\pi r r_0}, \quad (3.3.12)$$

$$(s - \hat{\mathcal{L}}_r + k_B)G_{B^*A}^L(r|r_0, s) = \frac{\delta(r - r_0)}{4\pi r r_0}$$

с отражающим граничным условием при  $r = R$ . В терминах функций Грина решение уравнений (3.3.11) имеет вид:

$$\begin{aligned} \varphi_{A^*B}^L(r, s) &= \frac{N_A^0 + \alpha^L(s)}{s + k_A} c_B + \alpha^L(s) G_{A^*B}^L(r|R, s) \\ &= N_A^L(s) c_B + \alpha^L(s) G_{A^*B}^L(r|R, s), \\ \varphi_{B^*A}^L(r, s) &= \frac{N_B^0 - \alpha^L(s)}{s + k_B} c_A - \alpha^L(s) G_{B^*A}^L(r|R, s) \\ &= N_B^L(s) c_A - \alpha^L(s) G_{B^*A}^L(r|R, s). \end{aligned} \quad (3.3.13)$$

Подставляя контактные значения этих ЧФР в выражение для  $\alpha$  (3.3.10), получаем

$$\alpha^L(s) = -k_f c_B N_A^L(s) - k_f \alpha^L(s) g_f^L + k_r c_A N_B^L(s) - k_r \alpha^L(s) g_r^L \quad (3.3.14)$$

и приходим к следующему выражению для  $\alpha^L(s)$ :

$$\alpha^L(s) = \frac{-k_f c_B N_A^L(s) + k_r c_A N_B^L(s)}{1 + k_f g_f^L + k_r g_r^L}. \quad (3.3.15)$$

Здесь введены новые обозначения для контактных значений функций Грина:  $g_f^L(s) = G_{A^*B}^L(R|R, s)$ ,  $g_r^L(s) = G_{B^*A}^L(R|R, s)$ , которые можно получить из (2.1.6):

$$g_f^L(s) = \mathcal{G}(s + k_A)/k_D, \quad g_r^L(s) = \mathcal{G}(s + k_B)/k_D, \quad (3.3.16)$$

где, как обычно,  $k_D = 4\pi RD$  - диффузационная константа скорости  $\tau_D = R^2/D$  – длительность встречи реагентов в растворе. Далее, получаем уравнения ИТВ:

$$\begin{aligned} (\partial_t + k_A)N_A(t) &= -k_f c_B \int_0^t F(t - \tau) N_A(\tau) d\tau + k_r c_A \int_0^t F(t - \tau) N_B(\tau) d\tau, \\ (\partial_t + k_B)N_B(t) &= k_f c_B \int_0^t F(t - \tau) N_A(\tau) d\tau - k_r c_A \int_0^t F(t - \tau) N_B(\tau) d\tau, \end{aligned} \quad (3.3.17)$$

где ядро  $F$  имеет следующий Лаплас-образ:

$$F^L(s) = \frac{1}{1 + k_f g_f^L + k_r g_r^L}. \quad (3.3.18)$$

Для уточнения ИТВ требуется уточнение выражений для ядер. Как теория МЧЯ, так и МТВ, которые претендуют на более точное описание кинетики реакции, дают тот же вид кинетических уравнений, что и (3.3.17), но для обеих теорий ядра зависят от концентраций  $c_A$  и  $c_B$ . Для получения поправок к ИТВ, очевидно, необходимо использовать приближение для трехчастных ЧФР, отличное от простого выражения (3.3.6).

Теория МЧЯ в отличие, например, от суперпозиционного приближения [109, 196], предлагает явным образом записать уравнения для трехчастичных ЧФР  $\varphi_{A^*BB}$  и  $\varphi_{B^*AA}$ . В них возникают члены, зависящие от ЧФР  $\varphi_{A^*BBB}$ ,  $\varphi_{B^*AAA}$ ,  $\varphi_{ABBB^*}$ ,  $\varphi_{BAAA^*}$ , которые далее приближенно выражаются через трехчастные ЧФР и затем – через двухчастичные ЧФР и так называемые многочастичные ядра  $\xi_f$  и  $\xi_r$ . Для необратимой реакции теория МЧЯ является весьма точной и дает результаты Смолуховского [79], полученные для ситуации неподвижного донора, окруженного независимо дифундирующими акцепторами. Однако для обратимой реакции необходимо оценить также трехчастные ЧФР  $\varphi_{ABB^*}$  и  $\varphi_{BAA^*}$ . В работе [40] это делается следующим образом:

$$\varphi_{ABB^*}(r, r', t) \approx \varphi_{B^*A}(r', t)c_B, \quad \varphi_{BAA^*}(r, r', t) \approx \varphi_{A^*B}(r', t)c_A, \quad (3.3.19)$$

т.е. это полностью аналогично частичному пренебрежению корреляциями в уравнении (3.3.6). Для проверки точности такого приближения удобнее оперировать КФ, а не ЧФР, уравнения для интересующих нас КФ приведены в следующем разделе.

### 3.3.2 Корреляционные формы

Известно, что в терминах КФ зачастую проще формулировать методы замыкания иерархий [17]: например, в данной работе кинетические уравнения выводились после переформулировки задачи в терминах (матричных) КФ. В исследуемом случае КФ следует вводить следующим образом. КФ первого порядка совпадают с соответствующими ЧФР:

$$\pi_{A^*} \equiv \varphi_{A^*} = N_A(t), \quad \pi_{B^*} \equiv \varphi_{B^*} = N_B(t), \quad (3.3.20)$$

$$\pi_A \equiv \varphi_A = c_A, \quad \pi_B \equiv \varphi_B = c_B.$$

Соотношения между двухчастичными КФ и ЧФР имеет вид :

$$\begin{aligned}\varphi_{A^*B}(r, t) &= \pi_{A^*B}(r, t) + \pi_{A^*}\pi_B = \pi_{A^*B}(r, t) + N_A(t)c_B, \\ \varphi_{B^*A}(r, t) &= \pi_{B^*A}(r, t) + \pi_{B^*}\pi_A = \pi_{B^*A}(r, t) + N_B(t)c_A.\end{aligned}\quad (3.3.21)$$

Таким образом,  $\pi_{A^*B}$  и  $\pi_{B^*A}$  описывают пространственные корреляции между  $A^*$  и  $B$  и между  $B^*$  и  $A$ , соответственно. КФ более высокого порядка вводятся аналогично. Например, трехчастичная ЧФР  $\varphi_{A^*BB}$  является следующей комбинацией КФ:

$$\begin{aligned}\varphi_{A^*BB}(r_{A^*}, r_{B_1}, r_{B_2}, t) &= \pi_{A^*BB}(r_{A^*}, r_{B_1}, r_{B_2}, t) \\ &+ \pi_{A^*B}(r_{A^*}, r_{B_1}, t)\pi_B(r_{B_2}, t) + \pi_{A^*B}(r_{A^*}, r_{B_2}, t)\pi_B(r_{B_1}, t) \\ &+ \pi_{BB}(r_{B_1}, r_{B_2}, t)\pi_{A^*}(r_{A^*}, t) + \pi_{A^*}(r_{A^*}, t)\pi_B(r_{B_1}, t)\pi_B(r_{B_2}, t).\end{aligned}\quad (3.3.22)$$

Если оперировать только относительными расстояниями  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{r}'$ , а не абсолютными координатами реагентов, выражение (3.3.22) можно переписать как

$$\begin{aligned}\varphi_{A^*BB}(r, r', t) &= \pi_{A^*BB}(r, r', t) + \pi_{A^*B}(r, t)c_B + \pi_{A^*B}(r', t)c_B \\ &+ \pi_{BB}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, t)N_A(t) + N_A(t)c_B^2.\end{aligned}\quad (3.3.23)$$

Аналогично запишем остальные трехчастичные ЧФР в виде комбинаций КФ:

$$\begin{aligned}\varphi_{B^*AA}(r, r', t) &= \pi_{B^*AA}(r, r', t) + \pi_{B^*A}(r, t)c_A + \pi_{B^*A}(r', t)c_A \\ &+ \pi_{AA}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, t)N_B(t) + N_B(t)c_A^2, \\ \varphi_{ABB^*}(r, r', t) &= \pi_{ABB^*}(r, r', t) + \pi_{AB}(r, t)N_B(t) + \pi_{AB^*}(r', t)c_B \\ &+ \pi_{BB^*}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, t)c_A + N_B(t)c_Ac_B, \\ \varphi_{BAA^*}(r, r', t) &= \pi_{BAA^*}(r, r', t) + \pi_{BA}(r, t)N_A(t) + \pi_{BA^*}(r', t)c_A \\ &+ \pi_{AA^*}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, t)c_B + N_A(t)c_Ac_B.\end{aligned}\quad (3.3.24)$$

Как уже отмечалось выше, основанием для введения КФ является свойство потери корреляции [17, 98]. В исследуемом случае данное свойство означает, что ряд ЧФР факторизуется и соответствующие КФ при этом обращаются в нуль. Например, при  $r' \rightarrow \infty$

$$\begin{aligned}\varphi_{B^*AA}(r, r', t) &\rightarrow \varphi_{B^*A}(r, t)\varphi_A = \varphi_{B^*A}(r, t)c_A, \\ \pi_{B^*AA}(r, r', t), \pi_{B^*A}(r', t), \pi_{AA}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, t) &\rightarrow 0.\end{aligned}\quad (3.3.25)$$

Данное свойство гарантирует затухание КФ при больших расстояниях между частицами и позволяет формулировать физически прозрачные методы замыкания иерархий для КФ.

Как обычно, иерархия для КФ выводится из иерархии для ЧФР и связи между обеими величинами. Вследствие (3.3.20) уравнения для КФ первого порядка остаются неизменными, тем не менее, запишем их несколько иначе:

$$\begin{aligned} (\partial_t + k_A)N_A(t) &= - \int d^3r W_f(r) \{ \pi_{A^*B}(r, t) + N_A(t)c_B \} \\ &\quad + \int d^3r W_r(r) \{ \pi_{B^*A}(r, t) + N_B(t)c_A \}, \\ (\partial_t + k_B)N_B(t) &= \int d^3r W_f(r) \{ \pi_{A^*B}(r, t) + N_A(t)c_B \} \\ &\quad - \int d^3r W_r(r) \{ \pi_{B^*A}(r, t) + N_B(t)c_A \}, \end{aligned} \quad (3.3.26)$$

Уравнения для КФ 2-го порядка имеют вид:

$$\begin{aligned} (\partial_t - \hat{\mathcal{L}}_r + k_A)\pi_{A^*B}(r, t) &= -W_f(r) \{ \pi_{A^*B}(r, t) + N_A(t)c_B \} \\ &\quad + W_r(r) \{ \pi_{B^*A}(r, t) + N_B(t)c_A \} - \int d^3r' W_f(r') \{ \pi_{A^*BB}(r, r', t) \\ &\quad + c_B \pi_{A^*B}(r, t) \} + \int d^3r' W_r(r') \pi_{ABB^*}(r, r', t), \\ (\partial_t - \hat{\mathcal{L}}_r + k_B)\pi_{B^*A}(r, t) &= W_f(r) \{ \pi_{A^*B}(r, t) + N_A(t)c_B \} \\ &\quad - W_r(r) \{ \pi_{B^*A}(r, t) + N_B(t)c_A \} - \int d^3r' W_r(r') \{ \pi_{B^*AA}(r, r', t) \\ &\quad + c_A \pi_{B^*A}(r, t) \} + \int d^3r' W_f(r') \pi_{BAA^*}(r, r', t). \end{aligned} \quad (3.3.27)$$

В начальный момент обе искомые КФ равны нулю:  $\pi_{A^*B}(r, t = 0) = \pi_{B^*A}(r, t = 0) = 0$ . Здесь для сокращения выкладок мы пренебрегли членами, содержащими КФ  $\pi_{AA}$ ,  $\pi_{BB}$ ,  $\pi_{AB}$ ,  $\pi_{AA^*}$ ,  $\pi_{BB^*}$  (т.е. описывающие КФ двух частиц, которые не могут реагировать друг с другом). Аналогично работе [39] можно показать, что они несущественны в бинарном приближении. Трехчастичные члены в уравнениях для  $\pi_{A^*B}$  и  $\pi_{B^*A}$  содержат трехчастичные КФ  $\pi_{A^*BB}$ ,  $\pi_{B^*AA}$ ,  $\pi_{ABB^*}$ ,  $\pi_{BAA^*}$ . Пренебрегая ими, с использованием техники функций Грина [17] мы сразу же получаем уравнения ИТВ (3.3.17). Действительно, в контактном приближении  $\pi_{A^*B}$  и  $\pi_{B^*A}$  имеют вид:

$$\pi_{A^*B}^L(R, s) = g_f^L \alpha^L(s), \quad \pi_{B^*A}^L(R, s) = -g_r^L \alpha^L(s), \quad (3.3.28)$$

а  $\alpha^L$  переписывается как:

$$\begin{aligned}\alpha^L &= -k_f\{\pi_{A^*B}^L(R, s) + N_A^L(s)c_B\} + k_r\{\pi_{B^*A}^L(R, s) + N_B^L(s)c_A\} \\ &= -(k_fg_f^L + k_rg_r^L)\alpha^L - k_fc_BN_A^L(s) + k_rc_AN_B^L(s).\end{aligned}\quad (3.3.29)$$

Данное выражение позволяет сразу же перейти к выражению (3.3.15) для  $\alpha$  и, следовательно, к уравнениям (3.3.17) с ядром  $F$ , определенным в (3.3.18).

Для уточнения ИТВ, таким образом, необходим учет трехчастичных корреляций. В работе [40] фактически предлагается пренебречь  $\pi_{ABB^*}$  и  $\pi_{BAA^*}$  (3.3.19) по сравнению с КФ  $\pi_{A^*BB}$  и  $\pi_{B^*AA}$ . Для проверки справедливости такого предположения запишем уравнения для всех трехчастичных КФ. Они имеют вид:

$$\begin{aligned}(\partial_t - \hat{\mathcal{L}}_{A^*BB} + k_A)\pi_{A^*BB}(r, r', t) &= -W_f(r)\{\pi_{A^*BB}(r, r', t) + c_B\pi_{A^*B}(r', t)\} \\ &\quad - W_f(r')\{\pi_{A^*BB}(r, r', t) + c_B\pi_{A^*B}(r, t)\} + W_r(r)\pi_{AB^*B}(r, r', t) + W_r(r')\pi_{ABB^*}(r, r', t), \\ (\partial_t - \hat{\mathcal{L}}_{ABB^*} + k_B)\pi_{ABB^*}(r, r', t) &= \\ &\quad - W_r(r')\pi_{ABB^*}(r, r', t) + W_f(r')\{\pi_{A^*BB}(r, r', t) + c_B\pi_{A^*B}(r, t)\}, \\ (\partial_t - \hat{\mathcal{L}}_{B^*AA} + k_B)\pi_{B^*AA}(r, r', t) &= -W_f(r)\{\pi_{B^*AA}(r, r', t) + c_B\pi_{B^*A}(r', t)\} \\ &\quad - W_f(r')\{\pi_{B^*AA}(r, r', t) + c_B\pi_{B^*A}(r, t)\} + W_r(r)\pi_{BA^*A}(r, r', t) + W_r(r')\pi_{BAA^*}(r, r', t), \\ (\partial_t - \hat{\mathcal{L}}_{BAA^*} + k_A)\pi_{BAA^*}(r, r', t) &= \\ &\quad - W_r(r')\pi_{BAA^*}(r, r', t) + W_f(r')\{\pi_{B^*AA}(r, r', t) + c_B\pi_{A^*B}(r, t)\}.\end{aligned}\quad (3.3.30)$$

Здесь  $\hat{\mathcal{L}}_{A^*BB}$  – оператор свободного движения тройки молекул  $[A^*BB]$ , остальные операторы движения имеют прежний смысл. Для простоты здесь опущены все 4-частичные члены, которые, как отмечалось выше, несущественны в бинарном приближении [17]. Из данных уравнений неясно, являются ли величины  $\pi_{ABB^*}$  и  $\pi_{BAA^*}$  малыми по сравнению с  $\pi_{A^*BB}$  и  $\pi_{B^*AA}$ . Вообще говоря, из вида уравнений следует, что они одного порядка, т.к. уравнения для них содержат похожие источники. Для проверки приближения (3.3.19) (эквивалентного  $\pi_{ABB^*}, \pi_{BAA^*} \rightarrow 0$ ) рассчитаем все КФ. К сожалению, теория МЧЯ не предлагает рецепта расчета КФ  $\pi_{ABB^*}$  и  $\pi_{BAA^*}$ , поэтому все дальнейшие расчеты будут проводиться в рамках МТВ, которая восстанавливает все вклады в кинетику реакции, существенные в бинарном приближении. Поскольку теория МЧЯ принципиально ограничена лишь рассмотрением относительных, а не абсолютных подвижностей реагентов, оценка КФ  $\pi_{A^*BB}$ ,

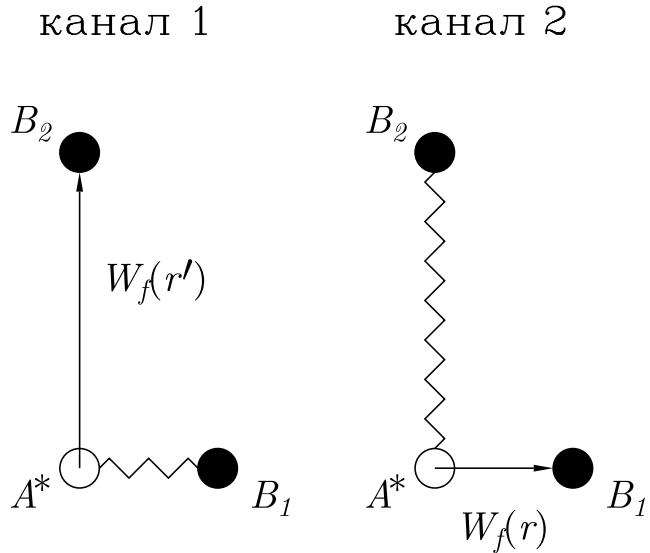


Рис. 3.1: Графическое представление бинарных каналов в задаче трех тел [17]. В первом канале (1) частица  $A^*$  коррелирована с первой молекулой  $B$ , реагируя со второй, во втором канале (2) – наоборот. Расстояние между  $A^*$  и  $B_1$  равно  $r$ , а между  $A^*$  и  $B_2 - r'$ . Химические реакции показаны стрелками, а пространственные корреляции – ломаными линиями.

$\pi_{B^*AA}$ ,  $\pi_{ABB^*}$ ,  $\pi_{BAA^*}$  в рамках МТВ корректна. Вывод уравнений МТВ приведен в следующем разделе.

### 3.3.3 Уравнения модифицированной теории встреч

Для получения уравнений МТВ из уравнений для КФ необходимо выполнить процедуру выделения бинарных каналов в задаче трех тел [17]. Вообще говоря, уравнения для трехчастичных КФ (3.3.30) содержат трехчастичные вклады, которые находятся за рамками бинарного приближения. Их можно отбросить, пользуясь методами, которые были разработаны и обоснованы в работах [17, 39] и адаптированы в данной работе для случая многочастичной реакции. Как следует из уравнения (3.3.30), есть два вклада (канала) в эволюцию  $\pi_{A^*BB}$ . В первом канале молекула  $A^*$  коррелирована с первой частицей  $B$  и реагирует со второй  $B$ , и относительные расстояния между частицами равны  $r = |\mathbf{r}_{A^*} - \mathbf{r}_{B_1}|$  и  $r' = |\mathbf{r}_{A^*} - \mathbf{r}_{B_2}|$ . Во втором канале  $A^*$  коррелирована со вторым реагентом  $B$ , реагируя с первым реагентом  $B$ . Графическое представление “каналов” приведено на Рис.3.1. В соответствии с общим методом ка-

нального выделения [17] все вклады от второго канала соответствуют существенно трехчастичным столкновениям, поэтому в бинарном приближении ими следует полностью пренебречь, равно как и интерференцией каналов. В результате в уравнениях (3.3.30) можно пренебречь всеми членами, содержащими  $W_f(r)$ ,  $W_r(r)$ , и оставить члены, содержащие  $W_f(r')$ ,  $W_r(r')$ . Трехчастичные операторы движения можно заменить на более простые  $\hat{\mathcal{L}}_{r'} = D\Delta_{r'}$ . Тогда уравнения (3.3.30) принимают вид :

$$\begin{aligned}
 & (\partial_t - \hat{\mathcal{L}}_{r'} + k_A)\pi_{A^*BB}(r, r', t) = \\
 & \quad - W_f(r')\{\pi_{A^*BB}(r, r', t) + c_B\pi_{A^*B}(r, t)\} + W_r(r')\pi_{ABB^*}(r, r', t), \\
 & (\partial_t - \hat{\mathcal{L}}_{r'} + k_B)\pi_{ABB^*}(r, r', t) = -W_r(r')\pi_{ABB^*}(r, r', t) \\
 & \quad + W_f(r')\{\pi_{A^*BB}(r, r', t) + c_B\pi_{A^*B}(r, t)\}, \\
 & (\partial_t - \hat{\mathcal{L}}_{r'} + k_B)\pi_{B^*AA}(r, r', t) = \\
 & \quad - W_r(r')\{\pi_{B^*AA}(r, r', t) + c_A\pi_{B^*A}(r, t)\} + W_f(r')\pi_{BAA^*}(r, r', t), \\
 & (\partial_t - \hat{\mathcal{L}}_{r'} + k_A)\pi_{BAA^*}(r, r', t) = -W_f(r')\pi_{BAA^*}(r, r', t) \\
 & \quad + W_r(r')\{\pi_{B^*AA}(r, r', t) + c_A\pi_{A^*B}(r, t)\}.
 \end{aligned} \tag{3.3.31}$$

Эти уравнения можно решить методами теории функций Грина. Как и ранее, значения всех интересующих нас величин выражаются через  $G_{A^*B}$  и  $G_{B^*A}$ . Вычислим  $\pi_{A^*BB}$  и  $\pi_{ABB^*}$  (выражения для  $\pi_{B^*AA}$  и  $\pi_{BAA^*}$  получаются полностью аналогичным образом). Как и ранее, задача будет рассматриваться только в контактном приближении для скоростей реакции переноса, вычисления будут производиться для Лаплас-образов интересующих нас величин. Тогда выражения для  $\pi_{A^*BB}$  и  $\pi_{ABB^*}$  принимают вид:

$$\begin{aligned}
 \pi_{A^*BB}^L(r, R, s) &= -k_f g_f^L \{\pi_{A^*BB}^L(r, R, s) + c_B \pi_{A^*B}^L(r, s)\} \\
 &\quad + k_r g_f^L \pi_{ABB^*}^L(r, R, s), \\
 \pi_{ABB^*}^L(r, R, s) &= -k_r g_r^L \pi_{ABB^*}^L(r, R, s) \\
 &\quad + k_f g_r^L \{\pi_{A^*BB}^L(r, R, s) + c_B \pi_{A^*B}^L(r, s)\}.
 \end{aligned} \tag{3.3.32}$$

Таким образом, получаются два линейных алгебраических уравнения для  $\pi_{A^*BB}$  и  $\pi_{ABB^*}$ , которые легко решаются, давая следующие выражения для КФ:

$$\begin{aligned}
 \pi_{A^*BB}^L(r, R, s) &= -\frac{k_f g_f^L}{1 + k_f g_f^L + k_r g_r} c_B \pi_{A^*B}^L(r, s) = -k_f g_f^L F^L(s) c_B \pi_{A^*B}^L(r, s), \\
 \pi_{ABB^*}^L(r, R, s) &= \frac{k_f g_r^L}{1 + k_f g_f^L + k_r g_r} c_B \pi_{A^*B}^L(r, s) = k_f g_r^L F^L(s) c_B \pi_{A^*B}^L(r, s).
 \end{aligned} \tag{3.3.33}$$

Остальные трехчастичные КФ получаются перестановкой индексов ( $f \leftrightarrow r$  и  $A \leftrightarrow B$ ) и имеют вид:

$$\begin{aligned}\pi_{B^*AA}^L(r, R, s) &= -k_r g_r^L F^L(s) c_A \pi_{B^*A}^L(r, s), \\ \pi_{BAA^*}^L(r, R, s) &= k_r g_f^L F^L(s) c_A \pi_{B^*A}^L(r, s).\end{aligned}\quad (3.3.34)$$

Таким образом, в приближении МТВ (т.е. в бинарном приближении) все КФ имеют одинаковый порядок величины и нет никаких оснований принебречь какой-либо из них по сравнению с остальными. Только в случае необратимой реакции ( $k_f = 0$  или  $k_r = 0$ ) теория МЧЯ дает правильную оценку трехчастичных КФ, для обратимой реакции ее коррекции к результатам ИТВ неверны. Возможно, в целом способ оценки трехчастичных корреляций в подходе МЧЯ, разработанный для элементарных реакций, остается справедливым, однако требуется его обобщение для более сложных реакционных схем, поскольку видно, что необоснованное пренебрежение отдельными корреляциями приводит к ошибочным коррекциям ИТВ. В недавней работе Попова и Агмона [197] проводилось тестирование точности результатов различных подходов для описания кинетики реакции  $A + B \rightleftharpoons C + D$  при большом избытке реагентов  $B$  и  $D$ . Данная реакция совпадает с изучаемой здесь реакцией обратимого переноса энергии в случае нулевых скоростей релаксации в основное состояние  $k_A$  и  $k_B$ . Как показало сравнение результатов различных теорий с результатами численного моделирования реакционной динамики [197], теория МЧЯ не дает существенного уточнения результатов ИТВ для обратимой реакции  $A + B \rightleftharpoons C + D$ , несмотря на то, что теория МЧЯ хорошо описывает кинетику необратимой реакции. Мы считаем, что неточность теории МЧЯ для обратимой реакции связана с ничем не обоснованным пренебрежением корреляциями  $\pi_{ABB^*}$  и  $\pi_{BAA^*}$ .

Теперь получим уравнения МТВ. Подставив значения трехчастичных КФ из (3.3.33) и (3.3.34), мы получаем следующие уравнения для  $\pi_{A^*B}$  и  $\pi_{B^*A}$ :

$$\begin{aligned}(s - \hat{\mathcal{L}}_r + k_A)\pi_{A^*B}^L(r, s) &= -W_f(r)(\pi_{A^*B}^L(r, s) + N_A^L(s)c_B) \\ &\quad + W_r(r)(\pi_{B^*A}^L(r, s) + N_B^L(s)c_A) - k_f c_B F^L(s) \pi_{A^*B}(r, s); \\ (s - \hat{\mathcal{L}}_r + k_B)\pi_{B^*A}^L(r, s) &= W_f(r)(\pi_{A^*B}^L(r, s) + N_A^L(s)c_B) \\ &\quad - W_r(r)(\pi_{B^*A}^L(r, s) + N_B^L(s)c_A) - k_r c_A F^L(s) \pi_{B^*A}(r, s).\end{aligned}\quad (3.3.35)$$

Появляющиеся здесь трехчастичные члены можно интерпретировать следующим образом. Молекулы  $A$  и  $B$ , не принадлежащие к избранным парам пространственно

коррелированных молекул  $[A^* \dots B]$  и  $[B^* \dots A]$ , образуют своеобразный реакционный “фон”. Молекулы  $A^*$  и  $B^*$  могут реагировать не только со своими партнерами, но и с частицами, образующими фон. При этом в случае большого избытка молекул в основном состоянии по сравнению с  $A^*$  и  $B$  какими-либо возмущениями фона в ходе таких реакций можно полностью пренебречь. В результате взаимодействия с фоном коррелированные пары частиц  $[A^* \dots B]$  превращаются в  $[A \dots B]$ , а  $[B^* \dots A]$  – в  $[B \dots A]$ . Скорости  $K_A$  и  $K_B$  таких обратимых бимолекулярных процессов в бинарном приближении равны произведению соответствующих реакционных констант ( $k_f$  или  $k_r$ ), концентраций частиц фона ( $c_A$  и  $c_B$ ) и ядра ИТВ

$$K_A^L = k_f c_B F^L(s), \quad K_B^L = k_r c_A F^L(s). \quad (3.3.36)$$

Таким образом, скорости реакций с молекулами фона оцениваются при помощи ИТВ. С формальной точки зрения реакции с фоном приводят к тем же последствиям, что и релаксация частиц в основное состояние, которая превращает пару  $[A^* \dots B]$  в  $[A \dots B]$  и пару  $[B^* \dots A]$  – в  $[B \dots A]$ . Благодаря этому решение уравнения (3.3.35) становится очевидным: требуется лишь переопределение скоростей релаксации

$$k_A \rightarrow k_A + K_A^L, \quad k_B \rightarrow k_B + K_B^L \quad (3.3.37)$$

и определение новых функций Грина  $H_{A^*B}$  и  $H_{B^*A}$  вместо  $G_{A^*B}$  и  $G_{B^*A}$ . Новые функции Грина являются решениями уравнений :

$$(s - \hat{\mathcal{L}}_r + k_A + K_A^L) H_{A^*B}^L(r|r_0, s) = \frac{\delta(r - r_0)}{4\pi r r_0}, \quad (3.3.38)$$

$$(s - \hat{\mathcal{L}}_r + k_B + K_B^L) H_{B^*A}^L(r|r_0, s) = \frac{\delta(r - r_0)}{4\pi r r_0}.$$

Далее, аналогично (3.3.28) можно получить

$$\pi_{A^*B}^L(R, s) = h_f^L \alpha^L(s), \quad \pi_{B^*A}^L(R, s) = -h_r^L \alpha^L(s), \quad (3.3.39)$$

где  $\alpha^L$  принимает вид:

$$\begin{aligned} \alpha^L &= -k_f \{ \pi_{A^*B}^L(R, s) + N_A^L(s) c_B \} + k_r \{ \pi_{B^*A}^L(R, s) + N_B^L(s) c_A \} \\ &= -(k_f h_f^L + k_r g_r^L) \alpha^L - k_f c_B N_A^L(s) + k_r c_A N_B^L(s). \end{aligned} \quad (3.3.40)$$

Здесь

$$\begin{aligned} h_f^L &= H_{A^*B}^L(R|R, s) = \frac{1}{k_D} \mathcal{G}(s + k_A + K_A^L), \\ h_r^L &= H_{B^*A}^L(R|R, s) = \frac{1}{k_D} \mathcal{G}(s + k_B + K_B^L). \end{aligned} \quad (3.3.41)$$

Это позволяет получить кинетические уравнения МТВ:

$$\begin{aligned} (\partial_t + k_A)N_A(t) &= -k_f c_B \int_0^t \Sigma(t-\tau) N_A(\tau) d\tau + k_r c_A \int_0^t \Sigma(t-\tau) N_B(\tau) d\tau, \\ (\partial_t + k_B)N_B(t) &= k_f c_B \int_0^t \Sigma(t-\tau) N_A(\tau) d\tau - k_r c_A \int_0^t \Sigma(t-\tau) N_B(\tau) d\tau, \end{aligned} \quad (3.3.42)$$

где Лаплас-образ ядра МТВ  $\Sigma$  принимает вид:

$$\Sigma^L(s) = \frac{1}{1 + k_f h_f^L + k_r h_r^L}. \quad (3.3.43)$$

Таким образом, все отличие между ИТВ и МТВ состоит в виде ядра. Для получения ядра МТВ из ядра ИТВ требуется переопределение скоростей релаксации  $k_A$  и  $k_B$  в основное состояние в ядре ИТВ в соответствии с рецептом (3.3.37).

Если считать, что  $\pi_{ABB^*} = 0$  и  $\pi_{BAA^*} = 0$  в уравнениях (3.3.31) для двух оставшихся КФ можно получить:

$$\begin{aligned} \pi_{A^*BB}^L(r, R, s) &= -\frac{k_f g_f^L}{1 + k_f g_f^L} c_B \pi_{A^*B}^L(r, s) = -k_f g_f^L F_A^L(s) c_B \pi_{A^*B}^L(r, s), \\ \pi_{B^*AA}^L(r, R, s) &= -\frac{k_r g_r^L}{1 + k_r g_r^L} c_A \pi_{B^*A}^L(r, s) = -k_r g_r^L F_B^L(s) c_A \pi_{B^*A}^L(r, s). \end{aligned} \quad (3.3.44)$$

Здесь мы ввели ядра ИТВ

$$F_A^L(s) = \frac{1}{1 + k_f g_f^L}, \quad F_B^L(s) = \frac{1}{1 + k_r g_r^L}, \quad (3.3.45)$$

которые задают скорости необратимых процессов  $A^* + B \rightarrow A + B^*$  и  $B^* + A \rightarrow B + A^*$ , соответственно. Тогда задача формально сводится к предыдущей, следует только несколько иначе определить  $K_A$  и  $K_B$ :

$$K_A^L = k_f c_A F_A^L(s), \quad K_B^L = k_r c_B F_B^L(s). \quad (3.3.46)$$

Физически эти две скорости по-прежнему описывают реакции коррелированной пары реагентов с фоном. Однако, эти скорости, соответствуют необратимым реакциям, в отличие от (3.3.46), которые описывают обратимые реакции. Очевидно, что

пренебрежение обратимостью реакций с фоном нефизично и поэтому приводит к неправильным коррекциям ИТВ в случае обратимой реакции.

Следует отметить, что результаты как ИТВ, так и МТВ, могут быть получены и в рамках развитого в данной работе формализма “эффективных” частиц. Выражения для ядер ИТВ и МТВ в матричном виде приведены в работах [19, 20, 21, 188]. Выражения для МТВ в матричном виде приведены в Приложении Г.

### 3.3.4 Квантовый выход люминесценции

В данном разделе мы рассмотрим предсказания для констант Штерна-Фольмера в рамках различных подходов. Как обычно, квантовый выход люминесценции  $\eta$  молекул  $A^*$  можно определить следующим образом:

$$\eta = k_A \int_0^\infty N_A(t) dt = k_A N_A^L(s=0). \quad (3.3.47)$$

Он описывается классическим законом Штерна-Фольмера [19]:

$$\eta = \frac{1}{1 + k_Q c_B / k_A}. \quad (3.3.48)$$

Здесь  $k_Q$  – константа тушения. ИТВ дает следующее выражение для  $k_Q$  [19, 20]:

$$k_Q^{IET} = \frac{k_f}{1/F^L(0) + k_r c_A / k_B}. \quad (3.3.49)$$

Выражения МТВ и теории МЧЯ для  $k_Q$  можно записать аналогичным образом – для получения  $k_Q$  требуется заменить  $F^L(s=0)$  на  $\Sigma^L(s=0)$  или  $F_{MPK}^L(s=0)$  в уравнении (3.3.49), где  $F_{MPK}$  – ядро теории МЧЯ.

Необратимый перенос энергии. Сначала рассмотрим более простой случай необратимого (для определенности будем считать  $k_r = 0$ ) диффузионно-контролируемого ( $k_f \gg k_D$ ) переноса энергии. Поскольку в этом случае известно точное решение [79] задачи  $A^* + B \rightarrow A + B^*$  для неподвижного  $A^*$  и независимо диффундирующих  $B$ , реакция необратимого переноса энергии может использоваться для тестирования точности различных подходов (суперпозиционного приближения, ИТВ, МТВ, теории Янга, Ли и Шина, теории МЧЯ и тд). Хорошо известно, что в рамках ИТВ константа тушения  $k_Q$  не зависит от концентраций частиц в случае необратимой реакции [22, 192, 198]:

$$k_Q^{IET} = k_D \left( 1 + \sqrt{k_A \tau_d} \right) = k_D(1+z), \quad (3.3.50)$$

где  $z = \sqrt{k_A \tau_d}$ . Остальные теории корректируют результаты ИТВ и предсказывают зависящие от концентрации константы тушения [22, 40, 100, 106, 192, 197, 198]. В пределе низких концентраций эти коррекции линейны по безразмерному параметру плотности  $\xi_B = 4\pi R^3 c_B / 3 = c_B k_D \tau_d / 3 \ll 1$ , т.е. по концентрации  $c_B$ . Таким образом, величину  $k_Q$  можно представить в виде:

$$k_Q = k_Q^{IET} + \aleph k_D \xi_B. \quad (3.3.51)$$

Тогда, например, результат модели Смолуховского для  $k_Q$  имеет вид [22]:

$$k_Q^{Sm} = k_Q^{IET} + 3k_D \xi_B \left[ \frac{1}{2z} + 1 - \frac{2}{\pi} \right], \quad \aleph_{Sm} = 3 \left[ \frac{1}{2z} + 1 - \frac{2}{\pi} \right], \quad (3.3.52)$$

а МТВ предсказывает константу тушения, равную:

$$k_Q^{MET} = k_Q^{IET} + 3k_D \xi_B \left[ \frac{1}{2z} + \frac{1}{2} \right], \quad \aleph_{MET} = 3 \left[ \frac{1}{2z} + \frac{1}{2} \right]. \quad (3.3.53)$$

Детальное сравнение предсказаний для  $k_Q$  было проведено в недавних работах [22, 192, 198], результаты для различных теорий приведены в таблице:

Теория	Смолуховский	МТВ [22]	МТВ; Янг, Ли, Шин	МЧЯ
$A(z)$	$3 \left[ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\tau_A}{\tau_d}} + 1 - \frac{2}{\pi} \right]$	$3 \left[ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\tau_A}{\tau_d}} \right]$	$3 \left[ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\tau_A}{\tau_d}} + \frac{1}{2} \right]$	$3 \left[ 2 \sqrt{\frac{\tau_A}{\tau_d}} + \frac{\tau_A}{\tau_d} + 1 \right]$

В целом, разные теории предсказывают различные величины коэффициента  $\aleph$ , тем не менее, следует отметить, что все они восстанавливают основной член  $3/2z$ . Единственным исключением является теория МЧЯ, которая дает следующий результат для  $k_Q$ :

$$k_Q^{MPK} = k_Q^{IET} + 3k_D \xi_B \left[ \frac{2}{z} + \frac{1}{z^2} + 1 \right], \quad \aleph_{MPK} = 3 \left[ \frac{2}{z} + \frac{1}{z^2} + 1 \right] \quad (3.3.54)$$

Она не только не воспроизводит коэффициент при  $1/z$ , но и предсказывает член  $3/z^2$ . Это является неожиданным, поскольку Сунг и соавторы [40] показали, что результаты теории МЧЯ в этой ситуации формально воспроизводят результат Смолуховского, тогда как результаты для констант тушения существенно отличаются для обоих подходов. Для того, чтобы объяснить этот парадокс, воспроизведем вывод приближенного выражения для  $k_Q$ , проведенный в работе [40]. Уравнение теории МЧЯ для концентрации  $N_A$  имеет вид [40]:

$$(\partial_t + k_A) N_A = -k_f \int_0^t F_{MPK}(t - \tau) N_A(\tau) d\tau, \quad (3.3.55)$$

а ядро  $F_{MPK}$  имеет следующий Лаплас-образ:

$$F_{MPK}^L(s) = \frac{1}{1 + F_f^L(s)}, \quad F_f^L(s) = \frac{k_f c_B Y_A^L(s)}{1 - (s + k_A) Y_A^L(s)} - 1. \quad (3.3.56)$$

Здесь  $Y_A(t)$  – вероятность выживания  $A^*$  для случая необратимого переноса энергии, которая задается выражением [40], впервые полученным Смолуховским [79]:

$$Y_A(t) = \exp \left( -k_A t - c_B \int_0^t d\tau K_f(\tau) \right). \quad (3.3.57)$$

Здесь  $K_f(t)$  – зависящая от времени константа скорости, равная  $k_f$  при  $t = 0$ , и достигающая стационарного значения  $k_f^0 = k_f k_D / (k_f + k_D)$  при  $t = \infty$ . Ее Лаплас-образ равен [40]:

$$K_f^L(s) = \frac{k_f/s}{1 + k_f \mathcal{G}(s)/k_D}. \quad (3.3.58)$$

Результат теории МЧЯ для константы тушения имеет вид  $k_Q^{MPK} = k_f F_{MPK}^L(s=0)$ .

При  $c_B \rightarrow 0$  получаем:  $k_Q = k_Q^{IET}$ . Для получения линейных по  $c_B$  коррекций к результату ИТВ Сунг и соавторы считали, что интеграл в (3.3.57) гораздо меньше единицы:

$$Y_A(t) \approx \exp(-k_A t) \left( 1 - c_B \int_0^t d\tau K_f(\tau) \right). \quad (3.3.59)$$

При подстановке Лаплас-образа этого приближенного выражения в  $F_{MPK}$  получались ошибочные предсказания для  $\aleph_{MPK}$ . Мы полагаем, что такое приближение не позволяет корректировать результаты ИТВ. Действительно, как следует из формулы (3.1.2), ИТВ справедлива на временах [35]

$$t < t_{IET} = \frac{\ln(\xi_B^{-1})}{k_f^0 c_B}. \quad (3.3.60)$$

Таким образом, любая теория, претендующая на уточнение ИТВ, должна работать на более широком интервале времен. В частности, интервал применимости любой бинарной теории, задаваемый формулой (3.1.3), следующий [35]:

$$t < t_{MET} = \frac{1}{k_f^0 c_B \xi_B}. \quad (3.3.61)$$

Проверим, является ли приближение (3.3.59) корректным при  $t_{IET} < t < t_{MET}$ . В любой момент времени можно считать, что  $K_f \geq k_f^0$ , таким образом,

$$c_B \int_0^t d\tau K_f(\tau) \geq k_f^0 c_B t = \begin{cases} \ln(\xi_B^{-1}) \gtrsim 1, & t = t_{IET}; \\ \xi_B^{-1} \gg 1, & t = t_{MET}. \end{cases} \quad (3.3.62)$$

Видно, что интеграл в (3.3.57) не может быть много меньше единицы при  $t_{IET} < t < t_{MET}$ . В то же время поведение  $Y_A(t)$  именно на таких временах играет определяющую роль для при уточнении ИТВ. Поэтому следует использовать другую приближенную процедуру для его оценки. Такая процедура была предложена Киприяновым и соавторами [35, 38]. В соответствии с ней экспоненциальный член в (3.3.57) следует приближенно оценить следующим образом:

$$Y_A(t) \approx \exp(-(k_A + k_f^0 c_B)t) \left( 1 - c_B \int_0^t d\tau \zeta_f(\tau) \right). \quad (3.3.63)$$

Следуя этим работам, определим  $\zeta_f(t) = K_f(t) - k_f^0$  – нестационарный вклад в  $\kappa_f(t)$ .

Тогда Лаплас-образ  $Y_A(t)$  примерно равен

$$Y_A^L(s) \approx \frac{1 - c_B \zeta_f^L(s + k_A + k_f^0 c_B)}{s + k_A + k_f^0 c_B}, \quad (3.3.64)$$

а величина  $\zeta_f^L(s)$  рассчитывается из (3.3.58):

$$\zeta_f^L(s) = \kappa_f^L(s) - \frac{k_f^0}{s} = \frac{k_f^2}{s k_D} \cdot \frac{1 - \mathcal{G}(s)}{\left(1 + \frac{k_f \mathcal{G}(s)}{k_D}\right) \left(1 + \frac{k_f}{k_D}\right)}. \quad (3.3.65)$$

Подстановка этого выражения в (3.3.64) позволяет получить  $Y_A^L(s)$  и далее  $F_f^L(s)$  и  $F_{MPK}^L(s)$  из уравнения (3.3.56). Выражения для  $F_f^L(s=0)$  принимает вид:

$$\begin{aligned} F_f^L(s=0) &= \frac{k_f}{k_D(1+z)} - c_B \frac{k_f^2}{2k_A} \cdot \frac{2k_f z^2 + (k_f + k_D)z}{(k_f + k_D)^2(1+z)^2} + \mathcal{O}(c_B^2) \\ &\approx \frac{k_f}{k_D(1+z)} - \frac{3\xi_B}{2z} \cdot \frac{k_f}{k_D} \cdot \frac{1+2z}{(1+z)^2} + \mathcal{O}(\xi_B^2) \quad \text{при } k_f \gg k_D. \end{aligned} \quad (3.3.66)$$

Окончательное выражение для  $k_Q^{MPK}$  выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} k_Q^{MPK} &= k_f F_{MPK}^L(s=0) \approx k_D \frac{1+z}{1 - \frac{3\xi_B(1+2z)}{2z(1+z)}} \\ &\approx k_D(1+z) \left(1 + \frac{3\xi_B(1+2z)}{2z(1+z)}\right) = k_D(1+z) + 3\xi_B k_D \left(1 + \frac{1}{2z}\right). \end{aligned} \quad (3.3.67)$$

В результате

$$\aleph_{MPK} = 3 \left[ \frac{1}{2z} + 1 \right] = 3 \left[ \frac{1}{2\sqrt{k_A \tau_d}} + 1 \right]. \quad (3.3.68)$$

Видно, теперь основной член в зависимости  $k_Q^{MPK}$  от концентрации теперь восстанавливается правильно. В принципе, в случае необратимой реакции теория МЧЯ

имеет высокую точность, однако следует быть осторожным при разложении ее ядра на больших временах.

Обратимый перенос энергии. Теперь рассмотрим кинетику реакции в случае обратимой реакции. Как уже упоминалось выше, константа тушения  $k_Q$ , рассчитанная из решения интегро-дифференциальных уравнений, выражается через их ядра при помощи выражения (3.3.49). Для упрощения задачи мы будем рассматривать предельную ситуацию  $k_r c_A / k_B \ll 1$ , так что в простейшей оценке  $k_Q$  в рамках ИТВ она не зависит от концентраций:

$$k_Q^{IET} = k_f F^L(0) = \frac{k_f}{1 + \frac{k_f}{k_D} \mathcal{G}(k_A) + \frac{k_r}{k_D} \mathcal{G}(k_B)}. \quad (3.3.69)$$

Это выражение можно переписать в виде:

$$k_f/k_Q^{IET} = 1 + \frac{k_f}{k_D} \frac{1}{1 + \sqrt{k_A \tau_d}} + \frac{k_r}{k_D} \frac{1}{1 + \sqrt{k_B \tau_d}}. \quad (3.3.70)$$

Как теория МЧЯ, так и МТВ, дают концентрационные поправки к ИТВ. При низких концентрациях  $c_A$  и  $c_B$  выражение МТВ для  $k_Q$  принимает вид:

$$k_f/k_Q^{MET} \approx k_f/k_Q^{IET} - \phi_{MET} \frac{k_f c_B}{k_A} - \psi_{MET} \frac{k_r c_A}{k_B} \quad (3.3.71)$$

а новые величины  $\phi_{MET}$  и  $\psi_{MET}$  следующие:

$$\phi_{MET} = \frac{k_f \sqrt{k_A \tau_d}}{2k_D(1 + \sqrt{k_A \tau_d})^2} F^L(0), \quad \psi_{MET} = \frac{k_r \sqrt{k_B \tau_d}}{2k_D(1 + \sqrt{k_B \tau_d})^2} F^L(0). \quad (3.3.72)$$

Выражение Сунга и соавторов [40] также дает

$$k_f/k_Q^{MPK} \approx k_f/k_Q^{IET} - \phi_{MPK} \frac{k_f c_B}{k_A} - \psi_{MPK} \frac{k_r c_A}{k_B}, \quad (3.3.73)$$

однако при этом  $\phi_{MPK} = \psi_{MPK} = 1$ . Данный результат физически неверен, поскольку при кинетическом контроле реакции переноса  $k_D \gg k_f, k_r$  (или  $D \rightarrow \infty$ ) все коррекции к результатам ИТВ должны исчезать. Это верно для МТВ (действительно, при  $D \rightarrow \infty$  имеем  $\phi_{MET}, \psi_{MET} \rightarrow 0$ ), но не для теории МЧЯ. Неверный результат для  $k_Q^{MPK}$  вызван неправильной оценкой (3.3.59). Для получения истинной оценки концентрационной зависимости константы тушения  $k_Q^{MPK}$  в рамках теории МЧЯ следует пересмотреть процедуру (3.3.59), аналогично тому, как это делалось выше для случая обратимой реакции.

В случае обратимой реакции ядро теории МЧЯ имеет вид [40]:

$$F_{MPK}^K(s) = \frac{1}{1 + F_f^L(s) + F_r^L(s)}, \quad (3.3.74)$$

где  $F_f$  определено в (3.3.56), а  $F_r$  определяется аналогичным образом перестановкой индексов ( $f \rightarrow r$  и  $A \leftrightarrow B$ ):

$$F_r^L(s) = \frac{k_r c_A Y_B^L(s)}{1 - (s + k_B) Y_B^L(s)} - 1, \quad (3.3.75)$$

где

$$Y_B(t) = \exp \left( -k_B t - \int_0^t d\tau K_r(\tau) \right). \quad (3.3.76)$$

Здесь  $K_r(t)$  – зависящая от времени константа скорости, ее Лаплас-образ равен:

$$K_r^L(s) = \frac{k_r/s}{1 + k_r \mathcal{G}(s)/k_D}. \quad (3.3.77)$$

Поскольку приближенное выражение (3.3.66) для  $F_f$  известно, а для  $F_r$  получается полностью аналогичным образом, можно сразу же записать для  $k_Q$  следующее выражение:

$$k_f/k_Q^{MPK} \approx k_f/k_Q^{IET} - \phi_{MPK} \frac{k_f c_B}{k_A} - \psi_{MPK} \frac{k_r c_A}{k_B}, \quad (3.3.78)$$

где

$$\begin{aligned} \phi_{MPK} &= \frac{k_f^2}{(k_f + k_D)^2} \frac{k_A \tau_d}{(1 + \sqrt{k_A \tau_d})^2} + \frac{k_f \sqrt{k_A \tau_d}}{2(k_f + k_D)(1 + \sqrt{k_A \tau_d})}, \\ \psi_{MPK} &= \frac{k_r^2}{(k_r + k_D)^2} \frac{k_B \tau_d}{(1 + \sqrt{k_B \tau_d})^2} + \frac{k_r \sqrt{k_B \tau_d}}{2(k_r + k_D)(1 + \sqrt{k_B \tau_d})}. \end{aligned} \quad (3.3.79)$$

Теперь предположим, что концентрация  $A$  настолько мала, что можно пренебречь всеми членами, содержащими  $c_A$  в выражении для  $k_Q$ , и рассматривать только  $\phi$ . Поскольку реакция обратима, основной член в выражении для  $k_Q^{IET}$ , равно как и любые коррекции к результату ИТВ, должны зависеть от  $k_f, k_r$ . Это вызвано тем, что данные коррекции соответствуют тушению люминесценции молекулы  $A^*$ , принадлежащей коррелированной паре реагентов  $[A^* \dots B]$ , остальными частицами  $B$  протекающему посредством обратимого переноса энергии на  $B$ . Это справедливо для МТВ, поскольку  $\phi_{MET}$  зависит от  $k_r$ , равно как и от  $k_f$ . В то же время, концентрационные коррекции теории МЧЯ зависят только от  $k_f$  и независимы от  $k_r$ .

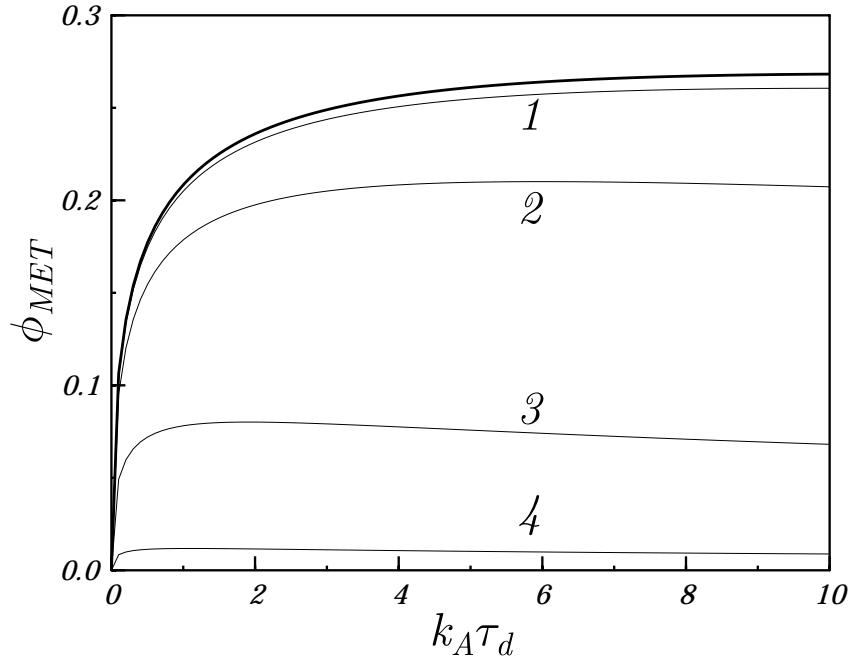


Рис. 3.2: Зависимость поправки  $\phi_{MET}$  к константе тушения  $k_Q$  от  $k_A\tau_d$ . Здесь жирная кривая соответствует пределу необратимой реакции ( $k_r = 0$ ), а тонкие линии показывают зависимость от  $k_A\tau_d$  при  $k_r$  равной  $0.1k_D$  (1);  $k_D$  (2);  $10k_D$  (3);  $100k_D$  (4). Остальные параметры:  $k_f = 10k_D$ ,  $k_B = 0$ .

Этот физически неверный результат связан с пренебрежением пространственных корреляций троек частиц  $ABB^*$  и  $BAA^*$ . Только в пределе необратимой реакции ( $k_r \rightarrow 0$  или  $k_B \rightarrow \infty$ ) результаты обеих теорий справедливы в рамках бинарного приближения. В противном случае только МТВ дает верные поправки к результатам ИТВ.

Зависимость корректирующих коэффициентов  $\phi_{MET}$  от параметра  $k_A\tau_d$  показана на Рис.3.2 для различных значений  $k_r$ . Видно, что МТВ предсказывает сильную зависимость поправки  $\phi$  от  $k_r$ .

Отметим, что контактное приближение может быть неприменимым для анализа констант тушения [198], тогда следует учитывать также дистанционный перенос энергии. Однако, как ИТВ, так и МТВ, принципиально не ограничены контактным приближением и могут описывать также эффекты дистанционного переноса. В простейшем случае это можно сделать при помощи замены эффективных радиусов тушения в соответствии с рецептом (2.1.11).

### 3.3.5 Эффективные скорости переноса энергии

Как было показано ранее в рамках ИТВ [19, 20, 21], кинетика обратимого переноса с участием возбужденных молекул  $A^*$  и  $B^*$  не описывается при помощи закона действия масс, поскольку одна из констант скорости переноса энергии меняет знак при  $k_A \neq k_B$ . Здесь мы проверим, воспроизводится ли этот эффект более точной МТВ. Для этого введем эффективные константы скорости переноса энергии  $\kappa_f(t)$  и  $\kappa_r(t)$  аналогично тому, как это делалось ранее в литературе [20] и в предыдущей главе для ИТВ:

$$k_f^{eff}(t) = k_f \frac{\int_0^t \Sigma(t-\tau) N_A(\tau) d\tau}{N_A(t)}, \quad k_r^{eff}(t) = k_r \frac{\int_0^t \Sigma(t-\tau) N_B(\tau) d\tau}{N_B(t)}, \quad (3.3.80)$$

где  $N_A(t), N_B(t)$  – концентрации реагентов, полученных из решения уравнений МТВ. Такое определение “констант” скорости позволяет заменить интегральные члены в уравнениях МТВ (3.3.42) на дифференциальные:

$$\begin{aligned} k_f c_B \int_0^t \Sigma(t-\tau) N_A(\tau) d\tau &\rightarrow \kappa_f(t) c_B N_A(t), \\ k_r c_A \int_0^t \Sigma(t-\tau) N_B(\tau) d\tau &\rightarrow \kappa_r(t) c_A N_B(t). \end{aligned} \quad (3.3.81)$$

Для расчета эффективных констант скорости будем действовать также, как и ранее [20, 70]: Лаплас-образы как интегральных членов, так и концентраций можно вычислить аналитически, затем зависимости обеих величин от времени рассчитываются при помощи численного выполнения обратного преобразования Лапласа. Здесь мы также вычислим эффективные константы скорости в рамках ИТВ [19, 20, 21], чтобы выяснить роль поправок МТВ к результату ИТВ.

Результаты для зависящих от времени эффективных “констант скорости” для случая короткоживущего  $A^*$  и стабильного  $B^*$  приведены на Рис.3.3. При  $t = 0$  обе константы скорости совпадают с реакционными  $k_f, k_r$ , а затем меняются во времени. Скорость переноса энергии со стабильного возбужденного состояния  $B^*$  с течением времени достигает своего стационарного значения [19, 20, 21]

$$\kappa_r(\infty) = \int_0^\infty F(t) dt = \frac{k_r}{1 + \frac{k_f/k_D}{1 + \sqrt{k_A \tau_d}} + \frac{k_r}{k_D}} \quad (3.3.82)$$

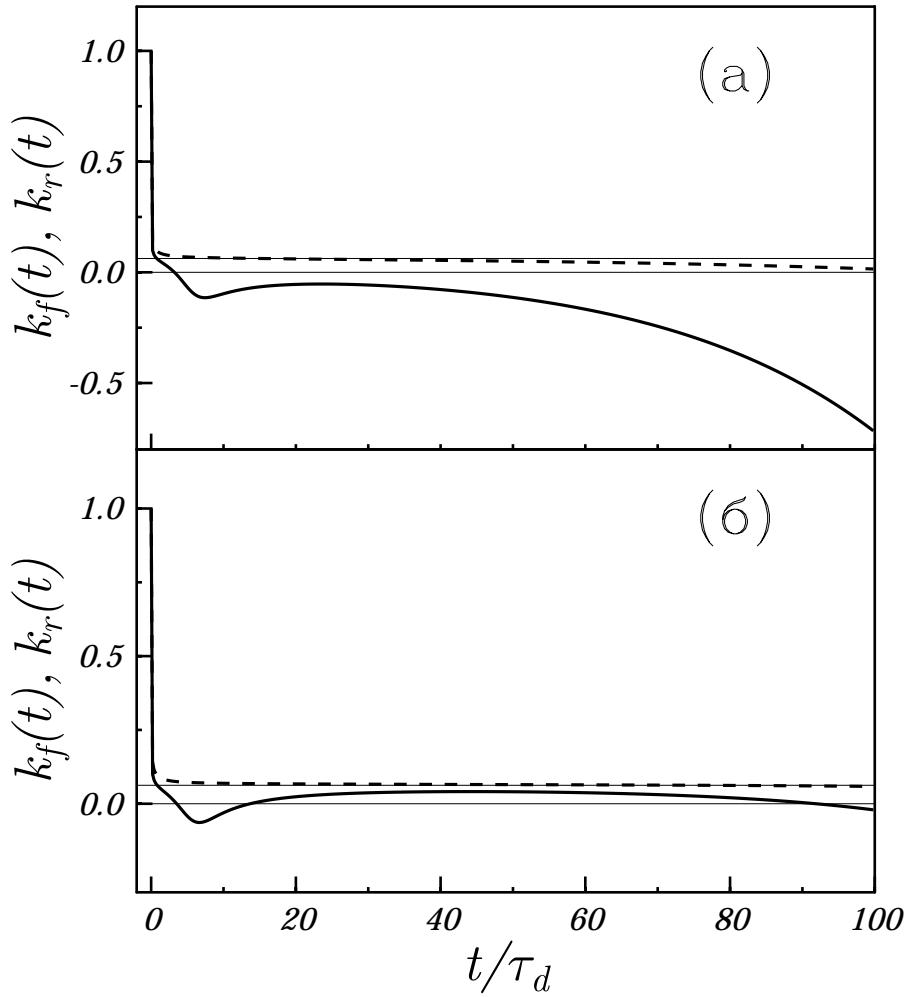


Рис. 3.3: Зависимость от времени эффективных констант скорости  $\kappa_f(t)$  (сплошная линия),  $\kappa_r(t)$  (пунктирная линия) определенных в (3.3.80) и рассчитанных при помощи ИТВ (а) и МТВ (б). Тонкая горизонтальная линия показывает стационарное значение  $\kappa_r$ . Здесь  $k_f = k_r = 10k_D$ ,  $k_A\tau_d = 1$ ,  $k_B = 0$ ,  $\xi_A = c_A\tau_d k_D/3 = 0.03$ ,  $\xi_B = c_B\tau_d k_D/3 = 0.03$ , при  $t = 0$   $N_A = 1$  и  $N_B = 0$ . В обоих случаях приводятся обезразмеренные константы  $\kappa_f(t)/k_f$  и  $\kappa_r(t)/k_r$ .

при  $t \rightarrow \infty$ , в то время как другая константа скорости меняет знак и становится отрицательной. Такое поведение  $\kappa_f(t)$  было объяснено ранее [19, 20, 21, 169]: при прямом переносе энергии с  $A^*$  на  $B$  образуются геминальные пары  $[B^* \dots A]$ . Поскольку реагент  $B^*$  стабилен ( $k_B = 0$ ), в таких парах накапливаются возбуждения. Реагенты, образующие пару  $[B^* \dots A]$  могут либо реагировать друг с другом, либо выходить в объем растворителя. Если обратная реакция диффузионно-контролируема, рекомбинация доминирует и накопленные возбуждения снова возвращаются на молекулы  $A^*$ . В результате направление потока энергии меняет знак, равно как и соответствующая константа скорости. Несмотря на разные предсказания для кинетики и констант скорости на больших временах и ИТВ (Рис.3.3а), и существенно более точная МТВ (Рис.3.3б) воспроизводят данный эффект. Это позволяет заключить, что предсказанное ранее аномальное поведение констант скорости [19, 20, 21] присущее диффузионно-контролируемым реакциям метастабильных реагентов. Такое поведение  $\kappa_f(t)$  делает формальную химическую кинетику (закон действия масс) совершенно неприменимой для исследуемых реакций, кинетика которых может быть правильно восстановлена только при помощи интегро-дифференциальных теорий с функциями памяти вместо констант скорости. Отметим, что менее точная ИТВ на больших временах не воспроизводит правильное стационарное значение для  $\kappa_r(t)$  (Рис.3.3а), в отличие от МТВ, которая дает  $\kappa_r(\infty)$ , определенное уравнением (3.3.82).

Кинетики  $N_A$  и  $N_B$  приведены на Рис.3.4. Кинетика  $N_A$  сначала спадает быстрее, чем кинетика естественного распада  $A^*$  (процесса релаксации в основное состояние, протекающего в отсутствии  $B$ ) из-за прямого переноса энергии, но затем (при  $t > 4\tau_d$ ) становится медленнее, чем кинетика естественного распада, задаваемая выражением  $\exp(-k_A t)$ . Это вызвано обратным переносом энергии с более стабильного состояния  $B^*$ , который вызывает задержанную флуоресценцию  $A^*$ . Такое поведение кинетики распада короткоживущего реагента известно для диффузионно-контролируемых реакций [20, 21] (оно также рассмотрено во второй главе для двух обратимых реакций). Кинетика  $N_B(t)$  более стабильного возбужденного состояния сначала нарастает за счет переноса энергии с  $A^*$ , а затем спадает из-за обратного переноса энергии, скорость которого можно оценить как  $c_A \kappa_r(t = \infty)$ . Важным моментом является то, что кинетика  $N_B(t)$  выходит на долговременную асимптотику  $N_B(t) \propto \exp(-c_A \kappa_r(t = \infty)t)$  сверху. Этот эффект обусловлен рекомбинацией геми-

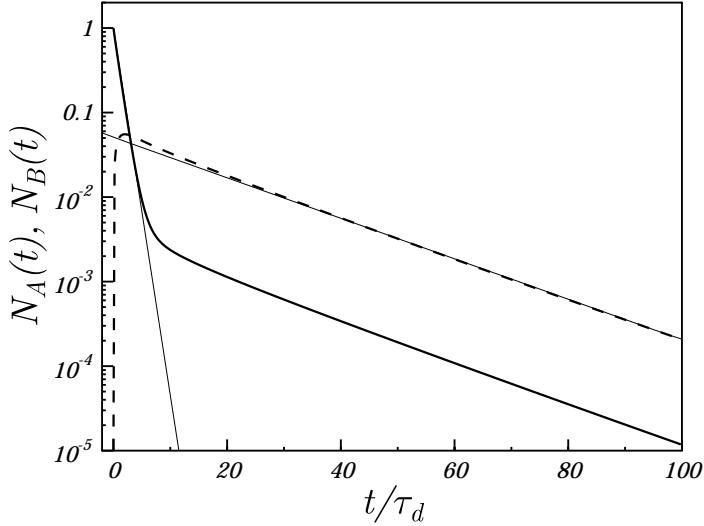


Рис. 3.4: Кинетика реакции обратимого переноса энергии  $N_A(t)$  (сплошная линия) и  $N_B(t)$  (пунктирная линия), рассчитанная при помощи МТВ. Все параметры расчета те же, что и для Рис.3.3. Тонкие горизонтальные линии показывают долговременную асимптотику  $N_B(t)$  и кинетику естественного распада  $A^*$  в отсутствии молекул  $B$ .

нальных пар  $[B^* \dots A]$ , на которых накапливается возбуждение, и непосредственным образом связан с эффектом смены знака  $\kappa_f(t)$ . Такой эффект не воспроизводится в рамках закона действия масс и присущ диффузионно-контролируемым реакциям короткоживущих частиц (см. работу [21] и результаты второй главы).

## 3.4 Заключение

В данной главе проведена модификация ИТВ многостадийных реакций. Вывод уравнений МТВ основан на развитом в данной работе формализме “эффективных” частиц и адаптации известных из литературы [17, 39] для элементарных реакций методов получения бинарных кинетических уравнений (вывод иерархий для ЧФР и КФ и замыкание иерархий при помощи выделения бинарных каналов в задаче трех тел). Получение уравнений МТВ позволяет существенно расширить интервал применимости ИТВ. При этом уравнения последней являются более простыми, и по возможности следует использовать именно уравнения. МТВ применена для описания кинетики реакции обратимого переноса энергии, воспроизведен эффект изменения

знака одной из констант скорости реакции, ранее полученный лишь в рамках менее точной ИТВ [19, 20, 21]. Проведено изучение кинетики реакции в рамках ИТВ и МТВ, получены аналитические выражения для констант тушения, при помощи МТВ получены концентрационные коррекции к известным [19, 20] результатам ИТВ.

Проведено детальное сравнение МТВ с теорией МЧЯ, развитой в работе [40] для описания обратимых реакций. Показано, что последняя, несмотря на ее высокую точность в случае необратимой реакции, неприменима для описания кинетики обратимой реакции переноса энергии из-за необоснованного пренебрежения корреляций троек частиц  $ABB^*$  и  $BAA^*$ , которые имеют тот же порядок величины, что и корреляции типа  $A^*BB$  и  $B^*AA$ . Для обратимой реакции только МТВ дает корректные в бинарном приближении поправки к результатам ИТВ.

# Глава 4

## Магнитные эффекты, ХПЯ и ХПЭ в многоспиновых системах

В данной главе будет рассмотрено влияние внешнего магнитного поля на выход химических реакций и спиновую поляризацию. В частности, будут рассмотрены времяразрешенные магнитные эффекты (ВРМЭ), возникающие при геминальной рекомбинации спин-коррелированных ион-радикальных пар, и явления спиновой поляризации продуктов рекомбинации спин-коррелированных радикальных пар. Особое внимание будет уделено теоретическому рассмотрению многоспиновых систем. Будет рассмотрена зависимость эффективности формирования ХПЯ от внешнего магнитного поля и проведено сравнение расчетов ядерной поляризации с экспериментальными данными для аминокислот. Будет исследована поляризация (ХПЭ) электронного спина – катализатора спин-селективных реакций радикальных пар. Результаты данной главы опубликованы в работах [199, 200, 201, 202, 203, 204].

### 4.1 Обзор литературы

#### 4.1.1 Теоретическое описание эффектов спиновой поляризации, образующейся при геминальной рекомбинации радикальных пар

Эффекты спиновой поляризации в продуктах радикальных реакциях возникают вследствие различной скорости синглет-триплетной конверсии (и, следовательно,

разной реакционной способности) в радикальных парах в различных ядерных состояниях. Это проявляется в неравновесных спектрах магнитного резонанса продуктов таких реакций. Как правило, наблюдается спиновая поляризация ядер – ХПЯ (англ. аббревиатура – CIDNP от Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization), но может наблюдаться и спиновая поляризация электронов – ХПЭ (англ. аббревиатура – CIDEP от Chemically Induced Dynamic Electron Polarization), если один из спинов спин-коррелированной радикальной пары взаимодействует с электронным спином стабильного радикального центра (подробнее об этом – в следующем разделе). Качественное объяснение эффектов ХПЯ было дано в работах [137, 138]. Метод их количественного расчета в сильных магнитных полях был предложен Адрианом [139]. Однако, этот подход оказывается неприемлем в случае произвольной величины внешнего магнитного поля. В этом случае описание эффектов ХПЯ должно производиться при помощи более общего и последовательного метода, изложенного ниже.

Общий формализм. Рассмотрим геминальную радикальную пару (РП). Для расчета ядерной поляризации диамагнитных продуктов геминальной рекомбинации (геминальной ХПЯ), т.е. вероятности рекомбинации РП с определенной ядерной спиновой конфигурацией, необходимо решить следующее уравнение для электронно-ядерной спиновой матрицы плотности  $\hat{\sigma}_{RP}$ :

$$\partial_t \hat{\sigma}_{RP}(\mathbf{r}, t) = \left( \hat{\hat{L}} + \hat{\hat{V}}(\mathbf{r}) + \hat{\mathcal{L}}_r \right) \hat{\sigma}_{RP}(\mathbf{r}, t) \quad (4.1.1)$$

Здесь  $r$  – расстояние между партнерами в РП,  $\hat{\hat{L}}$  – свободный (не зависящий от расстояния) лиувиллиан РП, состоящий из 2 частей:  $\hat{\hat{L}} = i\hat{\hat{\Omega}} + \hat{\hat{R}}$ , где  $\hat{\hat{\Omega}}$  – лиувиллевский оператор, задающий динамические зееманово и сверхтонкое взаимодействия, а  $\hat{\hat{R}}$  описывает релаксацию электронных и ядерных спинов. Оператор  $\hat{\hat{V}}$ , зависящий от  $r$ , описывает рекомбинацию и спиновый обмен и может быть представлен в виде суммы динамической и стохастической частей:  $\hat{\hat{V}} = \hat{W} + i\hat{J}$ . Здесь  $\hat{W}$  описывает рекомбинацию РП, а  $\hat{J}$  – обменное взаимодействие. Оператор  $\hat{\mathcal{L}}_r$  описывает относительное движение радикалов посредством континуальной диффузии:  $\hat{\mathcal{L}} = D\nabla^2 = D\Delta$ , где  $D$  – относительный коэффициент диффузии радикалов.

Далее мы будем рассматривать задачу в контактном приближении, в рамках которого  $\hat{\hat{V}}$  и начальная матрица плотности  $\hat{\sigma}_0 = \hat{\sigma}_{RP}(r, t = 0)$ , записываются следу-

ющим образом:

$$\hat{V} = \hat{V}_0 \frac{\delta(r - R)}{4\pi R^2} = (\hat{K} + i\hat{J}_0) \frac{\delta(r - R)}{4\pi R^2}, \quad \hat{\sigma}_0 = \hat{\sigma}^{(in)} \frac{\delta(r - R)}{4\pi R^2}. \quad (4.1.2)$$

Здесь  $\hat{\sigma}^{(in)}$  задает начальное спиновое состояние РП, и ее след нормирован на 1. Операторы  $\hat{K}$  и  $\hat{J}_0$  описывают контактные спин-селективную рекомбинацию и спиновый обмен. Как было показано ранее [45], в этом случае для ядерной матрицы плотности диамагнитных продуктов реакции  $\hat{\sigma}$  можно получить следующее выражение:

$$\hat{\sigma} = \text{Tr}_{e_1 e_2} \left( \hat{K} (1 + \hat{G}^L(R|R, 0) \hat{V}_0)^{-1} \hat{G}^L(R|R, 0) \hat{\sigma}_{in} \right) = \text{Tr}_{e_1 e_2} \left( \hat{U}_0 \hat{\sigma}^{(in)} \right). \quad (4.1.3)$$

Здесь  $\text{Tr}_{e_1 e_2}$  обозначает след по электронным состояниям радикалов,  $\hat{U}_0 = \hat{K} (1 + \hat{G}^L(R|R, 0) \hat{V}_0)^{-1} \hat{G}^L(R|R, 0)$ . Мы также ввели функцию Грина  $\hat{G}(r|r_0, t)$ , являющуюся решением уравнения:

$$(\partial_t - \hat{\mathcal{L}}_r - \hat{L}) \hat{G}(r|r_0, t) = \frac{\delta(r - r_0)}{4\pi r r_0} \delta(t). \quad (4.1.4)$$

Для случая континуальной диффузии радикалов ее контактное значение равно [108]:

$$\hat{G}(R|R, t) = \frac{1}{k_D} \cdot \mathcal{G}(t) \exp \left( \hat{L}t \right), \quad \text{где } \mathcal{G}^L(s) = \frac{1}{1 + \sqrt{s\tau_d}}. \quad (4.1.5)$$

Здесь  $\tau_d = R^2/D$  – среднее время жизни РП,  $k_D = 4\pi RD$ .

Вид операторов. При описании спиновой эволюции мы пренебрежем спиновой релаксацией (обычно несущественной на временах порядка  $\tau_d$ ) и будем принимать во внимание только зееманово взаимодействие с полем  $\mathbf{B}_{pol}$  и СТВ, задаваемые следующим гамильтонианом РП:

$$\hat{\mathcal{H}}^{(RP)} = \omega_1 \hat{S}_{1z} + \omega_2 \hat{S}_{2z} + \sum_i a_i^{(1)} \left( \hat{\mathbf{S}}_1, \hat{\mathbf{I}}_i^{(1)} \right) + \sum_j a_j^{(2)} \left( \hat{\mathbf{S}}_2, \hat{\mathbf{I}}_j^{(2)} \right). \quad (4.1.6)$$

Здесь  $\omega_{1,2} = g_{1,2}\beta B_{pol}$  – электронные зеемановы частоты 1 и 2 радикалов,  $g_{1,2}$  –  $g$ -факторы радикалов,  $\beta$  – гиромагнитное отношение,  $a_i^{(k)}$  – значение  $i$ -й константы СТВ  $k$ -го радикала,  $\hat{\mathbf{S}}_{1,2}$  – операторы электронного спина радикалов,  $\hat{\mathbf{I}}_i^{(k)}$  – оператор  $i$ -го ядерного спина  $k$ -го радикала. Лиувиллиан  $\hat{\Omega}$  можно выразить через гамильтониан  $\hat{\mathcal{H}}^{(RP)}$  обычным образом:

$$\hat{\Omega}_{ij,kl} = \hat{\mathcal{H}}_{lj}^{(RP)} \delta_{ki} - \hat{\mathcal{H}}_{ik}^{(RP)} \delta_{jl}. \quad (4.1.7)$$

Здесь  $\delta_{ik}$  – символ Кронекера. Тогда Лаплас-образ  $\hat{G}$  при  $s = 0$  имеет вид:

$$\hat{G}_{ij,kl}^L(R|R, 0) = \sum_{m,n} \hat{T}_{im} \hat{T}_{ln} \hat{T}_{mk}^{-1} \hat{T}_{nj}^{-1} \mathcal{G}^L(i\mathcal{E}_m - i\mathcal{E}_n). \quad (4.1.8)$$

Здесь  $\mathcal{E}_i$  – собственные значения  $\hat{\mathcal{H}}^{(RP)}$  (уровни энергии РП),  $\hat{T}$  – матрица собственных векторов  $\hat{\mathcal{H}}^{(RP)}$ .

В лиувиллиане  $\hat{V}_0$  (4.1.2), (4.1.3) можно пренебречь обменным взаимодействием  $\hat{J}_0$  (причина этого приведена ниже). Оставшаяся часть лиувиллиана  $\hat{V}_0(\hat{K})$  описывает спин-спектральную контактную рекомбинацию РП (в нашем случае – рекомбинацию их синглетного электронного состояния РП).

Низковязкостное приближение. Как было показано в работе [46], задача о вычислении  $\hat{\sigma}$  существенно упрощается в низковязкостном приближении, предполагающем, что произведение любого собственного значения  $\hat{\mathcal{H}}^{(RP)}$  и времени жизни РП  $\tau_d$  мало. В этом случае  $\hat{G}(R|R, t)$  можно записать следующим образом:

$$\hat{G}(R|R, t) = \hat{G}_0(R|R, t) + \left( \hat{\hat{G}}(R|R, t) - \hat{G}_0(R|R, t) \right). \quad (4.1.9)$$

Здесь  $\hat{G}_0(R|R, t)$  пропорциональна единичному оператору с коэффициентом  $\mathcal{G}(t)$ . В низковязкостном приближении разность  $\hat{G} - \hat{G}_0$ , отвечающая за электронные синглет-триплетные переходы в РП, рассматривается как малое возмущение по сравнению с  $\hat{G}_0$ . Разлагая общую формулу (4.1.3) можно получить следующий результат для  $\hat{U}_0$ :

$$\hat{U}_0 = \hat{U}_0^{(0)} + \hat{U}_0^{(1)} + \hat{U}_0^{(2)} + \dots, \quad (4.1.10)$$

где

$$\begin{aligned} \hat{U}_0^{(0)} &= \hat{K} \left( 1 + \hat{G}_0^L(R|R, 0) \hat{V}_0 \right)^{-1} \hat{G}_0^L(R|R, 0), \\ \hat{U}_0^{(1)} &= \hat{K} \left( 1 + \hat{G}_0^L(R|R, 0) \hat{V}_0 \right)^{-1} \left( \hat{G}^L(R|R, 0) - \hat{G}_0^L(R|R, 0) \right) \left( 1 + \hat{G}_0^L(R|R, 0) \hat{V}_0 \right)^{-1} \end{aligned} \quad (4.1.11)$$

Мы не будем приводить дальнейшее разложение  $\hat{U}_0$  и приводить громоздкие результаты для  $\hat{U}_0^{(i)}$  ( $i > 1$ ). Для случая РП, образованной в триплетном электронном состоянии, для  $ij$ -го элемента ядерного матрицы плотности диамагнитной молекулы можно получить следующую формулу [46]:

$$\sigma_{ij} = \frac{k_r/k_D}{1 + k_r/k_D} \sum_{\gamma, k} \hat{G}_{Si, Sj; T_\gamma k, T_\gamma k} n_{T_\gamma k}, \quad (4.1.12)$$

где  $k$  – реакционная константа скорости рекомбинации из синглетного состояния РП. Индексы  $S$ ,  $T_\alpha$  обозначают синглетное и триплетные ( $T_+$ ,  $T_0$ ,  $T_-$ ) электронные

состояния РП соответственно,  $i, j$  – ее ядерные состояния. Существенным преимуществом низковязкостного приближения, значительно облегчающим численный и аналитический расчет эффектов ХПЯ, является то, что в нем достаточно найти лишь ограниченное число элементов тензора  $\hat{\tilde{G}}$  (4.1.8). Также следует отметить, что результат (4.1.12) не зависит от обменного взаимодействия.

Результаты для синглетного предшественника могут быть получены аналогичным образом. В общем случае значения поляризаций, образующихся при синглетном  $P_S$  и триплетном  $P_T$  предшественниках связаны соотношением [45, 46]:

$$P_S = -\frac{3}{1 + k_r/k_D} P_T. \quad (4.1.13)$$

Таким образом, при смене мультиплетности предшественника знак поляризации меняется на противоположный, кроме того, поляризация для синглетного предшественника, как правило, заметно слабее поляризации при триплетном предшественнике.

В случае большого числа магнитных ядер радикалов, когда для расчета поляризации требуется рассматривать большое число спиновых переходов, можно использовать полуклассическое приближение для СТВ [124]. Принципы полуклассического приближения изложены в разделе 2.3.4, посвященному реакциям ВЭО. Использование данного приближения для расчета ХПЯ было впервые предложено Осинцевым и соавторами [173]. При этом было предложено квантовомеханически учитывать ядра, поляризация которых непосредственно исследуется, тогда как все остальные магнитные ядра следует рассматривать полуклассически.

Несмотря на то, что изложенные выше методы использовались для ХПЯ, их можно легко адаптировать для описания ХПЭ продуктов радикальных реакций, соответствующим образом изменяя гамильтониан радикальной пары.

В данной работе описанные выше теоретические методы будут использованы для описания полевых зависимостей ХПЯ, образующейся в фотохимических реакциях аминокислот, и определения магниторезонансных параметров короткоживущих радикалов.

#### 4.1.2 Спиновый катализ в химических реакциях

Как уже отмечалось выше, синглет-триплетная ИКК часто является лимитирующей стадией радикальных химических реакций. Под воздействием света или радиации радикальные пары часто образуются в определенном спиновом состоянии (синглетном или триплетном), в то время как их рекомбинация эффективно протекает только из их синглетного состояния. Вследствие этого переходы электронных спинов могут играть ключевую роль в химических и приводить к различным магнитным эффектам в химических реакциях. В частности, известно явление спинового катализа [50, 51, 53, 54], которое в последнее привлекло значительное внимание исследователей. Основным в явлении спинового катализа является представление о спиновой триаде [50, 51] – системе трех электронных спинов  $R_1^\bullet$ ,  $R_2^\bullet$  и  $R_3^\bullet$ , где  $R_1^\bullet$  и  $R_2^\bullet$  в начальный момент времени образуют спин-коррелированную пару, а  $R_3^\bullet$  – стабильный спин-катализатор, иногда [47] называемый спином-“наблюдателем”. Как правило, рекомбинация радикалов  $R_1^\bullet$  и  $R_2^\bullet$  селективно протекает из их коллективного синглетного спинового состояния, в то время как триплетное состояние нереакционноспособно. В ситуации, когда ИКК является лимитирующей стадией реакции, обменное взаимодействие между стабильным спином и  $R_1^\bullet$  (или  $R_2^\bullet$ ) ускоряет реакцию  $R_1^\bullet + R_2^\bullet \rightarrow \text{Продукты}$ , вызывая изменения спинового состояния радикальной пары [ $R_1^\bullet \dots R_2^\bullet$ ]. По этой причине стабильный спиновый центр может рассматриваться как спиновый катализатор: как и любой другой катализатор  $R_3^\bullet$  не расходуется в химической реакции, но ускоряет ее протекание. Такие эффекты ранее наблюдались экспериментально для ряда радикальных реакций [52, 205, 206, 207, 208, 209, 210]. Примеры катализа радикальных реакций парамагнитными спиновыми катализаторами подробно рассмотрены в обзоре Бучаченко и Бердинского [50].

Следует отметить, что спин-наблюдатель (не участвующий непосредственно в реакции, но катализирующий ее протекание) может приобретать существенную неравновесную спиновую поляризацию – химическую поляризацию электронов (ХПЭ) [47, 48, 49, 211, 212, 213, 214, 215, 216]. Таким образом ХПЭ стабильных спиновых центров может быть индикатором калитической активности парамагнитных центров. Поляризация электронного спина-наблюдателя исследовалась экспериментально в фотосинтетических центрах бактерий в работах Хоффа и соавторов [211]. Как было показано позже, методология спина-наблюдателя может использоваться

для изучения спиновой динамики спиновой триады [47, 48, 49, 214, 215]. Поскольку временное разрешение метода ЭПР ограничено несколькими десятками наносекунд, данный метод не позволяет регистрировать спектры радикалов с более короткими временами жизни. В то же время, спиновая и реакционная динамика триады может существенно влиять на спектр ЭПР стабильного парамагнитного продукта реакции (в данном случае  $R_3^\bullet$ ). Из спектров ЭПР (ХПЭ) может быть получена информация о трехспиновой системе. Таким образом, спин-катализатор  $R_3^\bullet$  не расходуется в химических реакциях, но, тем не менее, вовлечен в спиновую динамику всей трехспиновой системы. Вследствие этого его спектры ЭПР содержат информацию о магниторезонансных параметрах триады. В фотосинтетических центрах фаза спектров ХПЭ спина-наблюдателя может быть использована для определения знака и величины обменных взаимодействий между спинами  $R_1^\bullet$  (или  $R_2^\bullet$ ) и  $R_3^\bullet$  [47, 215, 217]. В сущности ХПЭ стабильного спина в данном случае аналогично эффектам ХПЯ, наблюдавшихся в спектрах ЯМР диамагнитных продуктов радикальных реакций [30]. Стабильные радикалы также могут приобретать неравновесную спиновую поляризацию в присутствии триплетных возбужденных молекул [218, 219, 220, 221, 222, 223], что объясняется механизмом триплет-радикальных пар [220], подробно описанным, например, в работе [224]. В триплет-радикальном механизме интегральная и мультиплетная ХПЭ образуются за счет неадиабатических переходов между квартетным и реакционным дублетным состояниями триплет-радикальной пары. Этот механизм в некоторой степени похож на механизм образования ХПЭ стабильного радикала в спиновых триадах, хотя и не идентичен, поскольку в последнем случае спиновая динамика протекает с участием спинов трех неспаренных электронов, а не пары, образованной радикалом и триплетной молекулой.

В полярных растворах спиновые триады могут образовываться в результате реакции возбужденной молекулы донора  $D^*$  и молекулы  $A\text{-}Sp\text{-}C^\bullet$ , состоящей из стабильного радикального центра  $C^\bullet$ , акцептора электронов  $A$  и мостика  $Sp$  [207]. Перенос электрона с возбужденного донора  $D^*$  на  $A$  приводит к образованию радикаль-бирадикальной пары (РБП)  $D^{\bullet+}\text{---}A^{\bullet-}\text{-}Sp\text{-}C^\bullet$ . В неполярных растворах трехспиновые системы могут образовываться радиационнохимически [225, 226]. В начальный момент времени радикалы  $D^{\bullet+}$  и  $A^{\bullet-}$  находятся в спин-коррелированном состоянии (синглетном или триплетном в зависимости от спиновой мультиплетности предшес-

ственника  $D^*$ ) и рекомбинируют только из синглетного состояния, давая стабильный продукт, содержащий радикальный центр  $C^\bullet$ . В РБП спиновый центр  $C^\bullet$  играет роль спина-катализатора и спина-наблюдателя, поскольку он не исчезает в реакциях РБП и его обменное взаимодействие с неспаренным электронным спином радикала  $A^{\bullet-}$  влияет на спиновую динамику всей триады, вызывая изменения спинового состояния пары  $[D^{\bullet+} + A^{\bullet-}]$ . Влияние внешнего магнитного поля на эффективность рекомбинации РБП было детально изучено в теоретической работе [55]. Было показано, что изучение магнитных эффектов в рекомбинации РБП дает принципиальную возможность определять обменное взаимодействие  $J$  между спиновыми центрами бирадикала. В зависимости эффективности рекомбинации от магнитного поля при этом имеется характерный экстремум в поле, равном  $J$  ( $J$ -резонанс). Похожие эффекты были позже изучены теоретически в работе [227].

В данной работе будет исследована теоретически ХПЭ стабильного радикала после рекомбинации РБП, по аналогии с работами [47, 48, 49, 214, 215] будет изучена возможность определения магниторезонансных параметров спиновой триады по спектрам ХПЭ спина-наблюдателя (спина-катализатора).

#### 4.1.3 Метод времяразрешенных магнитных эффектов

Метод времяразрешенных магнитных эффектов (ВРМЭ) в рекомбинационной флуоресценции спин-коррелированных пар является эффективным методом исследования свойств короткоживущих ион-радикалов, которые образуются при воздействии ионизирующего излучения на неполярных растворы [30, 41, 42, 56, 57, 58, 59, 228, 229, 230, 231, 232]. Как правило, ВРМЭ определяется как отношение кинетик рекомбинационной флуоресценции в присутствии и отсутствии внешнего магнитного поля. Высокое временное разрешение метода (порядка одной наносекунды) позволяет изучать короткоживущие парамагнитные частицы, которые зачастую невозмож но регистрировать традиционным методом ЭПР. ВРМЭ могут использоваться для определения констант СТВ и  $g$ -факторов ион-радикалов в неполярных растворах [41, 42, 56, 57, 58, 59, 231, 232, 233].

До сих пор метод ВРМЭ применялся для изучения ион-радикалов, имеющих либо набор магнито-эквивалентных ядер, либо неразрешенный спектр ЭПР. Здесь и далее под эквивалентными ядрами мы будем иметь виду ядра, имеющие оди-

наковые константы СТВ с неспаренным электроном. Для обоих случаев теория ВРМЭ хороша развита, были получены аналитические выражения, описывающие спиновую эволюцию ИРП, которые хорошо описывают экспериментальные данные [30, 59, 124, 125, 234, 235]. Что касается ион-радикалов, содержащих неэквивалентные ядра, для них известны выражения для спиновой эволюции в сильном внешнем магнитном поле [30, 234], но не в нулевом поле. Тем не менее, проведенные численные расчеты показывают, что метод ВРМЭ является перспективным для изучения ион-радикалов, содержащих неэквивалентные ядра [125, 232].

Основные принципы метода ВРМЭ. В экспериментах по ВРМЭ под воздействием короткого импульса ионизирующего излучения на растворы акцепторов электронов  $A$  и дырок  $D$  быстро образуются ион-радикальные пары (ИРП) в синглетном спиновом состоянии  ${}^1[A^{\bullet-} \dots D^{\bullet+}]$ . В качестве одного из партнеров  $A$  и  $D$  всегда выбирается люминофор с достаточным квантовым выходом люминесценции и временем жизни  $\tau_f$ . В неполярных растворах рекомбинация ИРП неселективна по спинам и протекает с одинаковой скоростью из синглетного и триплетных состояний пары, но флуоресценция наблюдается только для продуктов рекомбинации ИРП из синглетного состояния. Начальное электронное спиновое состояние ИРП может изменяться из-за СТВ, различия  $g$ -факторов ион-радикалов и парамагнитной релаксации. Первые два фактора вызывают характерные квантовые биения в кинетике ВРМЭ, что является проявлением спиновой когерентности в радикальных реакций. Из частот биений можно определить константы СТВ партнеров по ИРП и разницу их  $g$ -факторов.

Если время флуоресценции  $\tau_f$  является достаточно коротким, интенсивность флуоресценции  $I_B(t)$ , наблюдаемой во внешнем магнитном поле  $B$ , описывается уравнением [236]:

$$I_B(t) = F(t) \left( \theta \rho_{SS}^B(t) + \frac{1}{4}(1 - \theta) \right), \quad (4.1.14)$$

где  $F(t)$  – распределение по временам жизни ИРП,  $\theta$  – доля рекомбинирующих пар, образовавшихся из одного предшественника (геминальных пар),  $\rho_{SS}^B(t)$  – населенность их синглетного спинового состояния. Уравнение (4.1.14) подразумевает одинаковые скорости рекомбинации геминальных и негеминальных пар. Точность этого предположения проверялась в работе [237] при помощи Монте-Карло моделирования процессов рекомбинации в радиационных треках. Эти исследования показали, что

отношение скоростей рекомбинации геминальных и негеминальных пар перестает зависеть от времени на временах больше нескольких пикосекунд.

Зная поведение  $\rho_{SS}(t)$  в высоком магнитном поле  $B$  можно получить спектр ЭПР ИРП, выполняя преобразование Фурье. К сожалению, для получения этой величины из кинетики  $I_B(t)$  требуется разделить ее на функцию  $F(t)$ , значение которой неизвестно. Чтобы избавиться от данного фактора, как правило, изучают отношение кинетик флуоресценции в высоком и нулевом магнитных полях. Именно эта величина и носит название ВРМЭ (англ. – MFE от Magnetic Field Effect), и выражение для нее имеет вид:

$$\text{MFE}(t) = \frac{I_B(t)}{I_0(t)}. \quad (4.1.15)$$

В простейшем случае очень короткого времени  $\tau_f$  и “мгновенного” формирования ИРП кинетика ВРМЭ не зависит от  $F(t)$ :

$$\text{MFE}(t) = \frac{\theta \rho_{SS}^B(t) + \frac{1}{4}(1-\theta)}{\theta \rho_{SS}^0(t) + \frac{1}{4}(1-\theta)}. \quad (4.1.16)$$

Для уточнения анализа требуется учесть как конечность  $\tau_f$ , так и зависимость  $F(t)$  от времени, равно как и распределение по временам образования ИРП. Тогда выражение для рекомбинационной флуоресценции принимает вид:

$$I_{0,B}(t) = \frac{1}{\tau_f} \int_{-\infty}^t d\tau \exp\left(-\frac{t-\tau}{\tau_f}\right) \int_{-\infty}^\tau d\xi F(\tau - \xi) \times \left\{ \theta \rho_{SS}^{0,B}(\tau - \xi) + \frac{1}{4}(1-\theta) \right\} G(\xi). \quad (4.1.17)$$

Здесь функция  $G(t)$  учитывает два последних фактора. Как правило,  $G(t)$  аппроксимируется ступенчатой функцией времени:

$$G(t) = \begin{cases} 1/t_g, & -t_g/2 < t < t_g/2; \\ 0, & |t| > t_g/2. \end{cases} \quad (4.1.18)$$

Здесь существенно, что функция  $F(t)$  быстро спадает на малых временах и медленно – на больших. Поэтому для учета реалистичной зависимости  $F(t)$  от времени важны значения функции рекомбинации только на коротких временах  $t \lesssim \tau_f, t_g$ . Для этого функцию  $F(t)$  приближенно заменяют следующей:

$$F(t) \propto \frac{1}{(t+t_0)^{3/2}}, \quad (4.1.19)$$

где значение  $t_0$  зависит от свойств растворителя и подвижностей ион-радикалов .

Методы расчета ВРМЭ. Для описания кинетик ВРМЭ требуется вычислять населенность синглетного состояния ИРП при произвольной величине внешнего магнитного поля. Выражение для  $\rho_{SS}^B(t)$  можно записать следующим образом [124]:

$$\rho_{SS}^B(t) = \frac{1}{4} - \text{Tr} \left\{ \hat{\mathbf{S}}_1 \hat{\mathbf{S}}_2 \hat{\rho}(t) \right\}, \quad (4.1.20)$$

где  $\hat{\rho}(t)$  – матрица плотности ИРП,  $\hat{\mathbf{S}}_i = (\hat{S}_{ix}, \hat{S}_{iy}, \hat{S}_{iz})$  – электронные спиновые операторы первого ( $i = 1$ ) и второго ( $i = 2$ ) радикалов. Эту формулу можно переписать через компоненты спиновых тензоров  $T_{ik}^{(1,2)}(t)$  [125], которые описывают спиновую эволюцию каждого из радикалов:

$$\rho_{SS}^B(t) = \frac{1}{4} + \sum_{i,k} T_{ik}^{(1)}(t) T_{ik}^{(2)}(t), \quad (4.1.21)$$

где  $i, k = x, y, z$  и

$$T_{ik}^{(1)} = \left\langle \text{Tr}_e \left\{ \hat{S}_{1i}(t) \hat{S}_{1k}(0) \right\} \right\rangle, \quad T_{ik}^{(2)} = \left\langle \text{Tr}_e \left\{ \hat{S}_{2i}(t) \hat{S}_{2k}(0) \right\} \right\rangle. \quad (4.1.22)$$

Здесь  $\langle \dots \rangle$  обозначает усреднение по ядерным состояниям ион-радикалов, след бегется по спиновым состояниям электронов.

В сильных магнитных полях  $B \gg a_{eff}$ , где  $a_{eff}$  – эффективная константа СТВ ИРП, для СТВ работает секулярное приближение. Благодаря этому можно получить аналитические выражения для  $\rho_{SS}^B(t)$ . Например, если один из партнеров ИРП имеет два магнитных ядра со спинами  $I_1$  и  $I_2$  и константами  $a_1$  и  $a_2$ , соответственно, а второй партнер не имеет магнитных ядер, решение для  $\rho_{SS}^B(t)$  имеет вид [30, 234]:

$$\begin{aligned} \rho_{SS}^B(t) &= \frac{1}{4} + \frac{\exp(-t/T_1)}{4} + \frac{\exp(-t/T_2)}{2(2I_1+1)(2I_2+1)} \cos \left( \frac{\Delta g \beta B t}{\hbar} \right) \\ &\times \sum_{m_1=-I_1}^{I_1} \cos(m_1 a_1 t) \sum_{m_2=-I_2}^{I_2} \cos(m_2 a_2 t). \end{aligned} \quad (4.1.23)$$

Здесь  $\Delta g = g_1 - g_2$  – разность  $g$ -факторов партнеров ИРП. Здесь также учитывается парамагнитная спиновая релаксация и определены времена  $T_1$  и  $T_2$  продольной и поперечной релаксации соответственно. Другой часто встречающейся ситуацией является случай первого радикала, имеющего  $n_1$  спинов  $\frac{1}{2}$  с константой СТВ  $a_1$  и  $n_2$  спинов  $\frac{1}{2}$  с константой СТВ  $a_2$  и второго радикала, не имеющего магнитных ядер. Тогда  $\rho_{SS}^B(t)$  имеет вид [30, 234]:

$$\rho_{SS}^B(t) = \frac{1}{4} + \frac{\exp(-t/T_1)}{4} + \frac{\exp(-t/T_2)}{2} \left( \cos \frac{a_1 t}{2} \right)^{n_1} \left( \cos \frac{a_2 t}{2} \right)^{n_2} \cos \left( \frac{\Delta g \beta B t}{\hbar} \right). \quad (4.1.24)$$

В более общем случае  $\rho_{SS}^B(t)$  при  $B \gg a_{eff}$  представляется в виде [235]:

$$\rho_{SS}^B(t) = \frac{1}{4} + \frac{\exp(-t/T_1)}{4} + \frac{\exp(-t/T_2)}{2} \sum_{i,k \neq z} T_{ik}^{(1)}(t) T_{ik}^{(2)}(t). \quad (4.1.25)$$

Компоненты тензоров  $T_{ik}^{(1,2)}(t)$  в этом случае достаточно легко вычисляются для произвольного набора магнитных ядер каждого из партнеров.

Для произвольной величины магнитного поля были получены выражения только для случая ион-радикалов с эквивалентными ядрами [30, 234, 235] или неразрешенной сверхтонкой структурой [124], хорошо описывающие экспериментальные кинетики ВРМЭ. Выражения для еще одного специального случая – ион-радикалов с двумя группами эквивалентных ядер – будут получены в данной работе.

## 4.2 Теоретическое исследование полевой зависимости ХПЯ в многоядерных системах

Метод химической поляризации ядер (ХПЯ) ранее применялся для исследования пространственной структуры биологических макромолекул [31, 32, 143, 144]. При этом фото-ХПЯ образуется в результате обратимого переноса электрона или атома водорода в реакциях фотовозбужденного красителя и аминокислот. При этом величина эффекта ХПЯ в биомолекулах зависит не только от пространственной доступности ХПЯ-активных аминокислот, но и от величины внешнего магнитного поля  $B_{pol}$ , в котором образуется поляризация. Первые попытки измерения полевой зависимости ХПЯ в реакциях аминокислот были предприняты в Оксфорде [238, 239, 240], где для переноса образца из поля  $B_{pol}$  в поле ЯМР-спектрометра использовалась пневматическая система шприцев. При этом были экспериментально получены результаты для величины ХПЯ в полях выше 0.1 Т. Недавно разработанная [43] установка для переключения магнитного поля, основанная на быстром механическом позиционировании датчика ЯМР высокого разрешения в пространственно неоднородном магнитном поле сверхпроводящего магнита ЯМР-спектрометра и (или) в магнитном поле, создаваемом дополнительным электромагнитом, расположенным под криостатом сверхпроводящего магнита, позволила провести измерения ХПЯ на ядрах  $^1\text{H}$  в диапазоне магнитных полей от 0 до 7 Т. Для всех ХПЯ-активных аминокислот были обнаружены заметные интегральный и в ряде случаев слабополевой

(в полях менее 100 мТ) мультиплетный эффекты ХПЯ [44, 241]. Общие закономерности формирования ХПЯ во всех случаях похожи, однако положения максимумов в полевых зависимостях ХПЯ во всех случаях разные и зависят от свойств аминокислот. Эти исследования весьма важны для повышения чувствительности и селективности экспериментов по ХПЯ и будут способствовать применению метода ХПЯ для исследования пространственной структуры белков. Для лучшего понимания особенностей формирования ХПЯ необходимо также и последовательное теоретическое исследование проблемы. Кроме того, сравнение теоретических и экспериментальных результатов для ХПЯ аминокислот позволит оценить точность и предсказательную силу современных подходов теоретической спиновой химии. Для теоретического описания ХПЯ в реакциях аминокислот мы применили общий метод, позволяющий рассчитать ХПЯ в многоядерных системах в произвольных магнитных полях. В слабых магнитных полях электронные синглет-триплетные переходы сопровождаются изменением ядерных состояний, что в случае многоядерных систем приводит к сильному увеличению размерности задачи. Поэтому мы рассматривали квантовомеханически только некоторые некоторые протоны, в то время как остальные учитывались полуклассически. Здесь мы провели расчет ХПЯ, образующиеся в реакциях гистидина, тирозина и метионина с возбужденными красителями. При этом структура и магнитные свойства радикала гистидина известны, и эта система может быть использована для отработки теоретических методов описания ХПЯ. Экспериментальные данные для гистидина взяты из работы [44], полевые зависимости ХПЯ тирозина были измерены А. В. Юрковской (МТЦ СО РАН), Ш. Гроссе, К. Мизелем и Х.-М.-Фитом (Свободный университет Берлина), полевые зависимости ХПЯ метионина были измерены А. В. Юрковской, Х.-М. Фитом и С. Е. Корчаком (МТЦ СО РАН, Свободный университет Берлина).

#### 4.2.1 Метод расчета

При количественном сравнении расчетных и экспериментальных результатов необходимо рассмотреть 3 последовательных стадии формирования и регистрации ХПЯ:

- i) формирование неравновесной заселенности ядерных состояний продуктов реакции в магнитном поле  $B_{pol}$ ;
- ii) переключение магнитного поля от величины  $B_{pol}$  до поля  $B_{fin}$  ЯМР-спектрометра,

в котором производится детектирование поляризации;

iii) регистрация ЯМР-спектра продуктов в поле  $B_{fin}$  при помощи импульсной Фурье-спектроскопии.

Схема проведения эксперимента приведена на Рис.4.1.

Формирование неравновесных населенностей ядерных состояний. Чтобы рассчитать неравновесные населенности состояний продуктов фотохимических реакций после завершения первой стадии (Рис.4.1), мы будем использовать результаты решения общего стохастического уравнения Лиувилля для РП в рамках кинематического и низковязкостного приближений, т.е. элементы матрицы плотности продуктов будут рассчитываться по формуле (4.1.12), поскольку начальная мультиплетность рекомбинирующих РП – триплетная. СТВ ряда ядер будет рассматриваться квантовомеханически, а ряда – полуклассически.

Переключение поля. После проведения фотохимических реакций их поляризованные продукты переносятся в ЯМР-спектрометр, где регистрируется спектр ЯМР высокого разрешения. Таким образом, имеет место переключение внешнего магнитного поля с поля поляризации  $B(t \leq \tau_L) = B_{pol}$  до поля регистрации  $B(t = \tau_L + \tau_0) = B_{fin}$  (здесь  $\tau_L$  и  $\tau_0$  – характерные времена облучения и переноса образца, см. Рис.4.1). Здесь мы ограничимся рассмотрением только пар взаимодействующих поляризованных ядер, поскольку это моделирует протоны гистидина и тирозина. В случае метионина взаимодействием между протонами разных групп протонов ( $\alpha$ -,  $\beta$ ,  $\gamma$ - и  $\delta$ -протонов) мы будем пренебрегать, также будет рассматриваться только суммарная ХПЯ протонов всей группы, а не индивидуальных протонов. В молекуле гистидина одну пару взаимодействующих протонов образуют два ароматических протона в положениях H2 и H4, а другую – два  $\beta$ -CH<sub>2</sub>-протона. В тирозине имеется три пары связанных протонов, при этом первая (H2,3) и вторая группы (H5,6) будут считаться эквивалентными, поскольку их сигналы в спектрах ЯМР практически совпадают и выглядят, как два дублета. Также в спектрах есть небольшое расщепление, вызванное слабым спин-спиновым взаимодействием H2 с H5 и H3 с H6, которым, однако, мы будем пренебрегать. Если учитывать только взаимодействия внутри одной пары (вицинальные спин-спиновые взаимодействия) спектр ЯМР в точности соответствует спектру слабосвязанной системы двух спинов (AX-система). Третью пару образуют два  $\beta$ -CH<sub>2</sub>-протона. В обоих случаях (гистидина и тирозина)

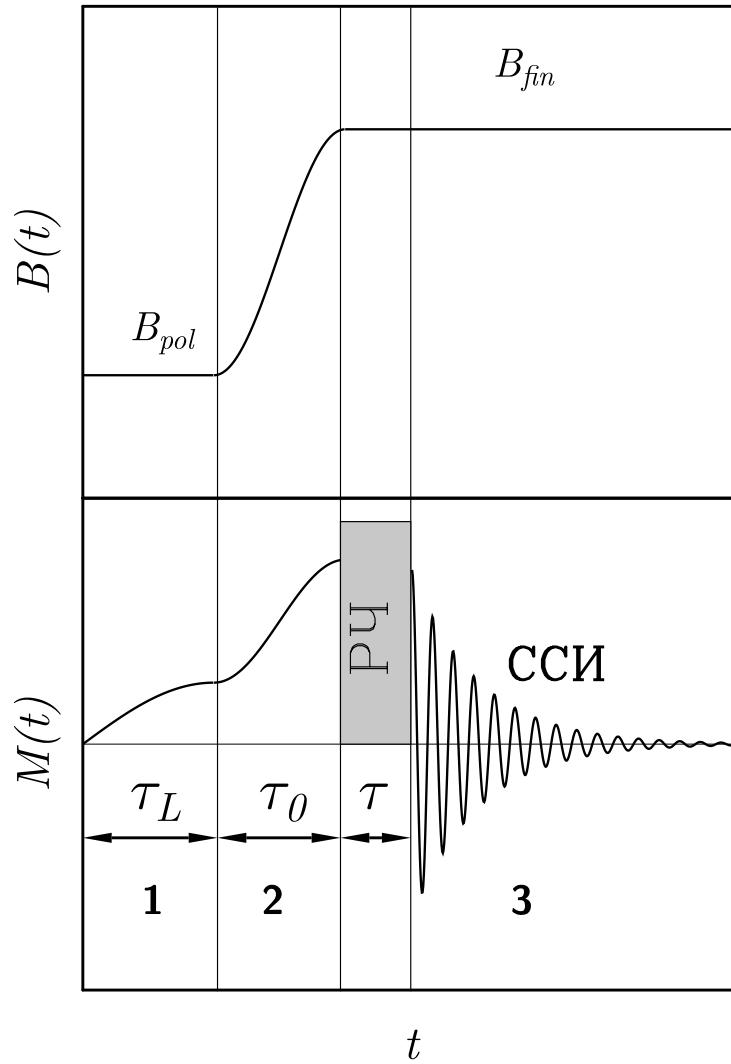


Рис. 4.1: Схема ХПЯ-эксперимента, включающая 3 стадии: формирования ХПЯ, переключения поля и регистрации сигнала спада свободной индукции (ССИ) и спектра ХПЯ (ЯМР). Типичные параметры: времена облучения  $\tau_L=0.1\text{-}1$  с, времена переключения поля  $\tau_0=0.8\text{-}1$  с, длительности РЧ-импульса  $\tau=1\text{-}60$  мс. На рисунке показаны временные зависимости магнитного поля  $B(t)$  и намагниченности спинов  $M(t)$

$\beta$ -CH<sub>2</sub>-протоны образуют систему ABX с протоном  $\alpha$ -CH. Спиновая плотность на последнем в промежуточных радикалах пренебрежимо мала и здесь учитываться не будет. Поэтому рассмотрение ограничено парами взаимодействующих спинов.

Для каждой пары скалярно связанных ядер переключение поля описывается следующим зависящим от времени гамильтонианом:

$$\hat{\mathcal{H}}(t) = -\nu(t)(1 - \sigma_1)\hat{I}_{1z} - \nu(t)(1 - \sigma_2)\hat{I}_{2z} + J(\hat{\mathbf{I}}_1 \cdot \hat{\mathbf{I}}_2), \quad (4.2.1)$$

где  $\nu(t) = g_N \beta_N B(t) / 2\pi\hbar$ ,  $\sigma_{1,2}$  – химические сдвиги протонов,  $J$  – константа спин-спинового взаимодействия. Здесь энергия измеряется в частотных единицах, что типично для ЯМР (в радикалах, напомним, энергия изменяется в единицах магнитного поля). Собственные вектора гамильтониана имеют вид:

$$|1\rangle = |\alpha\alpha\rangle, \quad |2\rangle = \cos\theta(t)|\alpha\beta\rangle - \sin\theta(t)|\beta\alpha\rangle, \quad (4.2.2)$$

$$|3\rangle = \sin\theta(t)|\alpha\beta\rangle + \cos\theta(t)|\beta\alpha\rangle, \quad |4\rangle = |\beta\beta\rangle,$$

где  $\tan 2\theta(t) = J/(\nu(t)\Delta\sigma)$ ,  $\Delta\sigma = \sigma_1 - \sigma_2$ . Если  $\tau_0$  достаточно длинное, а именно, при  $\tau_0 \gtrsim (\pi J)^{-1}$  изменение поля можно считать адиабатическим [30], т.е. населенности  $p_i$  собственных состояний (4.2.2) не изменяются в ходе переключения поля. Тогда населенность  $i$ -го собственного состояния гамильтониана  $P_i$  (4.2.1) при  $B = B_{fin}$  равна

$$P_i = p_i(t = \tau_L + \tau_0) = p_i(t = \tau_L) = \langle i|\hat{\sigma}|i\rangle|_{t=\tau_L}. \quad (4.2.3)$$

Элементы матрицы плотности  $\hat{\sigma}$  в конце первой стадии численно рассчитываются по формуле (4.1.12). Из (4.2.3) в случае двух связанных ядер можно получить для  $P_i$ :

$$P_1 = \hat{\sigma}_{\alpha\alpha,\alpha\alpha}, \quad P_2 = \cos^2 \theta_{pol} \hat{\sigma}_{\alpha\beta,\alpha\beta} + \sin^2 \theta_{pol} \hat{\sigma}_{\beta\alpha,\beta\alpha} - \sin 2\theta_{pol} \operatorname{Re}\{\hat{\sigma}_{\alpha\beta,\beta\alpha}\} \quad (4.2.4)$$

$$P_3 = \sin^2 \theta_{pol} \hat{\sigma}_{\alpha\beta,\alpha\beta} + \cos^2 \theta_{pol} \hat{\sigma}_{\beta\alpha,\beta\alpha} + \sin 2\theta_{pol} \operatorname{Re}\{\hat{\sigma}_{\alpha\beta,\beta\alpha}\}, \quad P_4 = \hat{\sigma}_{\beta\beta,\beta\beta}.$$

Здесь

$$\theta_{pol} = \theta(t = \tau_L) = \frac{1}{2} \arctan \left( \frac{J}{\Delta\sigma\nu_{pol}} \right), \quad \nu_{pol} = g_N \beta_N B_{pol} / 2\pi\hbar. \quad (4.2.5)$$

Импульсные спектры ЯМР в присутствии ХПЯ. При  $B = B_{fin}$  ( $t = \tau_L + \tau_0$ ) собственные вектора (4.2.2) принимают вид

$$|1\rangle_{fin} = |\alpha\alpha\rangle, \quad |2\rangle_{fin} = \cos\theta_{fin}|\alpha\beta\rangle - \sin\theta_{fin}|\beta\alpha\rangle, \quad (4.2.6)$$

$$|3\rangle_{fin} = \sin\theta_{fin}|\alpha\beta\rangle + \cos\theta_{fin}|\beta\alpha\rangle, \quad |4\rangle_{fin} = |\beta\beta\rangle,$$

где  $\theta_{fin}$  является углом  $\theta$  при  $B = B_{fin}$ :

$$\theta_{fin} = \theta(t = \tau_L + \tau_0) = \frac{1}{2} \arctan \left( \frac{J}{\Delta \sigma \nu_{fin}} \right), \quad \nu_{fin} = g_N \beta_N B_{fin} / 2\pi\hbar. \quad (4.2.7)$$

Например, для ароматических протонов тирозина  $\theta_{fin} = 2.4^\circ$  (AX-система), в для  $\beta\text{-CH}_2$  имеем  $\theta_{fin} = -6.5^\circ$  (AB-система). Спектр ЯМР пары протонов (как AB-, так и AX-системы) состоит из четырех линий на частотах:

$$\begin{aligned} \nu_1 &= \nu_{3 \rightarrow 4} = \bar{\nu} - C + J/2, & \nu_2 &= \nu_{1 \rightarrow 2} = \bar{\nu} - C - J/2, \\ \nu_3 &= \nu_{2 \rightarrow 4} = \bar{\nu} + C + J/2, & \nu_4 &= \nu_{1 \rightarrow 3} = \bar{\nu} + C - J/2. \end{aligned} \quad (4.2.8)$$

где  $\bar{\nu} = \nu_{fin}(1 - \sigma_1/2 - \sigma_2/2)$ ,  $C = \frac{1}{2}\sqrt{J^2 + \Delta\sigma^2\nu_{fin}^2}$ . При детектировании ХПЯ методом ЯМР медленного прохождения интенсивность линии  $L_{i \rightarrow j}$ , соответствующей переходу  $i \rightarrow j$ , прямо пропорциональна разности населенностей  $(P_i - P_j)$ . Однако, в случае импульсного детектирования спектров ЯМР с использованием неселективных импульсов ситуация усложняется [135]: вид спектра существенно зависит от угла поворота намагниченности РЧ-импульсом  $\varphi = g_N \beta_N B_1 \tau / \hbar$  (здесь  $B_1$  – амплитуда РЧ-импульса,  $\tau$  – его длительность) [135]. Более подробно эта зависимость обсуждается в пятой главе, здесь мы ограничимся только случаем двух взаимодействующих поляризованных ядер, когда интенсивности  $L_{i \rightarrow j}$  линий спектра на частотах  $\nu_i$  имеют вид [242]:

$$\begin{aligned} L_{3 \rightarrow 4} &= \frac{\sin \varphi}{2} \left( \sin^2 \frac{\varphi}{2} z_+ (P_1 - P_3) - \sin^2 \frac{\varphi}{2} z_0 (P_2 - P_3) + \cos^2 \frac{\varphi}{2} z_+ (P_3 - P_4) \right), \\ L_{1 \rightarrow 2} &= \frac{\sin \varphi}{2} \left( \cos^2 \frac{\varphi}{2} z_- (P_1 - P_2) - \sin^2 \frac{\varphi}{2} z_0 (P_2 - P_3) + \sin^2 \frac{\varphi}{2} z_- (P_2 - P_4) \right), \\ L_{2 \rightarrow 4} &= \frac{\sin \varphi}{2} \left( \sin^2 \frac{\varphi}{2} z_- (P_1 - P_2) + \sin^2 \frac{\varphi}{2} z_0 (P_2 - P_3) + \cos^2 \frac{\varphi}{2} z_- (P_2 - P_4) \right), \\ L_{1 \rightarrow 3} &= \frac{\sin \varphi}{2} \left( \cos^2 \frac{\varphi}{2} z_+ (P_1 - P_3) + \sin^2 \frac{\varphi}{2} z_0 (P_2 - P_3) + \sin^2 \frac{\varphi}{2} z_+ (P_3 - P_4) \right). \end{aligned} \quad (4.2.9)$$

Здесь  $z_+ = (1 + \sin 2\theta_{fin})$ ,  $z_- = (1 - \sin 2\theta_{fin})$ ,  $z_0 = \cos^2 2\theta_{fin}$ . Уравнения (4.2.9) для  $L_{i \rightarrow j}(\varphi)$  можно переписать в терминах трех величин, которые удобно использовать для характеристики ХПЯ: интегральной намагниченности каждого спина (интегральной ХПЯ) и взаимной ориентации спинов в неравновесном состоянии (мультиплетной ХПЯ). Интегральная ХПЯ каждого спина определяется через среднее значение соответствующего спинового оператора [30]:

$$\begin{aligned} \langle \hat{I}_{1z} \rangle &= \text{Tr}\{\hat{I}_{1z} \hat{P}\} = \frac{P_1 + \cos 2\theta_{fin}(P_2 - P_3) - P_4}{2}, \\ \langle \hat{I}_{2z} \rangle &= \text{Tr}\{\hat{I}_{2z} \hat{P}\} = \frac{P_1 - \cos 2\theta_{fin}(P_2 - P_3) - P_4}{2}, \end{aligned} \quad (4.2.10)$$

где  $\hat{P}$  – диагональная матрица с элементами  $P_i$  в базисе (4.2.6). Мультиплетная ХПЯ определяется как [30]

$$\langle \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} \rangle = \text{Tr}\{\hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} \hat{P}\} = \frac{P_1 - P_2 - P_3 + P_4}{4}. \quad (4.2.11)$$

При  $\theta_{fin} \rightarrow 0$  (что соответствует, например, ароматическим протонам гистидина и тирозина) система (4.2.9) описывает поведение поляризованной AX-системы в импульсном ЯМР и выражения (4.2.10) упрощаются:

$$\langle \hat{I}_{1z} \rangle = \frac{P_1 + P_2 - P_3 - P_4}{2}, \quad \langle \hat{I}_{2z} \rangle = \frac{P_1 - P_2 + P_3 - P_4}{2}. \quad (4.2.12)$$

В этом случае вклад от интегральной ХПЯ изменяется пропорционально  $\sin \varphi$ , а вклад мультиплетной ХПЯ приводит к нутациям с двойной частотой и пропорционален  $\sin 2\varphi$  [243]. Поэтому систему (4.2.9) можно переписать в виде:

$$\begin{aligned} L_{3 \rightarrow 4} &= \frac{\langle \hat{I}_{2z} \rangle}{2} \sin \varphi - \frac{\langle \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} \rangle}{2} \sin 2\varphi, \\ L_{1 \rightarrow 2} &= \frac{\langle \hat{I}_{2z} \rangle}{2} \sin \varphi + \frac{\langle \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} \rangle}{2} \sin 2\varphi, \\ L_{4 \rightarrow 2} &= \frac{\langle \hat{I}_{1z} \rangle}{2} \sin \varphi - \frac{\langle \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} \rangle}{2} \sin 2\varphi, \\ L_{1 \rightarrow 3} &= \frac{\langle \hat{I}_{1z} \rangle}{2} \sin \varphi + \frac{\langle \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} \rangle}{2} \sin 2\varphi. \end{aligned} \quad (4.2.13)$$

Величины  $\langle \hat{I}_{1z} \rangle, \langle \hat{I}_{2z} \rangle$  соответствуют сигналам ЯМР  $L_A$  и  $L_X$  ядер  $A$  и  $X$ :

$$L_A = L_{3 \rightarrow 4} + L_{1 \rightarrow 2} = \langle \hat{I}_{2z} \rangle \sin \varphi, \quad L_X = L_{2 \rightarrow 4} + L_{1 \rightarrow 3} = \langle \hat{I}_{1z} \rangle \sin \varphi. \quad (4.2.14)$$

Интегральная ХПЯ пары  $L_A + L_X$  равна  $(P_1 - P_4) \times \sin \varphi$ . Величина  $\langle \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} \rangle$  выражается через разности  $L_{1 \rightarrow 2} - L_{3 \rightarrow 4}, L_{1 \rightarrow 3} - L_{2 \rightarrow 4}$  как

$$\begin{aligned} L_{1 \rightarrow 2} - L_{3 \rightarrow 4} &= L_{1 \rightarrow 3} - L_{2 \rightarrow 4} = \langle \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} \rangle \sin 2\varphi \\ &= \frac{L_{1 \rightarrow 2} + L_{1 \rightarrow 3} - L_{3 \rightarrow 4} - L_{2 \rightarrow 4}}{2} = L_M \end{aligned} \quad (4.2.15)$$

Таким образом, мультиплетная ХПЯ AX-системы равна разности интенсивностей линий, принадлежащих одному и тому же мультиплету (переходы  $1 \rightarrow 2, 3 \rightarrow 4$  и  $1 \rightarrow 3, 2 \rightarrow 4$ ).

Для AB-системы ( $\theta_{fin} \neq 0$ ) анализ зависимости интенсивности линий от угла  $\varphi$  несколько сложнее, тем не менее, суммы  $L_{3 \rightarrow 4} + L_{1 \rightarrow 2}$  и  $L_{2 \rightarrow 4} + L_{1 \rightarrow 3}$  по-прежнему можно рассматривать в качестве меры интегральной ХПЯ спинов, а  $L_M$  (4.2.15) отражает их неравновесную взаимную ориентацию.

#### 4.2.2 Полевые зависимости ХПЯ гистидина

Фотохимическая реакция между триплетно возбужденным 2,2'-дипиридилом и N-ацетил гистидином в водных растворах приводит к формированию геминальной РП в триплетном состоянии. Структуры радикалов гистидила и дипиридила со значениями констант СТВ и ЯМР-спектр N-ацетил гистидина показаны на Рис.4.2.

Значения констант СТВ и *g*-факторов взяты из работ [44, 244, 245, 246], в экспериментах исследовалась ХПЯ  $\beta\text{-CH}_2$  протонов и  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_4$  протонов ароматического кольца гистидина, спектры ХПЯ, полученные при разных  $B_{pol}$  [44], показаны на Рис.4.3.

В РП  $\beta\text{-CH}_2$  протоны можно рассматривать как эквивалентные ядра, поскольку их константы СТВ практически совпадают ( $a = 1.53 \text{ mT}$ ), та же ситуация имеет место и для  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_4$  протонов ( $a \approx -1.1 \text{ mT}$ ). Однако в диамагнитных продуктах реакции обе пары протонов становятся неэквивалентными.  $\beta\text{-CH}_2$  и  $\alpha\text{-CH}$  формируют хорошо разрешенную в спектре ABX-систему (Рис.4.2), а  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_4$  – AX-систему с неразрешенными вследствие небольшого значения соответствующей константы спин-спинового взаимодействия ( $j_{AX} \approx 1.5 \text{ Hz}$ ) дублетами. Здесь мы пренебрежем спин-спиновыми взаимодействиями между протонами AX и ABX систем и будем рассматривать обе системы независимо. Кроме того, протон в  $\alpha$ -положении в гистидине практически не поляризован. Поэтому линии всех дублетов  $\beta_i$  (соответствующих обеим проекциям ядра  $\alpha\text{-CH}$ ) поляризованной ABX-системы имеют равные интенсивности в спектре (Рис.4.3). Поэтому ABX-систему будем рассматривать как AB-систему.

Зависимость населенности состояний от поля  $B_{pol}$ . В случае гистидина протоны в каждой из пар являются эквивалентными в радикалах, поэтому полный ядерный спин в каждой паре эквивалентных протонов  $\hat{\mathbf{F}}_1 = \hat{\mathbf{I}}_1 + \hat{\mathbf{I}}_2$  и  $\hat{\mathbf{F}}_2 = \hat{\mathbf{I}}_3 + \hat{\mathbf{I}}_4$  (для  $\beta\text{-CH}_2$  и  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_4$  протонов соответственно) сохраняется. Действительно:  $[\hat{\mathcal{H}}^{(RP)}, \hat{\mathbf{F}}_1^2] = [\hat{\mathcal{H}}^{(RP)}, \hat{\mathbf{F}}_2^2] = 0$ . Здесь  $\hat{\mathbf{I}}_1$ ,  $\hat{\mathbf{I}}_2$  – операторы ядерных спинов  $\beta\text{-CH}_2$  протонов,  $\hat{\mathbf{I}}_3$ ,  $\hat{\mathbf{I}}_4$  – операторы ядерных спинов  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_4$  протонов. Таким образом, можно понизить размерность задачи о вычислении населенностей ядерных подуровней в продуктах реакции и решать ее отдельно для подансамблей с разными  $F_1$  и  $F_2$ . Спины  $I_i$  равны  $\frac{1}{2}$ , таким образом,  $F_{1,2}$  может быть равен 0 или 1 (т.е. возможно синглетное и три триплетных состояния двух спинов). Тогда населенности собственных состояний удобнее пред-

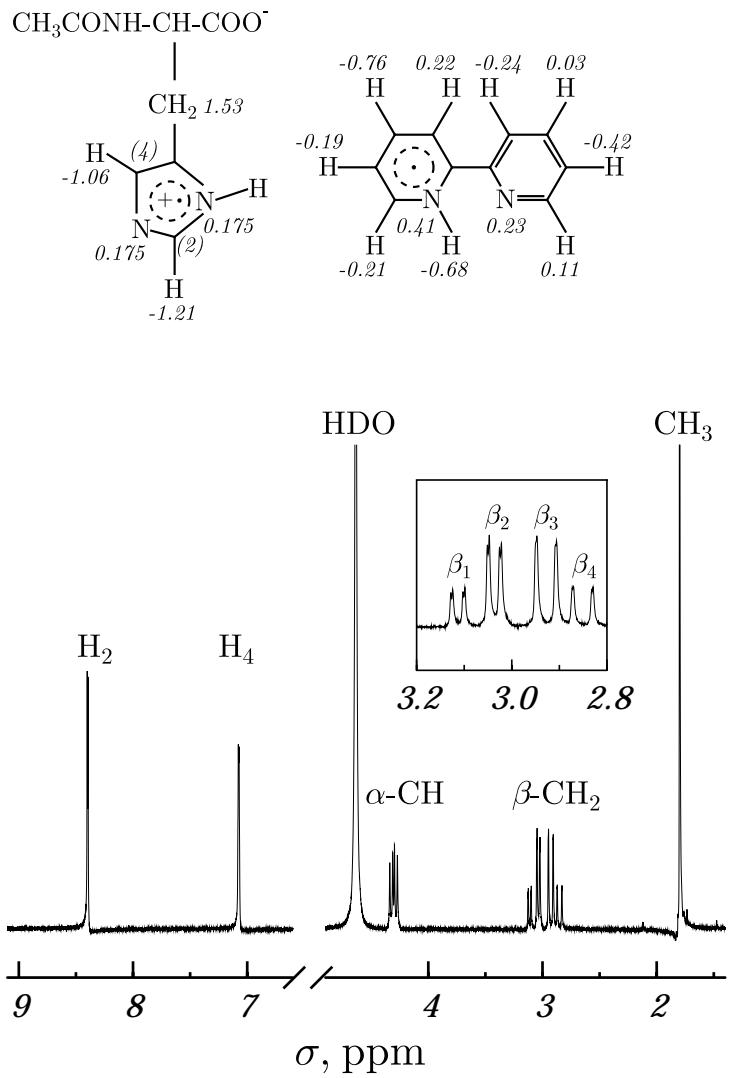


Рис. 4.2: Структуры радикалов гистидила и 2,2'-дипиридила с константами СТВ в мТ (верхняя часть рисунка) и спектр ЯМР гистидина в  $\text{D}_2\text{O}$  (нижняя часть рисунка). На вставке приведен увеличенный спектр  $\beta\text{-CH}_2$  протонов.

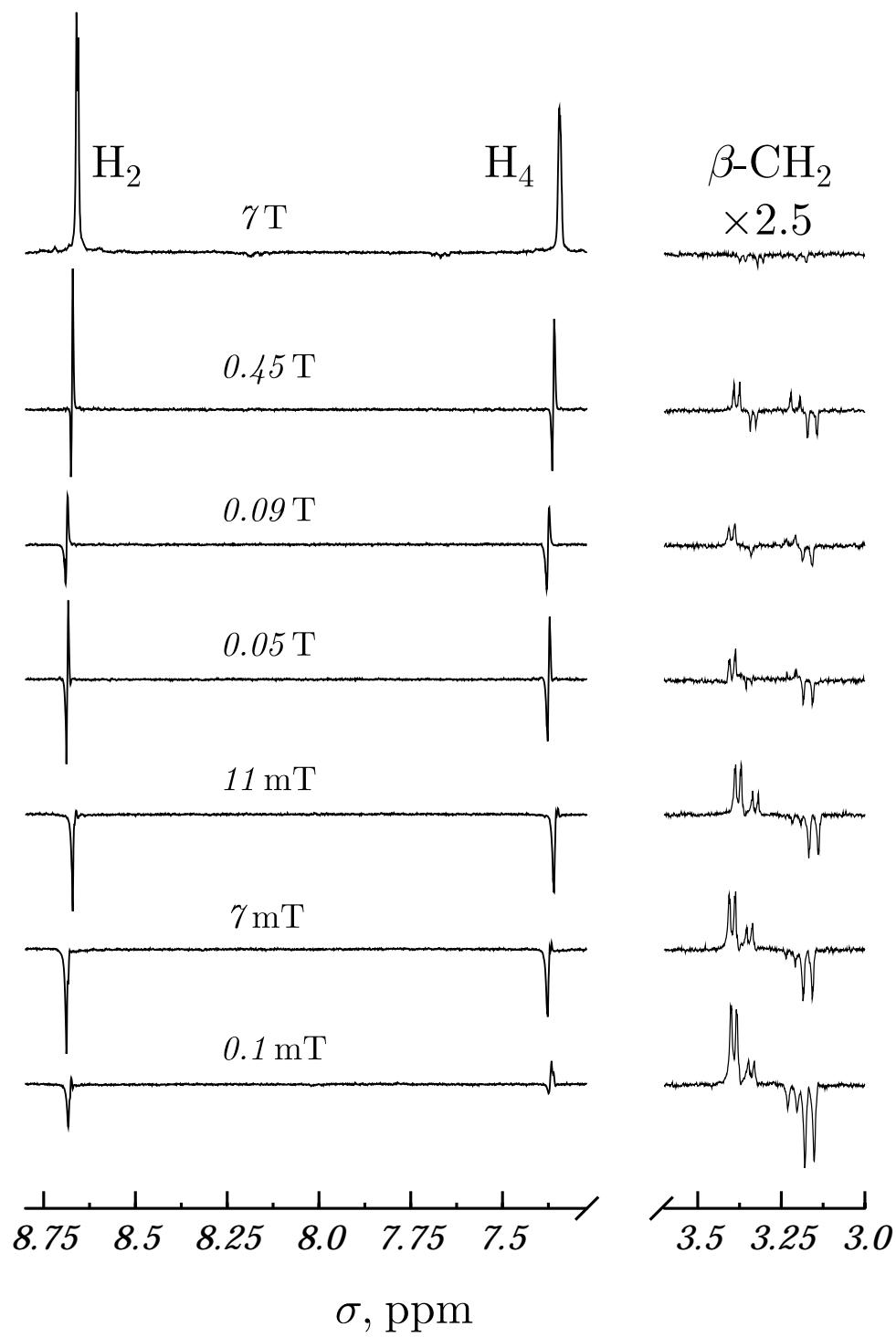


Рис. 4.3:  $^1\text{H}$  спектр ХПЯ гистидина, измеренный в различных магнитных полях  $B_{pol}$ . Все спектры получены при угле поворота намагниченности регистрирующим РЧ-импульсом, равном  $\varphi = 45^\circ$ .

ставить в виде:

$$\begin{aligned}
 P_1 &= \langle 1 | \hat{\sigma} | 1 \rangle = \hat{\sigma}_{t_+ t_+}, \quad P_4 = \langle 4 | \hat{\sigma} | 4 \rangle = \hat{\sigma}_{t_- t_-}, \\
 P_2 &= \langle 2 | \hat{\sigma} | 2 \rangle = \hat{\sigma}_{ss} \langle 2 | s \rangle \langle s | 2 \rangle + \hat{\sigma}_{t_0 t_0} \langle 2 | t_0 \rangle \langle t_0 | 2 \rangle + \hat{\sigma}_{st_0} \langle 2 | s \rangle \langle t_0 | 2 \rangle + \hat{\sigma}_{t_0 s} \langle 2 | t_0 \rangle \langle s | 2 \rangle \\
 &= \frac{1}{2} (\hat{\sigma}_{t_0 t_0} + \hat{\sigma}_{ss}) - \frac{\sin 2\theta_{pol}}{2} (\hat{\sigma}_{t_0 t_0} - \hat{\sigma}_{ss}), \\
 P_3 &= \langle 3 | \hat{\sigma} | 3 \rangle = \hat{\sigma}_{ss} \langle 3 | s \rangle \langle s | 3 \rangle + \hat{\sigma}_{t_0 t_0} \langle 3 | t_0 \rangle \langle t_0 | 3 \rangle + \hat{\sigma}_{st_0} \langle 3 | s \rangle \langle t_0 | 3 \rangle + \hat{\sigma}_{t_0 s} \langle 3 | t_0 \rangle \langle s | 3 \rangle \\
 &= \frac{1}{2} (\hat{\sigma}_{t_0 t_0} + \hat{\sigma}_{ss}) + \frac{\sin 2\theta_{pol}}{2} (\hat{\sigma}_{t_0 t_0} - \hat{\sigma}_{ss}).
 \end{aligned} \tag{4.2.16}$$

Здесь

$$|t_+\rangle = |\alpha\alpha\rangle, \quad |t_0\rangle = (|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle)/\sqrt{2}, \quad |t_-\rangle = |\beta\beta\rangle, \quad |s\rangle = (|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle)/\sqrt{2}. \tag{4.2.17}$$

При получении формул (4.2.16) мы использовали, что  $\hat{\sigma}_{st_0} = \hat{\sigma}_{t_0 s} = 0$  в силу сохранения полного ядерного спина в каждой паре эквивалентных протонов РП. Поэтому фазовая корреляция между ядерными синглетным и триплетными состояниями отсутствует. Расчетные населенности ядерных синглетного и триплетных состояний

$$n_s = \sigma_{ss}, \quad n_{t_0} = \sigma_{t_0 t_0}, \quad n_{t_+} = \sigma_{t_+ t_+}, \quad n_{t_-} = \sigma_{t_- t_-}, \tag{4.2.18}$$

для пары  $\beta\text{-CH}_2$  протонов гистидина, представляющих из себя АВ-систему в спектре ЯМР, приведены на Рис.4.4

В слабых полях  $B_{pol}$  населенности  $n_+$ ,  $n_0$ ,  $n_-$  трех триплетных состояний ( $|t_+\rangle$ ,  $|t_0\rangle$ ,  $|t_-\rangle$  соответственно) равны, а населенность  $n_s$  синглетного состояния  $|s\rangle$  принимает другое значение. Это происходит вследствие того, что полный ядерный спин каждой пары эквивалентных протонов РП сохраняется, кроме того, при  $B_{pol} = 0$  в системе нет выделенного направления и происходит отбор ядерных состояний по полному моменту. В результате все состояния с одинаковым ядерным спином  $F_1$  одинаково населены. В сильных магнитных полях  $B_{pol}$  кроме полного момента каждой пары протонов сохраняется также и проекция ядерного спина на направление  $B_{pol}$ . Кроме того, исчезает пространственная изотропия: в системе появляется выделенная ось квантования ядерных спинов ( $\mathbf{B}_{pol}$ ). Поэтому равнозаселены состояния с одинаковой проекцией спина  $F_{1z}$  на ось квантования (отбор ядерных состояний по проекции полного момента). Это хорошо видно из Рис.4.4 при  $B_{pol} > 700$  мТ. Здесь также следует отметить имеющуюся аналогию между нашими результатами и так

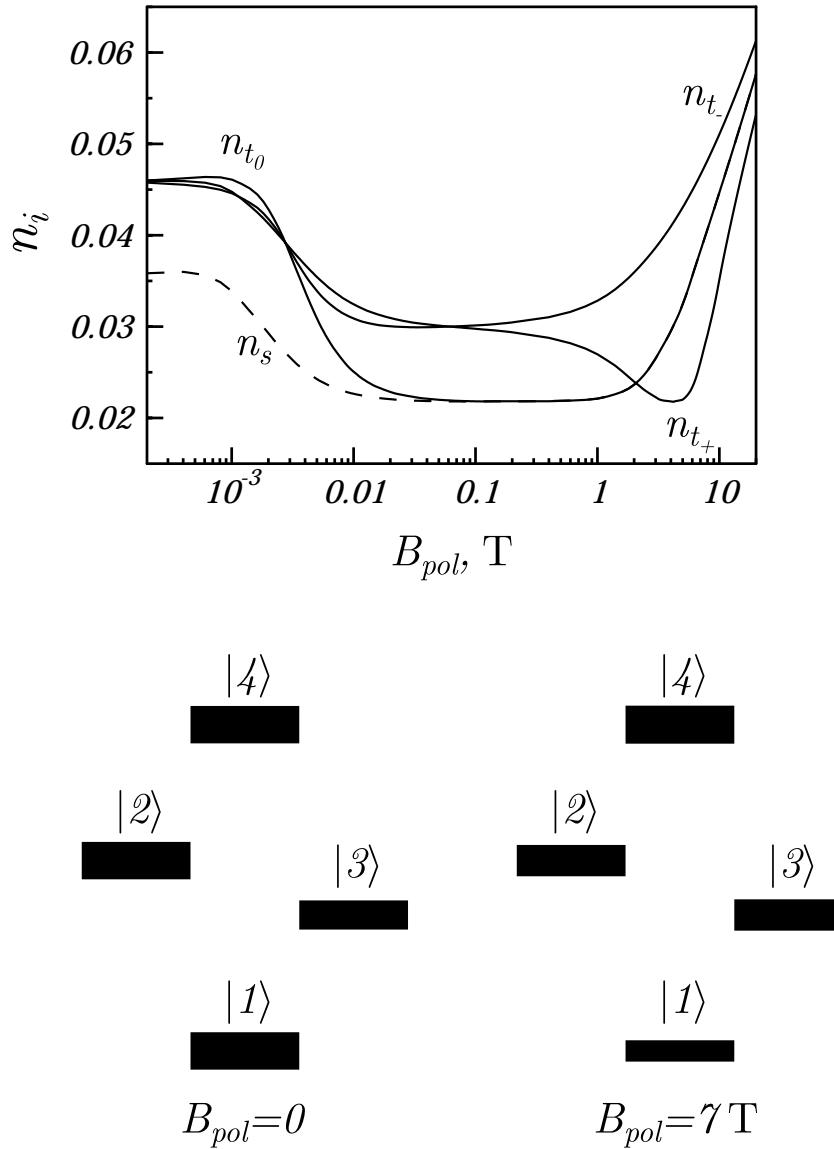


Рис. 4.4: Расчетные населенности  $n_s$ ,  $n_{t_{+,0,-}}$  из (4.2.18) для  $\beta\text{-CH}_2$  протонов гистидина (вверху) и населенностей их собственных состояний при  $B_{pol} 0$  и  $7\text{ T}$  (внизу, нумерация как в (4.2.2)). Здесь  $g_1 = 2.00226$  ( $g$ -фактор гистидила),  $g_2 = 2.0030$  ( $g$ -фактор 2,2'-дипиридила), константы СТВ  $\beta\text{-CH}_2$  протонов и  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_4$  протонов  $a_1 = 1.53\text{ mT}$  и  $a_2 = -1.1\text{ mT}$  соответственно, эффективные поля СТВ гистидина и 2,2'-дипиридила –  $0.2\text{ mT}$  и  $0.7\text{ mT}$  соответственно,  $\tau_d = 0.5\text{ ns}$ ,  $k/k_D \gg 1$ .

называемыми эффектами ALTADENA [247] и PASADENA [248], обеспечивающими большую мультиплетную поляризацию в реакциях молекул водорода, обогащенных пара-компонентой (состояние с антипараллельными ядерными спинами). Как и в нашем случае протоны параводорода становятся неэквивалентными в продуктах реакции. Различие заключается лишь в механизме формирования поляризации. В экспериментах ALTADENA/PASADENA спиновая поляризация обеспечивается обогащением системы параводородом при низких температурах, тогда как в нашем случае ХПЯ возникает за счет разных скоростей S-T-конверсии в разных ядерных спиновых конфигурациях. Вид спектра ХПЯ в слабых полях очень похож на спектр ALTADENA, а вид спектра ХПЯ в сильных полях – на PASADENA-спектр.

Результаты численных расчетов интегральной ХПЯ  $\beta\text{-CH}_2$  протонов и дублетов AX-системы ( $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_4$  протоны) приведены на Рис.4.5. Теоретические результаты находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными [44] во всем диапазоне полей  $B_{pol}$ . Расчетные положения максимальной интегральной поляризации также близки к экспериментальным. Различие интегральных поляризаций дублетов AX-системы при  $B_{pol} < 700$  мТ объясняется соотношениями (4.2.14) и (4.2.16):

$$L_A - L_X \propto \frac{1}{2} \sin 2\theta_{pol} (\hat{\sigma}_{t_0 t_0}(B_{pol}) - \hat{\sigma}_{ss}(B_{pol})). \quad (4.2.19)$$

Эта формула верна при любом угле поворота намагниченности  $\varphi$ . ( $L_A - L_X$ ), очевидно, стремится к нулю в сильных, но не в слабых полях  $B_{pol}$ . Ранее различие в поляризациях дублетов в слабых полях  $B_{pol}$  пытались объяснить влиянием обменного взаимодействия и присутствием  $\sigma$ -радикала с большими константами СТВ [249]. При увеличении  $B_{pol}$  ( $>700$  мТ) отбор происходит по проекции ядерного момента на ось  $B_{pol}$ , и интегральные поляризации дублетов сравниваются. Отметим, что для получения хорошего согласия между теорией и экспериментом следует учесть также и остальные магнитные ядра кроме  $\beta\text{-CH}_2$  и  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_4$  протонов, что видно из Рис.4.5. Для учета локального поля остальных магнитных ядер мы использовали формулу (2.3.68), эффективные величины полуклассических полей определяются величинами констант СТВ радикалов:  $a_{eff}^{(1)} = 0.2$  мТ,  $a_{eff}^{(2)} = 0.7$  мТ. Тонкая линия показывает расчетную интегральную поляризацию  $\beta\text{-CH}_2$  протонов без учета остальных ядер РП. На этой кривой имеется ряд острых пиков, возникающих в полях больше 1 Т, где скорость S-T-конверсии в отдельных спиновых конфигурациях равна нулю [173]. При полуклассическом учете СТВ с остальными ядрами эти пики размывают-

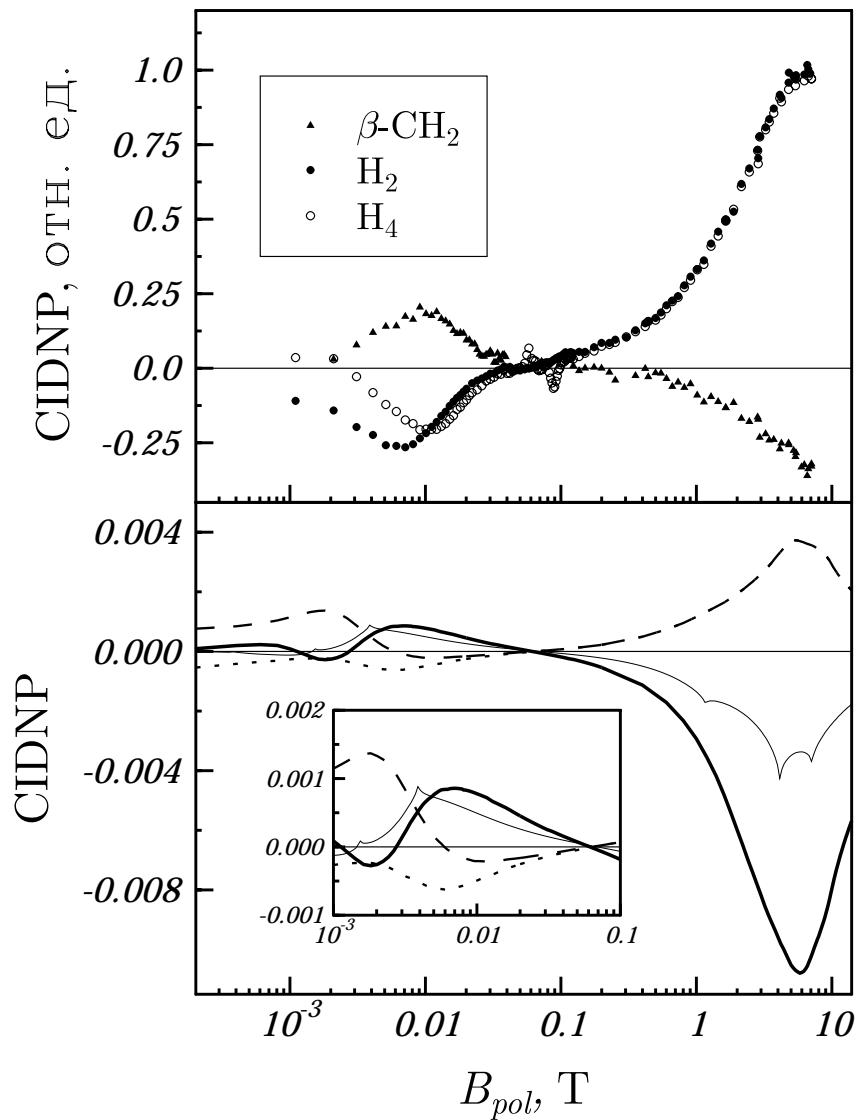


Рис. 4.5: Экспериментальная (вверху) и расчетная (внизу) ХПЯ  $\beta\text{-CH}_2$  (сплошная линия),  $\text{H}_2$  (точечная линия) и  $\text{H}_4$  (пунктирная линия) протонов. Внизу также – ХПЯ  $\beta\text{-CH}_2$  протонов с учетом СТВ только  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_4$  (тонкая линия), на вставке – слабополевая часть рассчетной ХПЯ. Параметры расчета те же, что для Рис.4.4.

ся, и расчетная кривая начинает хорошо совпадать с экспериментальной. Некоторое различие между теорией и экспериментом заключается в отсутствии пиков в интегральной ХПЯ  $\text{H}_4$  протона при  $B_{pol}$  между 70 и 90 мТ.

Несмотря на то, что положения максимумов расчетной полевой зависимости интегральной ХПЯ хорошо согласуются с экспериментальными, в теоретических и измеренных амплитудах поляризации имеется некоторое различие. Для  $\beta\text{-CH}_2$  экспериментальные амплитуды максимальной поляризации в сильных и слабых полях близки, тогда как в случае протонов ароматического кольца амплитуда максимума поляризации в сильных полях примерно в 5 раз выше амплитуды ХПЯ в слабых полях. Такое различие довольно естественно объясняется тем, что в расчете исследуется только ХПЯ, возникающая при геминальной рекомбинации РП, тогда как в экспериментах измеряется поляризация продуктов реакции, образовавшаяся как в результате геминальной, так и объемной рекомбинации радикалов. Синглет-триплетные переходы в сильных и слабых полях по-разному влияют на знак ХПЯ продуктов как геминальной реакции, так и реакции радикалов, вышедших в объем растворителя. В сильных магнитных полях знаки геминальной и объемной поляризации различны вследствие ИКК [141], тогда как в слабых полях сохраняется полный спин электронов и ядер, и синглет-триплетные электронные переходы приводят к переворотам ядерного спина. В результате продукты и геминальной и объемной рекомбинации имеют поляризацию одного знака [30], что увеличивает ХПЯ диамагнитного продукта реакции. В то же время вклад объемной реакции в поляризацию существенно зависит от времени спин-решеточной релаксации. Времена ядерной релаксации были определены из времязарезанных ХПЯ-экспериментов [179], и их значения составили при  $B_{pol} = 7 \text{ T}$   $196 \pm 25 \mu\text{s}$  и  $16 \pm 5 \mu\text{s}$  для  $\beta\text{-CH}_2$  и кольцевых протонов соответственно. Таким образом, потеря поляризации в вышедших в объем растворителя радикалах наиболее существенна в кольцевых протонах вследствие их короткого времени релаксации, а в случае  $\beta\text{-CH}_2$  протонов в силу их достаточно длинного времени релаксации потеря поляризации вышедших в объем радикалах меньше. Поскольку в нашем случае продукты геминальной и объемной реакции одинаковы, спин-сортирующий канал поляризации ( $S\text{-T}_0$ -механизм) в сильных полях приводит к эффекту компенсации поляризации, заметно уменьшающему амплитуду ХПЯ  $\beta\text{-CH}_2$  протонов. Для протонов ароматического кольца этот эффект

не так существенен. Аналогично, в слабых полях увеличение поляризации более эффективно в случае  $\beta$ -CH<sub>2</sub> протонов, чем для H<sub>2</sub> и H<sub>4</sub> протонов. В расчете также не воспроизводятся острые пики в полевой зависимости H<sub>2</sub> и H<sub>4</sub> протонов в полях 40  $\div$  100 mT. Они образуются вследствие спин-спиновых взаимодействий ароматических протонов и  $\beta$ -CH<sub>2</sub> протонов, а именно вследствие переноса ХПЯ между ними. Подробнее их происхождение и вид будут обсуждены в пятой главе.

Полевые зависимости отдельных компонент мультиплета  $\beta$ -CH<sub>2</sub> приведены на Рис.4.6. В слабых полях ( $B_{pol} < 0.03$  T) эксперимент и теория хорошо согласуются. Однако в более сильных полях внутренние компоненты  $\beta_2$  и  $\beta_3$  по интенсивности превосходят внешние, чего не наблюдается в эксперименте, где внешние компоненты всегда имеют большую интенсивность, чем внутренние. Кроме того, в расчетах точка пересечения компонент  $\beta_2$  и  $\beta_3$ , возникающая при смене слабополевого характера мультиплетного эффекта ХПЯ на сильнополевой, находится в более слабом поле (3 mT), чем в экспериментах (40  $\div$  50 mT). По-видимому причина этого расхождения также, что и ранее: в расчете исследовалась лишь геминальная ХПЯ, тогда как в эксперименте имеются оба (геминальный и объемный) вклада в поляризацию. За счет объемной рекомбинации ХПЯ возрастает в слабых полях и уменьшается в сильных, что должно сдвинуть точку пересечения в более высокие поля.

В импульсной ЯМР-спектроскопии с регистрирующим РЧ-импульсом интенсивности линий в спектре ХПЯ являются периодическими функциями длительности РЧ-импульса [135]. Нутационные кривые, полученные при 0.1 mT и 5 mT для  $\beta$ -CH<sub>2</sub> протонов, приведены на Рис.4.7. Расчет проводился по формулам (4.2.9). Интенсивности сигнала ЯМР нормировались так, чтобы максимальная интенсивность  $\beta_2$  совпадала с расчетной. В обоих случаях экспериментальные и теоретические нутационные кривые хорошо согласуются. При  $B_{pol}=0.1$  mT и  $\varphi = 90^\circ$  интеграл по всем спектральным компонентам равен нулю. Это говорит о том, что в данном случае интегральная поляризация равна нулю, тогда как в 5 mT интеграл по спектральным компонентам положителен (интегральное поглощение), что согласуется с экспериментальными данными.

Несмотря на то, что в нулевом поле полная интегральная ХПЯ всей системы равна нулю, ХПЯ индивидуальных ядер отлична от нуля. Данный эффект аналогичен эффекту ALTADENA [247] и достаточно типичен для аминокислот, в частности, для

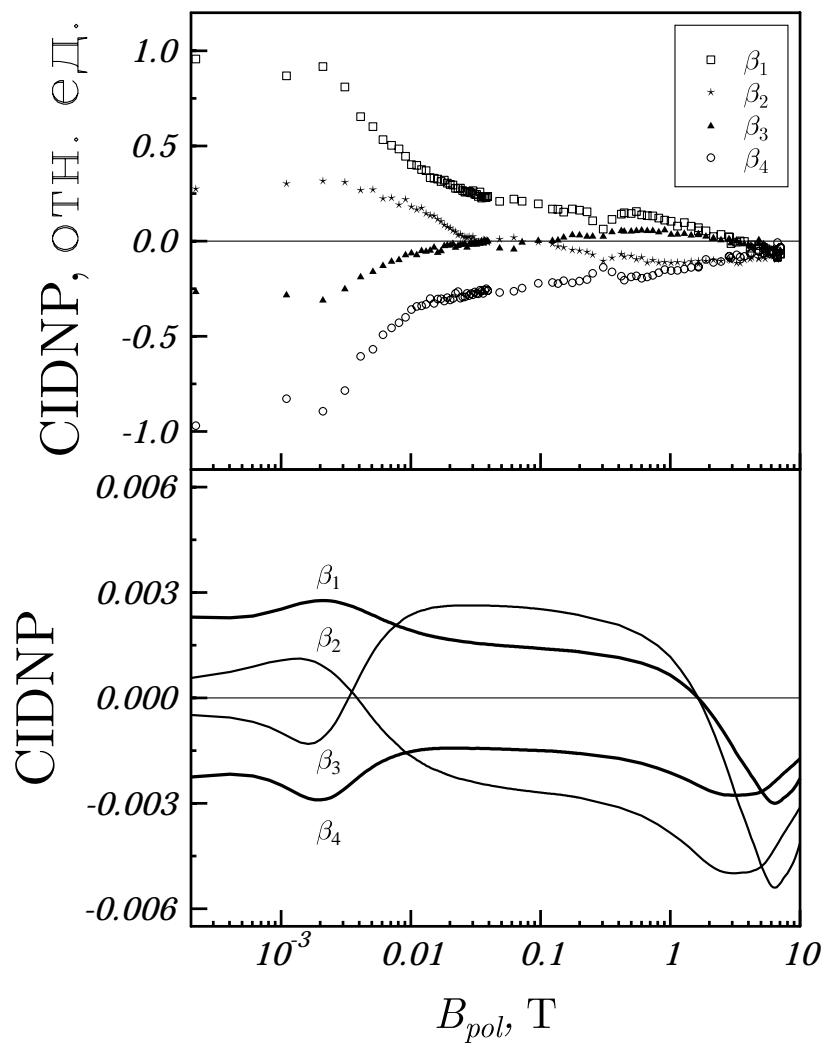


Рис. 4.6: Экспериментальные (верхний график) и расчетные (нижний график) полевые зависимости линий мультиплета  $\beta\text{-CH}_2$  протонов. Здесь  $\varphi = 45^\circ$ , интенсивности внешних линий экспериментальных зависимостей нормировались на 1 в поле  $B_{pol} = 0.1$  мТ, остальные параметры те же, что и на Рис.4.4.

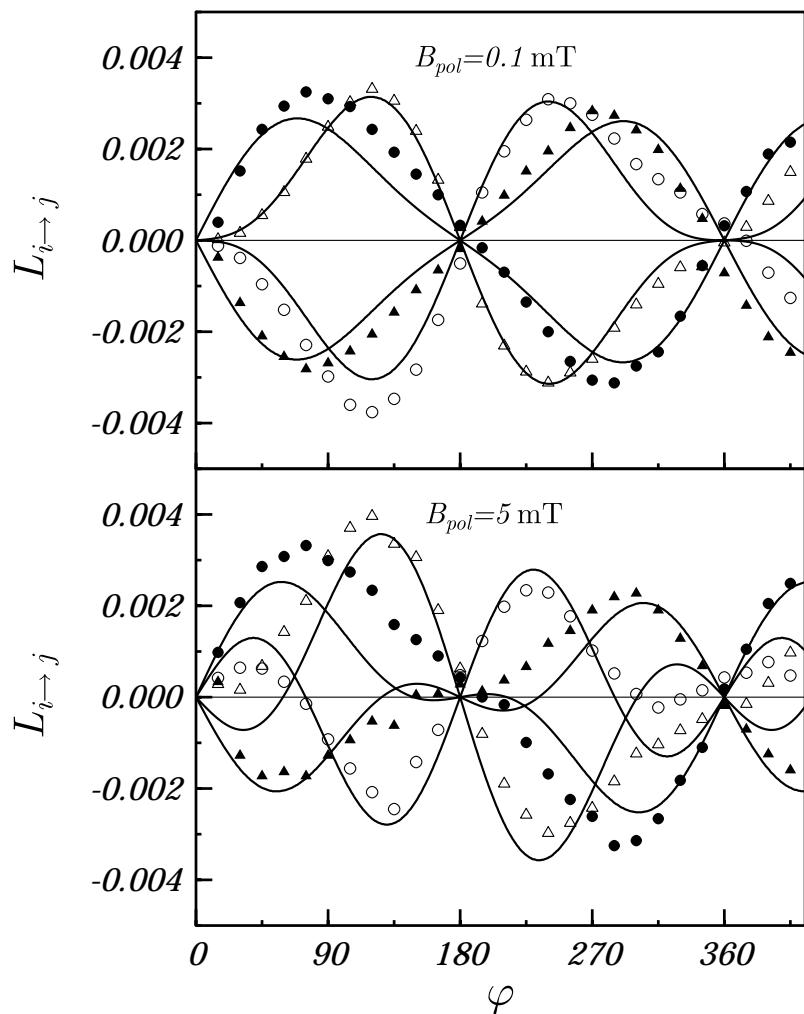


Рис. 4.7: Экспериментальные (точки) и расчетные (линии) нутационные кривые мультиплета  $\beta\text{-CH}_2$  протонов в полях  $B_{pol} = 0.1 \text{ mT}$  (верхний график) и  $B_{pol} = 5 \text{ mT}$  (нижний график). Все параметры расчета те же, что и на Рис.4.4.

$\beta$ -CH<sub>2</sub> протонов тирозина и триптофана и ароматических протонов тирозина. Полевая зависимость ХПЯ протонов тирозина будет подробнее рассмотрена в следующем разделе.

#### 4.2.3 Полевые зависимости ХПЯ тирозина

В кислом растворе ( $pH = 3$ ), где проводились эксперименты, изначально тройной РП состоит из протонированного радикала 2,2'-дипиридида DPH<sup>•+</sup> и нейтрального радикала тирозина ТутO<sup>•</sup>. Спектры ХПЯ для разных магнитных полей и структуры реагентов приведены на Рис.4.8. Таким образом, в системе поляризованы  $\beta$ -CH<sub>2</sub> протоны и протоны H2,6 и H3,5 фенольного кольца. ХПЯ красителя намного слабее и наблюдается только в сильных магнитных полях, имея максимум интенсивности в поле примерно 2 Т. Знак ХПЯ в сильных полях находится в соответствии с правилами Каптейна [250] (т.е. для изначально тройной геминальной пары знаки ХПЯ и СТВ совпадают).

Как абсолютные, так и относительные интенсивности ХПЯ существенно меняются при изменении магнитного поля. В целом, как видно из Рис.4.8, есть две области полей: сильные поля порядка 2 Т и слабые поля ниже 20 мТ. Для протонов H3,5 ХПЯ в сильном поле более интенсивна, чем в слабом. Интенсивность сигналов протонов H2,6 всегда ниже, чем для H3,5, в сильном поле, при этом интенсивности ХПЯ протонов сравнимы в слабом поле. Для  $\beta$ -CH<sub>2</sub> протонов интенсивность ХПЯ высока только в слабых полях. По-видимому, падение интенсивности поляризации в сильных полях, как и в случае гистидина, вызвано уменьшением полной амплитуды ХПЯ за счет процессов объемной рекомбинации. Здесь мы сосредоточим внимание на ароматических протонах, поскольку это более важно с точки зрения изучения структуры белков методом ХПЯ. Это обусловлено тем, что во всех трех ароматических аминокислотах сигналы кольцевых протонов хорошо разделяются в спектре ЯМР, в то время как сигналы  $\beta$ -CH<sub>2</sub> существенно переналагаются, что зачастую делает их непригодными для исследования структуры и динамики пептидов и белков.

Интегральная ХПЯ. В качестве меры интегральной поляризации протона выбиралась полная интенсивность его сигналов в спектре при фиксированном угле  $\varphi$ . Полевая зависимость ХПЯ протонов 2,6 и 3,5 тирозина приведена на Рис.4.9.

В сильных полях ( $B_{pol} > 0.1$  Т) в полевой зависимости ХПЯ протонов 3,5 имеется

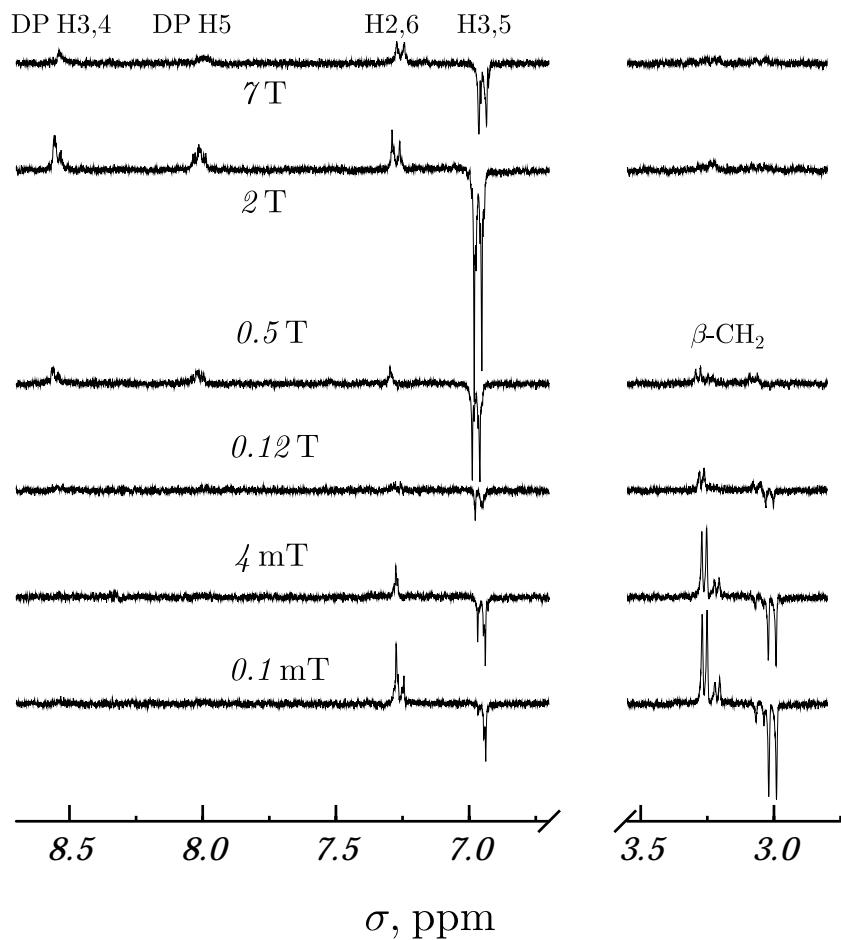
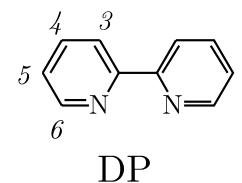
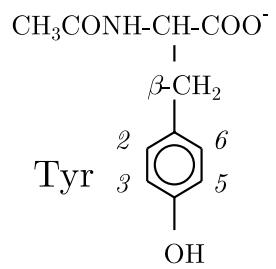


Рис. 4.8:  $^1\text{H}$  спектры ХПЯ, полученные после фотохимической реакции N-ацетил тирозина (Тир) и 2,2'-дипиридина (DP) при различных полях  $B_{pol}$ , и структура реагентов. Спектры получены при угле  $\varphi = 45^\circ$ .

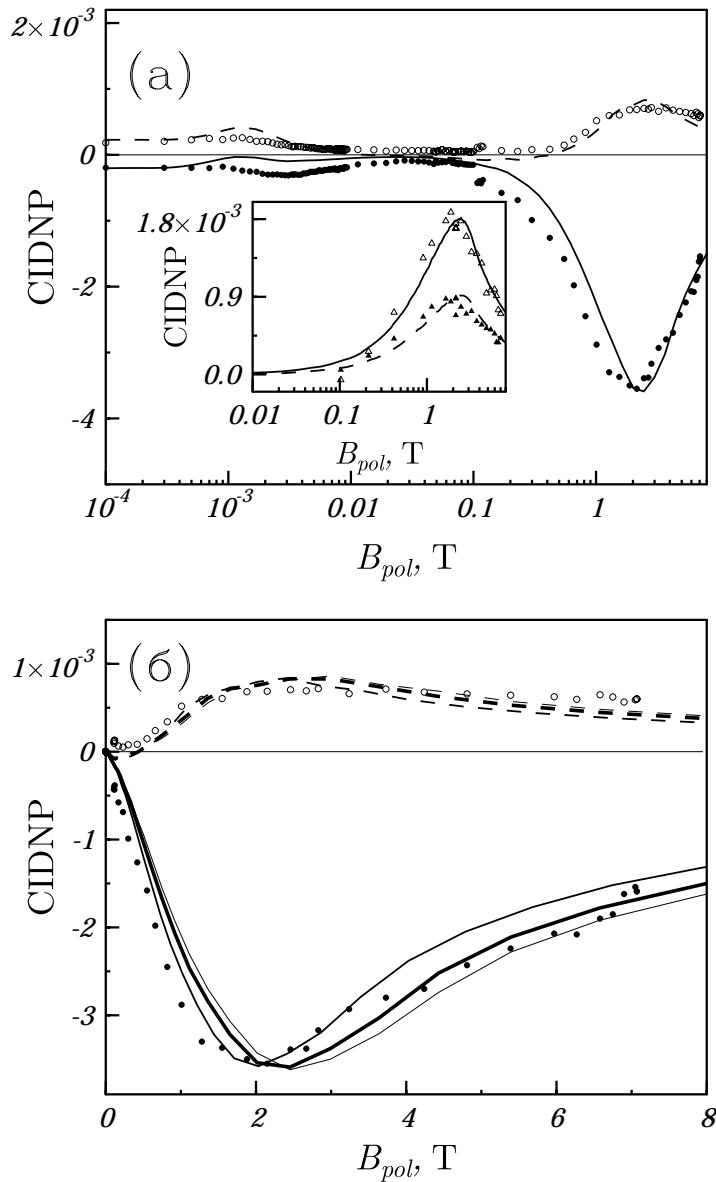


Рис. 4.9: Экспериментальная (H<sub>2,6</sub> – о и H<sub>3,5</sub> – •) и расчетная (H<sub>2,6</sub> – пунктир и H<sub>3,5</sub> – сплошная линия) полевые зависимости ХПЯ. Параметры расчета:  $g$ -фактор DPH<sup>•</sup> –  $g_2 = 2.0030$ , константы СТВ:  $a_{H2} = a_{H6} = 0.0156$  мT,  $a_{H3} = a_{H5} = -0.062$  мT,  $a_{1\beta-CH_2} = 0.695$  мT и  $a_{2\beta-CH_2} = 0.885$  мT. На рисунке (а):  $g$ -фактор Туго<sup>•</sup> –  $g_1 = 2.0042$ . На рисунке (б) показан расчет для разных  $g_1$ :  $g_1=2.0042$ ,  $g_1=2.0044$ ,  $g_1=2.0041$ . СТВ дипиридина учитывалось полуклассически ( $a_{eff}$  = мT), на вставке – ХПЯ протонов дипиридина H<sub>3,4</sub> (▲) и H<sub>5</sub> (△).

ярковыраженный эмиссионный максимум в поле около 2 Т. Для 2,6 протонов ХПЯ имеет абсорбционный знак и ее максимум менее ярко выражен и в полях больше 2 Т практически плоский. Максимум поляризации дипиридина имеется также в поле около 2 Т (см. вставку на Рис.4.9а).

Значения констант СТВ радикала тирозина были взяты из работы [251]:  $a_{H2} = a_{H6} = 0.156$  мТ,  $a_{H3} = a_{H5} = -0.62$  мТ, а константы СТВ  $\beta\text{-CH}_2$  протонов равны 0.695 и 0.885 мТ. Значение  $g$ -фактора радикала тирозина [246, 252, 253]  $g_1$  лежит между 2.0041 и 2.0043. В наших расчетах мы брали  $g$ -фактор, равный 2.0041, 2.0042 и 2.0044, и нашли наилучшее согласие с экспериментом при  $g_1 = 2.0042$  (Рис.4.9б). Значение  $g$ -фактора дипиридила равно 2.0030 [245], значения его констант СТВ были взяты из квантовохимических расчетов [244], что дало  $a_{eff} = 0.88$  мТ. Здесь мы усложнили описание ХПЯ по сравнению со случаем гистидина и учитывали квантовомеханически СТВ трех групп ядер. Относительная низкая амплитуда ХПЯ (примерно  $4 \times 10^{-3}$  для 3,5 протонов, где след начальной матрицы плотности РП нормировался на единицу) обусловлена низковязкостным приближением, тем не менее, такие значения ХПЯ существенно превосходят равновесную поляризацию даже в максимальном поле  $B = B_{fin}$ . Для сравнения расчетных и экспериментальных кривых последние нормировались следующим образом: при  $B_{pol} > 0.1$  Т (сильные поля) экспериментальные зависимости нормировались для совпадения с расчетными для 3,5 протонов в максимуме интенсивности последних. В области слабых и промежуточных полей экспериментальная ХПЯ нормировалась на расчетную при  $B_{pol} = 0.1$  мТ. Разная нормировка для сильного и слабого поля обусловлена различиями вкладами геминальной и объемной поляризации в полную интенсивность ХПЯ в слабых и сильных магнитных полях (этот момент обсуждался для гистидина в предыдущем разделе). Расчет демонстрирует хорошее согласие с экспериментом в полях  $B_{pol} > 0.3$  Т и хорошо воспроизводит экстремумы измеренных полевых зависимостей.

Знаки ХПЯ в полях  $B_{pol} > 0.3$  мТ находятся в согласии с правилами Каптейна [250], в соответствии с которыми знак  $\Gamma_i$  интегральной ХПЯ  $i$ -го ядра первого радикала РП для изначально триплетной геминальной РП равен:

$$\Gamma_i = \text{sgn}(\Delta g) \times \text{sgn}\left(a_i^{(1)}\right), \quad (4.2.20)$$

где  $\Delta g = g_1 - g_2$ . Отметим, что при  $10$  мТ  $< B_{pol} < 0.3$  Т знак расчетной инте-

гральной ХПЯ 2,6 протонов изменяется и становится отрицательным. Известно, что нарушение правил Каптейна может происходить, если кроме  $i$ -го ядра с относительно небольшой константой СТВ в радикале есть  $j$ -е ядро с большой константой СТВ [254, 255]. Для РП с двумя ядрами с константами СТВ  $|a_2^{(1)}| > |a_1^{(1)}|$  знак  $\Gamma_1$  изменяется в поле

$$2|\Delta g|B_{pol} < \left|a_2^{(1)}\right| - \left|a_1^{(1)}\right|. \quad (4.2.21)$$

Этот результат не является точным для многоядерной РП, но дает правильную оценку полей, в которых нарушаются правила Каптейна. Для ароматических протонов ( $a_2^{(1)} = -0.62$  мT,  $a_1^{(1)} = 0.156$  мT,  $\Delta g = 0.0012$ ) имеем  $B_{pol} < 0.4$  Т, что согласуется с расчетом. Однако, в эксперименте эффект смены знака ХПЯ не всегда наблюдается и сильно зависит от экспериментальных условий. По-видимому, это связано с изменением отношения геминальной и объемной ХПЯ при изменении интенсивности лазерного облучения и концентраций реагентов. Варьирование этих параметров существенно влияет на относительные интенсивности сигналов протонов в спектрах, в особенности для 2,6 в слабых полях ( $B_{pol} < 1$  Т). Для экспериментов, соответствующих Рис.4.9, смена знака ХПЯ не наблюдается; данные, в которых имеется смена знака ХПЯ протонов 2,6 здесь не приводятся.

Следует отметить, что моделирование ХПЯ в сильном поле возможно и при помощи существенно более простой модели Адриана [139], которая использовалась ранее [238, 240] для изучения ХПЯ тирозина, образующейся в реакции с флавинмононуклеотидом при  $B_{pol} > 0.1$  Т. В этой области полей было найдено хорошее согласие расчета и экспериментальных данных, однако, к сожалению, модель Адриана не может быть обобщена для расчета ХПЯ в слабых полях.

В полях меньше 20 мT интегральная ХПЯ всех ядер тирозина растет. Например, ХПЯ H2,6 протонов значительно больше, чем в сильном поле, и становится сравнимой с поляризацией протонов H3,5. Аналогичный эффект имеет место и для  $\beta$ -CH<sub>2</sub> протонов, при этом в мультиплете ABX-системы четыре линии (соответствующие одному из  $\beta$ -CH<sub>2</sub> протонов) находятся в абсорбции, в другие четыре – в эмиссии, так что полная ХПЯ, усредненная по всем линиям, равна нулю. Данный спектр полностью аналогичен спектру  $\beta$ -CH<sub>2</sub> протонов гистидина и триптофана (последний здесь не приводится). Ароматические протоны (как и в случае гистидина) также имеют ХПЯ равной амплитуды, но разного знака. Такое поведение ХПЯ для двух

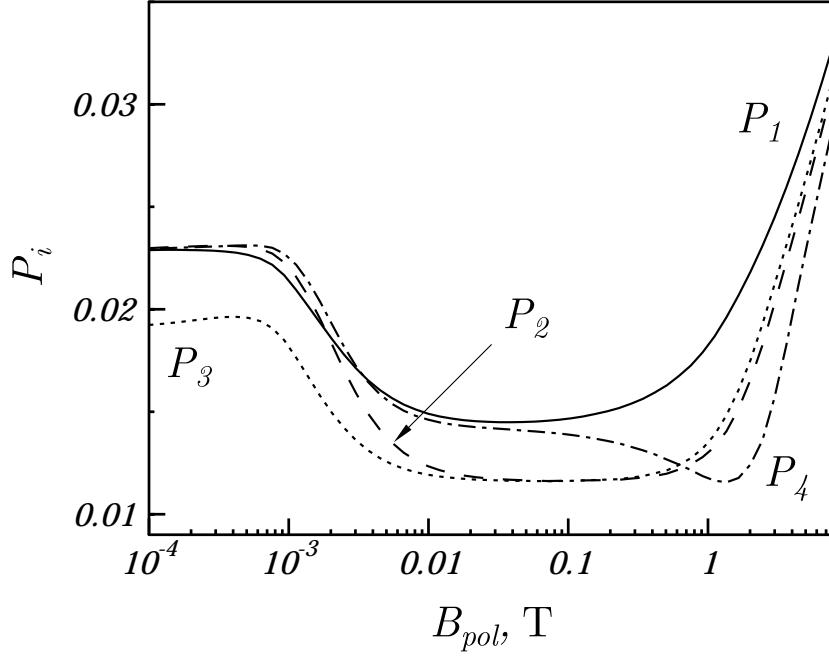


Рис. 4.10: Полевая зависимость расчетных населенностей  $\beta\text{-CH}_2$  протонов в диамагнитном состоянии молекулы тирозина.

связанных спинов было объяснено Каптейном и названо “мультиплетным эффектом нулевого поля” [256], который обусловлен тем, что в нулевом поле отсутствует выделенное направление в пространстве и поэтому населенности всех состояний с одинаковым полным моментом совпадают. В данном случае три триплетных состояния в каждой паре протонов равнозаселены (например, населенности состояний  $|1\rangle, |2\rangle, |4\rangle$  пары  $\beta\text{-CH}_2$  протонов равны друг другу, см. Рис.4.10).

При  $B_{pol} = 0$  имеем

$$\theta(t = \tau_L) = \theta_{pol} = \frac{\pi}{4} \operatorname{sgn}(J) \quad (4.2.22)$$

и собственные состояния (4.2.2) гамильтониана  $\hat{\mathcal{H}}$  при  $t = \tau_L$  следующие:

$$|1\rangle = |t_+\rangle, |2\rangle = |s\rangle, |3\rangle = |t_0\rangle, |4\rangle = |t_-\rangle, \quad \text{при } J > 0 \quad (4.2.23)$$

$$|1\rangle = |t_+\rangle, |2\rangle = |t_0\rangle, |3\rangle = |s\rangle, |4\rangle = |t_-\rangle, \quad \text{при } J < 0.$$

где  $|t_\alpha\rangle, |s\rangle$  – три триплетных и синглетное состояния пары ядер. В результате

$$P_t = P_1 = P_3 = P_4 \neq P_2 = P_s \quad (J > 0), \quad P_t = P_1 = P_2 = P_4 \neq P_3 = P_s \quad (J < 0),$$

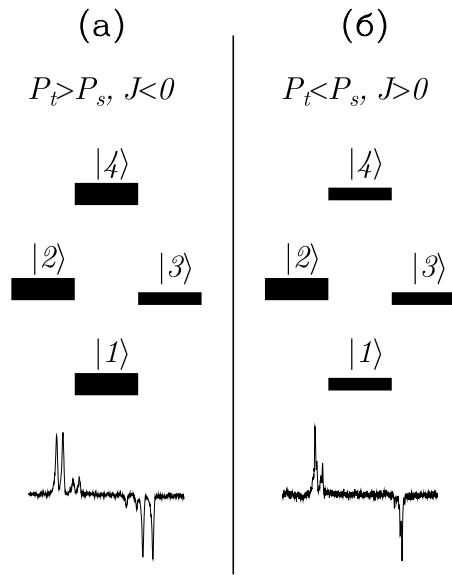


Рис. 4.11: Населенности собственных состояний и спектры ХПЯ  $\beta\text{-CH}_2$  протонов (а) и ароматических протонов (б) при  $B_{pol} = 0$ .

(4.2.24)

где  $P_s, P_t$  – населенности синглетного и триплетных состояний. Величина интегральной ХПЯ равна:

$$\langle \hat{I}_{1z} \rangle = \cos 2\theta_{fin} \delta P / 2, \quad \langle \hat{I}_{2z} \rangle = -\cos 2\theta_{fin} \delta P / 2, \quad \text{где } \delta P = P_2 - P_3. \quad (4.2.25)$$

Как следует из (4.2.24), знак  $\delta P$  равен произведению знаков  $(P_s - P_t)$  и  $J$ . Таким образом, знак ХПЯ при  $B_{pol} = 0$  равен

$$\operatorname{sgn}(\langle \hat{I}_{1z} \rangle) = \operatorname{sgn}(P_s - P_t) \times \operatorname{sgn}(J) = -\operatorname{sgn}(\langle \hat{I}_{2z} \rangle). \quad (4.2.26)$$

Это правило было впервые получено Тарасовым и Шкробом [257]. При смене мультиплетности предшественника, как обычно, меняются и знаки  $(P_s - P_t)$  и, следовательно, интегральных намагниченностей спинов  $\langle \hat{I}_{1z} \rangle, \langle \hat{I}_{2z} \rangle$ . Если знак  $J$  известен, из уравнения (4.2.26) можно определить знак  $(P_s - P_t)$  и, следовательно, получить информацию об относительных знаках СТВ пары ядер в радикале. В нашем случае спектры ХПЯ для  $\beta\text{-CH}_2$  протонов и ароматических протонов в нулевом поле выглядят похоже, несмотря на разные знаки  $J$  для обеих пар ядер (положительный для кольцевых протонов и отрицательных для  $\beta\text{-CH}_2$  протонов). Из этого можно сделать

вывод, что для пар протонов знаки ( $P_s - P_t$ ) противоположны: для  $\beta\text{-CH}_2$  протонов  $P_t > P_s$  (поскольку константы СТВ имеют одинаковый знак), а для ароматических протонов  $P_s > P_t$  (что соответствует разному знаку СТВ спинов). Численные расчеты подтверждают эти результаты для знаков СТВ. Схема населенностей спиновых состояний  $\beta\text{-CH}_2$  и ароматических протонов при  $B_{pol} = 0$  приведена на Рис.4.11.

Важно отметить, что отличные от нуля величины интегральных поляризаций  $\langle \hat{I}_{1z} \rangle$ ,  $\langle \hat{I}_{2z} \rangle$ , наблюдаемых для  $B_{pol} = 0$ , являются результатом адиабатического переноса продуктов в поле  $B_{fin}$  ЯМР-спектрометра. Действительно, как следует из (4.2.10), в поле  $B = B_{pol} = 0$  интегральная ХПЯ любого протона равна нулю:

$$\begin{aligned}\langle \hat{I}_{1z} \rangle &= \frac{P_1 + \cos 2\theta_{pol}(P_2 - P_3) - P_4}{2} = 0, \\ \langle \hat{I}_{2z} \rangle &= \frac{P_1 - \cos 2\theta_{pol}(P_2 - P_3) - P_4}{2} = 0,\end{aligned}\quad (4.2.27)$$

потому что  $|2\theta_{pol}| = \pi/2$  (4.2.22), т.е.  $\cos 2\theta_{pol} = 0$  и  $P_1 = P_4$  (4.2.24). Этот результат обусловлен отсутствием в поле  $B_{pol} = 0$  избранного направления. Тем не менее, при включении внешнего магнитного поля в ходе переноса продуктов в поле  $B_{fin}$  ЯМР-спектрометра такое направление возникает, что приводит к формированию ненулевой интегральной отдельных протонов ХПЯ, знаки которой для  $\langle \hat{I}_{1z} \rangle$ ,  $\langle \hat{I}_{2z} \rangle$ , измеряемых в поле  $B = B_{fin}$ , даются правилами (4.2.25) и (4.2.26), соответственно. Мультиплетная ХПЯ  $\langle \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} \rangle$  (4.2.11) отлична от нуля как в поле спектрометра, так и в поле  $B = B_{pol} = 0$ .

Для установления ограничений полуклассического приближения для СТВ расчет ХПЯ тирозина выполнялся тремя различными способами. В наиболее простом случае только одна пара протонов (H2 и H3) рассматривалась квантовомеханически, тогда как остальные два ароматических протона и  $\beta\text{-CH}_2$  протоны учитывались полуклассически. Расчетная ХПЯ H2, H3 протонов далее удваивалась для получения полной поляризации кольцевых протонов. Рассчитанная таким образом ХПЯ протонов H2, H6 и H3, H5 показана кривой '1' на Рис.4.12. Затем мы учитывали все четыре ароматических протона квантовомеханически, а  $\beta\text{-CH}_2$  протоны – полуклассически (кривая '2' на Рис.4.12). Наконец, кривая '3' – расчет с квантовомеханическим учетом всех протонов тирозина. Согласие теории и эксперимента в последнем случае является наилучшим, тогда как в первых двух расчет не воспроизводит измеренную полевую зависимость ХПЯ. Это вызвано тем, что константы СТВ каждого  $\beta$ -

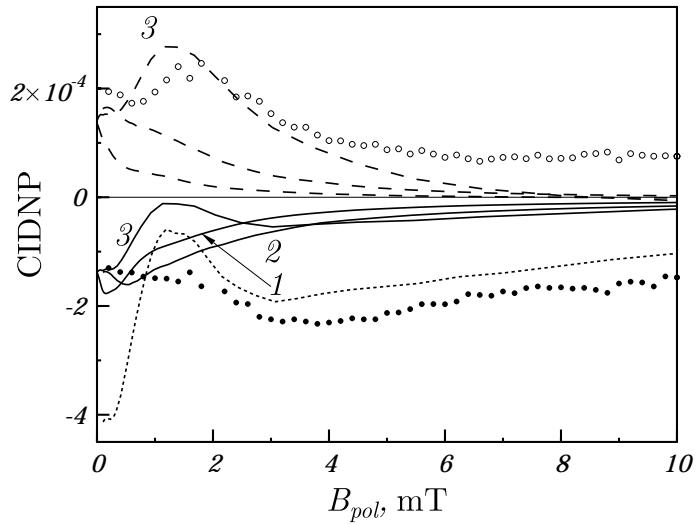


Рис. 4.12: Экспериментальная и расчетные полевые зависимости интегральной ХПЯ протонов H2,6 (○ и пунктирные линии) и H3,5 (● и сплошные линии). Числа 1, 2, и 3 обозначают расчет с квантовомеханическим учетом учетом 1, 2, и 3 пар ядер, соответственно (см. текст). Точечная линия показывает расчетную ХПЯ протонов H3,5 (сплошная линия '3'), умноженную на 3.

$\text{CH}_2$  протона сравнимы с константами СТВ ароматических протонов, тогда как для применения полуклассического приближения требуется, чтобы они были заметно меньше последних. Таким образом, необходимо рассмотрение всех шести протонов тирозина квантовомеханически.

Таким образом, расчетная полевая зависимость ХПЯ хорошо согласуется с экспериментальной во всех полях, положения экстремумов расчетных и экспериментальных зависимостей практически совпадают. С точки зрения эксперимента для определения магнитных параметров короткоживущих радикалов особенно важным представляется исследование ХПЯ в слабых полях. В сильных полях положения экстремумов полевой зависимости определяются как константами СТВ, так и разностью  $\Delta g$ . Поэтому одновременное определение  $g$ -факторов, и констант СТВ затруднительно. В то же время, ХПЯ в слабых полях не зависит от  $\Delta g$ , поэтому из нее можно независимо определить значения констант СТВ, используя которые можно извлечь  $\Delta g$  из ХПЯ в сильных полях.

Мультиплетная ХПЯ и нутационные кривые. Для полного анализа неравновесных населенностей продуктов radicalных реакций кроме интегральной следует

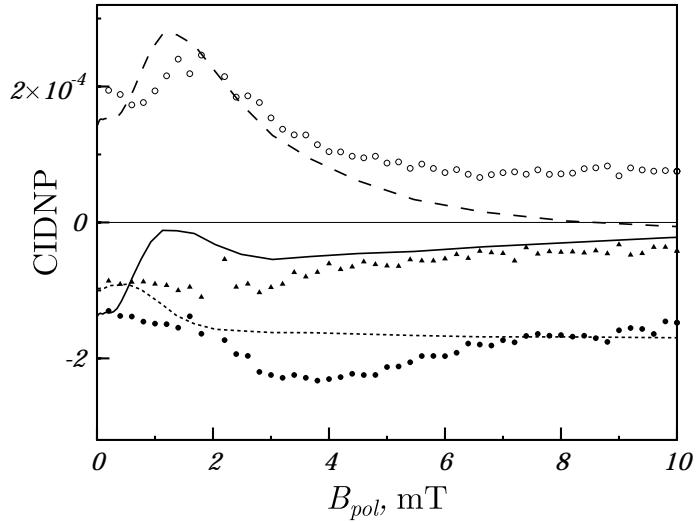


Рис. 4.13: Экспериментальная (интегральная ХПЯ H2,6 ( $L_A$ ) – ○, интегральная ХПЯ H3,5 ( $L_X$ ) – ● и мультиплетная ХПЯ ароматических протонов ( $L_M$ ) – ▲) и расчетная ( $L_A$  – пунктирная линия,  $L_X$  – сплошная линия,  $L_M$  – точечная линия) поляризации как функции магнитного поля  $B_{pol}$ .

также рассмотреть мультиплетную ХПЯ.

В качестве меры мультиплетной ХПЯ выберем величину  $L_M$ , определенную в уравнении (4.2.15). Экспериментальные и расчетные величины  $L_A$ ,  $L_X$ ,  $L_M$  для ароматических протонов в области полей  $B_{pol} < 10$  мТ показаны на Рис.4.13 для угла  $\varphi = 45^\circ$ . При  $B_{pol} = 0$  мультиплетная ХПЯ  $i$ -го и  $j$ -го ядра (4.2.11) равна  $(P_t - P_s)/4$ , таким образом, ее знак  $\Gamma_{ij}$  следующий

$$\Gamma_{ij} = \text{sgn}(P_t - P_s). \quad (4.2.28)$$

В полном соответствии с этим правилом для ароматических протонов тирозина мультиплетная ХПЯ (как расчетная, так и экспериментальная) отрицательна, а для  $\beta\text{-CH}_2$  протонов – положительна. При  $B_{pol} = 0$  такой знак мультиплетной ХПЯ приводит к тому, что в спектрах, записанных при  $\varphi < 90^\circ$ , внешние компоненты мультиплетов более интенсивны по сравнению с внутренними (см. Рис.4.11). В полях от 0 до 10 мТ полевая зависимость мультиплетной поляризации практически плоская (хотя в экспериментах ХПЯ несколько растет с ростом поля, а в расчетах – спадает).

Зависимости интенсивностей линий ЯМР от угла поворота намагниченности – ну-

тационные кривые, рассчитываемые по формулам (4.2.13), полностью определяются отношением интегральной и мультиплетной ХПЯ в выбранном поле  $B_{pol}$ . Нутационные кривые для ароматических протонов для нулевого поля приведены на Рис.4.14а, они имеют универсальный вид для пары протонов и практически совпадают с нутационными кривыми для  $\beta\text{-CH}_2$  протонов тирозина и гистидина при  $B_{pol}=0$  (см. Рис.4.7). Для нулевого поля интересующие нас средние значения операторов имеют вид:

$$|\langle \hat{I}_{1z} \rangle| = |\langle \hat{I}_{2z} \rangle| = \cos 2\theta_{fin} |P_s - P_t|/2 = 2 \cos 2\theta_{fin} |\langle \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} \rangle|. \quad (4.2.29)$$

Таким образом, отношением интегральной и мультиплетной ХПЯ определяется только одним параметром  $\theta_{fin}$ , а нутационные кривые имеют универсальный вид. Для AX-системы ( $\theta_{fin} \rightarrow 0$ ) абсолютные значения интегральной ХПЯ протонов в два раза больше их мультиплетной поляризации.

В сильных магнитных полях  $B_{pol} \gg a_{eff}$  знак мультиплетной ХПЯ  $\Gamma_{ij}$  дается вторым правилом Каптейна [250], которое формулируется следующим образом для изначально триплетной геминальной пары:

$$\Gamma_{ij} = \operatorname{sgn} \left( a_i^{(1)} \right) \times \operatorname{sgn} \left( a_j^{(1)} \right). \quad (4.2.30)$$

Эта формула дает положительную мультиплетную ХПЯ для ароматических протонов, что находится в согласии с экспериментальными данными для  $B_{pol} < 1$  Т. Следует отметить, что здесь выражение (4.2.30) не содержит множитель  $\operatorname{sgn}(J)$ . Это связано с тем, что мы выбрали другое определение (4.2.11) мультиплетной ХПЯ, которую часто определяют как разницу интенсивности ЯМР-линий внутри одного мультиплета, в результате чего ее знак также зависит от знака  $J$  [250]. Отметим, что в полях  $B_{pol} > 1$  Т знак поляризации изменяется и правило Каптейна (4.2.30) нарушается. Это происходит в достаточно сильных полях  $B_{pol}$ , например, для РП с двумя ядрами  $\Gamma_{12}$  меняет знак [254, 255] при

$$2\Delta g B_{pol} > \left| a_1^{(1)} \right| + \left| a_2^{(1)} \right|. \quad (4.2.31)$$

Несмотря на то, что этот результат был получен не для многоядерной РП, он дает разумную оценку поля, где происходит смена знака мультиплетной ХПЯ ароматических протонов тирозина: 1.3 Т. Эта оценка хорошо согласуется с экспериментальными результатами (см. спектры ХПЯ при  $B_{pol} > 0.5$  Т, Рис.4.3). В сильных полях

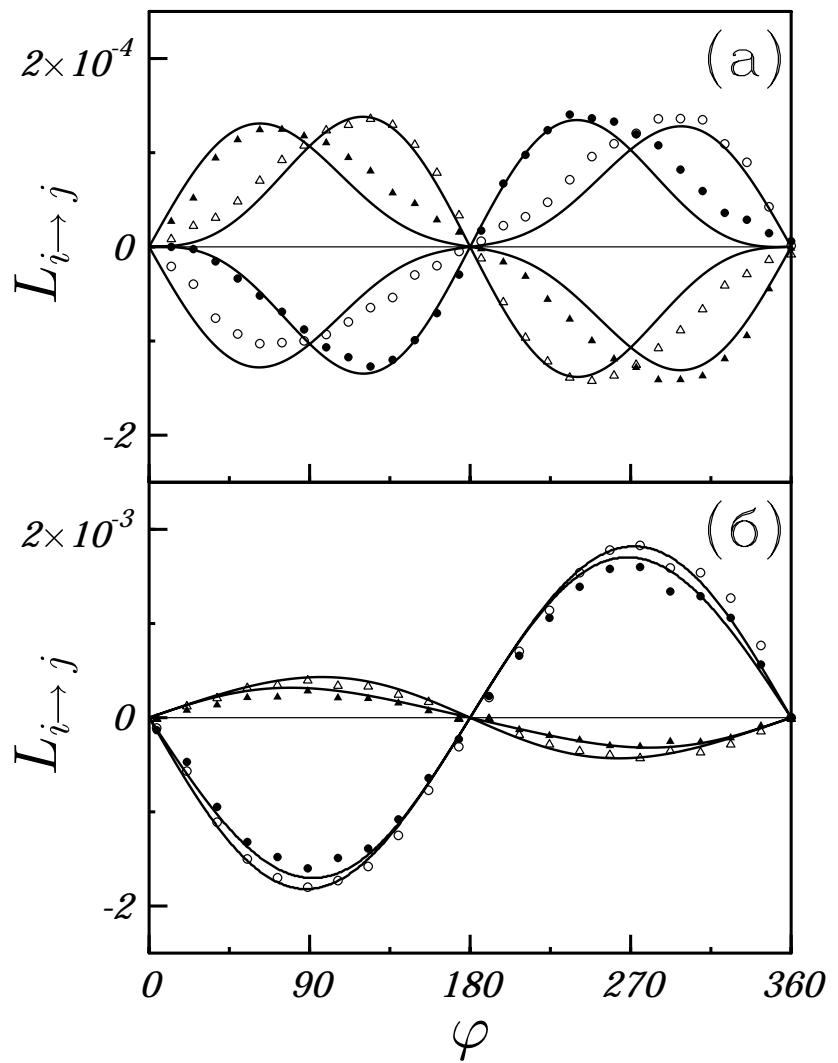


Рис. 4.14: Экспериментальные (H2,6 – о и H3,5 – ●) и расчетные (линии) зависимости линия ХПЯ от угла поворота намагниченности (нutationные кривые) для  $B_{pol} = 0$  (а) и 2 Т (б).

$B_{pol}$  мультиплетная ХПЯ намного слабее интегральной, что отражается в нутационных кривых: вклад нутаций с двойной частотой, пропорциональный  $2\varphi$ , невелик, как видно из Рис.4.14б, где  $B_{pol} = 2$  Т. Тем не менее, из-за присутствия нутаций с двойной частотой положения экстремумов нутационных кривых слегка сдвигаются от  $90^\circ$  и  $270^\circ$ .

Что касается соотношения интегральной и мультиплетной ХПЯ, мы не смогли добиться хорошего согласия теории и эксперимента в полях  $B_{pol}$  от 5 мТ до 100 мТ: расчет недооценивает мультиплетную поляризацию. Ее сравнительно небольшие значения при

$$\frac{a_{eff}}{g} \ll B_{pol} \ll \frac{a_{eff}}{|\Delta g|}$$

(т.е. между 30 мТ и 300 мТ в данном случае) являются достаточно естественными. В этом случае магнитное поле  $B_{pol}$  гораздо больше констант СТВ (т.е. работает секулярное приближение для СТВ). В то же время,  $\Delta g$ -механизм еще не является эффективным механизмом S-T-конверсии в РП. Вследствие этого состояния, характеризующиеся одинаковым абсолютным значением СТВ, должны иметь одинаковую населенность. Для пары ядер это означает:

$$\hat{\sigma}_{\alpha\alpha,\alpha\alpha} \approx \hat{\sigma}_{\beta\beta,\beta\beta}, \quad \hat{\sigma}_{\alpha\beta,\alpha\beta} \approx \hat{\sigma}_{\beta\alpha,\beta\alpha} \quad (4.2.32)$$

и  $P_1 \approx P_4$ ,  $P_2 \approx P_3$  (см. Рис.4.10). Подставляя этот результат в выражения для интегральной (4.2.10) и мультиплетной поляризации (4.2.11), мы получаем, что мультиплетная поляризация в этих полях гораздо больше интегральной. Это воспроизводится в расчете, но не в эксперименте (Рис.4.13).

#### 4.2.4 Перспективы изучения полевых зависимостей ХПЯ

С участием автора данной работы также были проведены расчеты полевых зависимостей ХПЯ метионина, измеренных С. Е. Корчаком, А. В. Юрковской и Х.-М. Фитом, моделирование экспериментальных зависимостей проводилось С. Е. Корчаком по программам, написанным автором. Известно [181, 258], что в зависимости от pH водных растворов радикал метионина существует в линейной либо в циклической форме, впервые были определены константы СТВ и  $g$ -факторы радикалов (2.0068 для циклического радикала с двухцентровой трехэлектронной S-N связью и 2.010

для линейного S-центрированного). Для этого потребовалось квантовомеханически учитывать шесть протонов и ядро азота (изотоп  $^{14}\text{N}$  со спином 1) радикала метионина, а также принимать во внимание отношение интенсивностей линий индивидуальных протонов в спектре геминальной ХПЯ, полученном в сильном магнитном поле [181]. Согласие между расчетом и экспериментом при этом оказалось несколько хуже, чем для гистидина и тирозина.

Что касается четвертой аминокислоты триптофана, для нее был обнаружен ряд особенностей в полевой зависимости ХПЯ, которые не могут быть описаны при помощи излагаемой здесь теории. Во-первых, в слабом поле поляризованы все протоны триптофана (протоны в положениях  $\alpha\text{-CH}$  и  $\beta\text{-CH}_2$ , а также ароматические H2, H4, H5, H6 и H7 протоны), в то время как в сильном поле обычно поляризованы только пять из них (два  $\beta\text{-CH}_2$  протона и H2, H4 и H6 протоны), которые имеют достаточно большие константы СТВ в радикалах. Таким образом, в слабых полях протоны со сравнительно небольшими константами СТВ в радикалах также приобретают значительную ХПЯ, сравнимую с ХПЯ протонов с большими значениями СТВ в парамагнитном состоянии. В рамках данной теории невозможно объяснить такое поведение ХПЯ в слабых полях, и требуется усовершенствование теории. Во-вторых, в полевых зависимостях ряда протонов имеются хорошо воспроизводимые пики в промежуточных полях, которые невозможно объяснить при помощи СТВ и  $\Delta g$ -механизмов спиновой конверсии в РП. Напомним, что в полевой зависимости следует ожидать особенности, обусловленные СТВ-механизмом в слабых полях, сравнимых со значениями эффективной константы СТВ  $a_{eff}$  радикала (для обсуждаемых здесь органических радикалов это поля, не превышающие 10-20 mT). Особенности, вызванные комбинацией СТВ и  $\Delta g$ -механизмов, проявляются в полях  $B_{pol}$ , в которых  $\Delta g B_{pol} \sim a_{eff}$ , что для органических радикалов дает оценку поля порядка нескольких Тесла. В промежуточных полях (50-500 mT) какие-либо особенности в полевой зависимости не ожидаются. Тем не менее, для ряда систем особенности в полевой зависимости ХПЯ в этом диапазоне полей существуют, в частности, для триптофана и гистидина (см. экспериментальные кривые для H2 и H4 протонов на Рис.4.7, поля  $B_{pol}$  40-100 mT).

Расчеты, проведенные для гистидина и триптофана, которые хорошо описывают полевые зависимости в сильных полях, несколько хуже согласуются с экспе-

риментальными данными в слабых полях, в частности, имеется несоответствие в относительных величинах интегральной и мультиплетной ХПЯ. Таким образом, в расчетах, которые аккуратно учитывают СТВ в многоядерной РП, не полностью принимаются во внимание некоторые факторы, влияющие на формирование ХПЯ в слабом поле и несущественные для случая сильного поля. Мы считаем, что этим фактором являются дополнительные спин-спиновые взаимодействия протонов, принадлежащих разным парам. Как будет показано в пятой главе, эти взаимодействия могут приводить к переносу поляризации в диамагнитных продуктах реакции между связанными протонами (это может приводить, в частности, к формированию ХПЯ протонов, не имеющих существенного СТВ в радикалах) и к появлению дополнительных особенностей в полевых зависимостях ХПЯ. Будут установлены условия, необходимые для переноса поляризации, и оценена его эффективность. Это означает, что в общем случае многоядерной РП определение констант СТВ радикалов из полевых зависимостей может быть проблематичным и требует дополнительных усилий для учета эффектов переноса ХПЯ. Тем не менее, как показывают проведенное для трех аминокислот сравнение расчетов с экспериментов, для систем с достаточно простой системой спин-спиновых взаимодействий используемые здесь методы хорошо описывают экспериментальные данные.

## 4.3 Интегральная и мультиплетная ХПЭ спина-наблюдателя, формирующаяся при рекомбинации радикал-бирадикальных пар

### 4.3.1 Метод расчета

Здесь мы будем рассматривать случай рекомбинации РБП в жидкости, где диффундирующие партнеры пары не выходят в объем растворителя мгновенно, а находятся недалеко друг от друга в течение времени  $\tau_d = R^2/D$  [30]. Синглет-триплетная конверсия за время  $\tau_d$  делает возможной рекомбинацию изначально триплетной РБП. Здесь реакционная способность синглетных пар будет считаться очень высокой по сравнению с обратным временем выхода в объем партнеров, таким образом, ИКК является лимитирующей стадией геминальной рекомбинации РБП. Скорость ИКК раз-

лична в разных спиновых подансамблях РБП, что приводит к формированию неравновесных населенностей состояний продуктов рекомбинации. В данном случае этими состояниями являются электрон-ядерные спиновые состояния спина-наблюдателя и его магнитных ядер. Таким образом, спин-селективная рекомбинация может приводить к неравновесной интегральной и мультиплетной ХПЭ спина-катализатора, которая проявляется в аномальной амплитуде и фазе ЭПР-спектров продуктов.

Для расчета эффектов ХПЭ будет использоваться метод, изложенный в разделе 4.1.1.: уравнение Лиувилля для матрицы плотности РБП будет решаться при помощи методов функции Грина в кинематическом приближении [45], далее будет использоваться низковязкостное приближение [46, 173], т.е. будет считаться, что скорости ИКК  $\nu$  для радикальных пар  $[D^{\bullet+} \dots A^{\bullet-}]$  достаточно малы во всех электрон-ядерных подансамблях:  $\nu\tau_d \ll 1$ . Это справедливо для растворов нормальной вязкости и умеренных значений констант СТВ и обменных взаимодействий, например, для  $\nu = 1$  мT,  $R = 5$  ангстрем и  $D = 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с имеем:  $\nu\tau_d \approx 4.4 \times 10^{-2} \ll 1$ . В этом приближении можно использовать значительно более простой результат (4.1.12) для элементов  $\sigma_{ij}$  матрицы плотности продуктов реакции  $\hat{\sigma}$ . Для вычисления элементов функции Грина будут использоваться формулы (4.1.5) и (4.1.8).

Выражение (4.1.8) дает связь между функцией Грина РБП  $\hat{G}$  и ее гамильтонианом  $\hat{\mathcal{H}}$ , который имеет вид:

$$\hat{\mathcal{H}} = \omega_A \hat{S}_{Az} + \omega_D \hat{S}_{Dz} + \omega_C \hat{S}_{Cz} + J \left( \hat{\mathbf{S}}_A \cdot \hat{\mathbf{S}}_C \right) + \sum_j a_j \left( \hat{\mathbf{S}}_C \cdot \hat{\mathbf{I}}_j \right). \quad (4.3.1)$$

Здесь  $\omega_{A,D,C} = g_{A,D,C}\beta B$  – электронные зеемановы взаимодействия радикальных центров ( $B$  – величина внешнего магнитного поля,  $g_A$ ,  $g_D$ ,  $g_C$  –  $g$ -факторы реакционных центров  $A^{\bullet-}$ ,  $D^{\bullet+}$ ,  $C^{\bullet}$  соответственно),  $J$  – величина обменного взаимодействия между спинами бирадикала  $A^{\bullet-}$  и  $C^{\bullet}$ ,  $a_j$  – константа СТВ  $j$ -го магнитного ядра спина-катализатора,  $\hat{\mathbf{S}}_A$ ,  $\hat{\mathbf{S}}_D$ ,  $\hat{\mathbf{S}}_C$  – операторы электронных спинов,  $\hat{\mathbf{I}}_j$  – оператор спина  $j$ -го магнитного ядра. Для упрощения задачи будем считать, что радикальные центры  $A^{\bullet-}$  и  $D^{\bullet+}$  не имеют магнитных ядер. Гамильтониан  $\hat{\mathcal{H}}$  (4.3.1) записан в единицах магнитного поля, что более удобно для описания зависимости эффектов ХПЭ от магнитного поля. Как обычно, мы пренебрегаем ядерными зеемановыми взаимодействиями с полем  $B$  по сравнению с электронными.

Следуя работе Н. Н. Лукзена и соавторов [55], посвященной магнитным эффек-

там в эффективности рекомбинации РБП, рассмотрим три основных области магнитных полей, где спиновая динамика РБП ведет себя качественно по-разному: (а) сильные магнитные поля, далекие от  $J$ -резонанса; (б) очень слабые магнитные поля; (в) поля, близкие к  $|J|$ . Во всех случаях будем рассматривать РБП с начальным триплетным состоянием рекомбинирующих спинов, рекомбинация будет считаться диффузионно-контролируемой:  $k_r \gg k_D$ .

### 4.3.2 ХПЭ в сильном магнитном поле

Сначала рассмотрим случай сильных магнитных полей, далеких от  $J$ -резонанса [55], т.е.  $B \gg a_j$  и  $|B - J| \gg a_j$ . Это означает, что электронные флип-флоп переходы с участием спина  $C^\bullet$  и его магнитных ядер запрещены. Тогда ХПЭ образуется за счет разных скоростей ИКК для состояний, характеризующихся проекциями  $+\frac{1}{2}$  и  $-\frac{1}{2}$  спина-катализатора на ось  $Z$  (состояний  $|\alpha_C\rangle$  и  $|\beta_C\rangle$ , соответственно). Следовательно, можно использовать секулярное приближение для СТВ, тогда в  $M$ -ом ядерном подансамбле, который характеризуется определенными значениями проекций  $M_j$  всех ядер  $\{M\} = \{M_1, M_2, \dots, M_j, \dots\}$ , гамильтониан РБП можно переписать в виде:

$$\hat{\mathcal{H}} = \omega_A \hat{S}_{Az} + \omega_D \hat{S}_{Dz} + \omega_{CM} \hat{S}_{Cz} + J \left( \hat{\mathbf{S}}_A \cdot \hat{\mathbf{S}}_C \right), \quad (4.3.2)$$

где

$$\omega_{CM} = \omega_C + \sum_j a_j M_j. \quad (4.3.3)$$

Частота  $\omega_{CM}$  является частотой прецессии спина-наблюдателя в  $M$ -ом ядерном подансамбле. Значение  $\omega_{CM}$  изменяется в зависимости от конфигурации  $\{M\}$ . В фотосинтетических центрах, где анизотропия  $g$ -тензора не усредняется вращением, имеется разброс частот прецессии спина-катализатора за счет разных ориентаций образца, что приводит к аномальной форме спектра ЭПР/ХПЭ продуктов [47, 215]. Из вида спектров при этом могут быть определены значения обменных взаимодействий  $J$  в спиновой триаде [47, 215, 217].

В исследуемом случае достаточно просто аналитически диагонализовать (например, при помощи программ *Mathematica* или *Maple*) гамильтониан (4.3.2), что необходимо для расчета элементов матрицы плотности  $\hat{\sigma}$ . Для расчета ХПЭ  $P_M$  в  $M$ -ом ядерной состояния необходимо рассчитать населенности состояний  $|\alpha_C\rangle$  и  $|\beta_C\rangle$ , т.е.

следующие два элемента матрицы плотности:  $\sigma_{\alpha_C \alpha_C}$  и  $\sigma_{\beta_C \beta_C}$ . Тогда величина ХПЭ  $P_M$  равна [30]

$$P_M = \frac{\sigma_{\alpha_C \alpha_C} - \sigma_{\beta_C \beta_C}}{2} \quad (4.3.4)$$

произведению эффективности  $P(\omega_{CM})$  образования ХПЭ при данной частоте  $\omega_{CM}$  и начальной населенности  $n_M$  состояния РБП  $|T_\gamma M\rangle$ . Аналитический результат для поляризации можно получить из (4.3.4) с использованием общей формулы (4.1.12):

$$\begin{aligned} P_M = P(\omega_{CM})n_M &= \frac{n_M}{48} \left( 1 - \frac{\delta}{\psi} \right) \{g(J - \omega - \psi) - g(J + \omega + \psi)\} \\ &\quad + \frac{n_M}{48} \left( 1 + \frac{\delta}{\psi} \right) \{g(J - \omega + \psi) - g(J + \omega - \psi)\}, \end{aligned} \quad (4.3.5)$$

где

$$\begin{aligned} g(x) &= \frac{\mathcal{G}^L(x\tau_d/2) + \mathcal{G}^L(-x\tau_d/2)}{2}, \quad \delta = \omega_{CM} - \omega_A, \quad \psi = \sqrt{\delta^2 + J^2} \\ \omega &= \omega_A + \omega_{CM} - 2\omega_D = \delta + 2(\omega_A - \omega_D). \end{aligned} \quad (4.3.6)$$

В рамках низковязкостного приближения имеем  $x\tau_d \ll 1$  и, следовательно,  $g(x) \approx 1 - \sqrt{|x|\tau_d}/2$ . Это позволяет переписать результат для ХПЭ в виде:

$$\begin{aligned} P_M &= \frac{\sqrt{\tau_d}}{96} \left( 1 - \frac{\delta}{\psi} \right) \left( \sqrt{|J + \omega + \psi|} - \sqrt{|J - \omega - \psi|} \right) n_M \\ &\quad + \frac{\sqrt{\tau_d}}{96} \left( 1 + \frac{\delta}{\psi} \right) \left( \sqrt{|J + \omega - \psi|} - \sqrt{|J - \omega + \psi|} \right) n_M. \end{aligned} \quad (4.3.7)$$

Поскольку  $P_M$  зависит от  $\omega_{CM}$  (т.е. от ядерной конфигурации  $\{M\}$ ), значение ХПЭ (неравновесной электронной намагниченности) различно для разных ядерных подансамблей. Это означает, что формируется не только интегральная электронная поляризация, но и электрон-ядерная мультиплетная ХПЭ.

Рассмотрим вид спектров ХПЭ и знаки поляризации для трех случаев.

Случай (1):  $\delta \gg J$ . В этом случае секулярное приближение применимо также и для обменного взаимодействия, поскольку флип-флоп переходы спинов  $A^{\bullet-}$  и  $C^\bullet$  становятся запрещенными. Тогда ХПЭ возникает за счет различных скоростей ИКК в состояниях с проекциями  $\alpha_C$  и  $\beta_C$  спина-наблюдателя на ось  $Z$ , которые сохраняются, т.к.  $[\hat{S}_{Cz}, \hat{\mathcal{H}}] \approx 0$ . Такая ситуация физически полностью аналогична случаю формирования ХПЯ в сильном магнитном поле. Тогда выражение для ХПЭ принимает вид:

$$\text{CIDEP} \propto \sqrt{|2(\omega_A - \omega_D) + J|} - \sqrt{|2(\omega_A - \omega_D) - J|}. \quad (4.3.8)$$

Правило для знака ХПЭ Г формулируется как

$$\Gamma = \mu \Gamma_J \Gamma_{\omega_A - \omega_D} = \mu \Gamma_J \Gamma_{g_A - g_D}. \quad (4.3.9)$$

Здесь и далее  $\Gamma_x = \text{sgn}(x)$  и  $\mu$  определяется начальной мультиплетностью спин-коррелированной пары:

$$\mu = \begin{cases} +1, & T - \text{Пр} \\ -1, & S - \text{Пр} \end{cases} \quad (4.3.10)$$

Разумеется, правило (4.3.9) в точности совпадает с известным правилом Каптейна [30, 250] для знака ХПЯ в сильном магнитном поле, где константу СТВ следует заменить на  $J$ , а  $\Delta g$  – на  $g_A - g_D$ . В соответствии с (4.1.13) знак поляризации меняется при смене мультиплетности предшественника.

Случай (2):  $\delta \ll J$ . В этом случае выражение для ХПЭ принимает вид:

$$\text{CIDEП} \propto \sqrt{|2J + \omega|} - \sqrt{|2J - \omega|}, \quad (4.3.11)$$

а ее знак дается правилом

$$\Gamma = \mu \Gamma_J \Gamma_\omega. \quad (4.3.12)$$

Случай (3):  $\omega_A \approx \omega_D \neq \omega_{CM}$ . Этот случай напоминает случай ХПЯ в слабых полях. Значение  $\omega$  равно  $\delta$ , а выражение для ХПЭ принимает вид:

$$\begin{aligned} \text{CIDEП} \propto & \left(1 - \frac{\delta}{\psi}\right) \left(\sqrt{|J + \delta + \psi|} - \sqrt{|J - \delta - \psi|}\right) \\ & + \left(1 + \frac{\delta}{\psi}\right) \left(\sqrt{|J + \delta - \psi|} - \sqrt{|J - \delta + \psi|}\right). \end{aligned} \quad (4.3.13)$$

Знак поляризации в этом случае следующий [30]:

$$\Gamma = -\mu \Gamma_J \Gamma_\delta. \quad (4.3.14)$$

Значения  $\delta$  и  $\omega$  могут меняться, приводя к различным режимам формирования ХПЭ за счет изменения ядерного состояния  $\{M\}$  спина-катализатора  $C^\bullet$ . В результате, для разных областей спектра ЭПР продукта с радикальным центром  $C^\bullet$  (соответствующих разным ядерным спиновым состояниям) эффективность формирования ХПЭ различна: образуется мультиплетная электрон-ядерная поляризация.

Зависимости ХПЭ от величины  $\omega_{CM}$  и соответствующие спектры ХПЭ приведены на Рис.4.15. Во всех случаях ХПЭ достаточно сложным образом зависит от

трех частот ( $\omega_A$ ,  $\omega_D$ ,  $\omega_{CM}$ ) и величины обменного интеграла  $J$ . Поскольку изменение ядерного состояния спина-наблюдателя существенно меняет его поляризацию, его спектры ХПЭ содержат информацию о магниторезонансных параметрах спиновой триады. Чтобы проиллюстрировать это, рассмотрим радикальный центр  $C^\bullet$  с четырьмя эквивалентными магнитными ядрами с константами СТВ  $a=0.5$  мТ. В термическом равновесии спектр ЭПР  $C^\bullet$  состоит из пяти эквидистантных линий (с расщеплением между ними, равным  $a$ ) с относительными интенсивностями (которые пропорциональны статистическим весам соответствующих компонент СТС)  $1 : 4 : 6 : 4 : 1$ . Для расчета интенсивностей линий в спектре ХПЭ спина-наблюдателя при определенных частотах  $\omega_{CM}$  необходимо взять произведение статистического веса соответствующей компоненты сверхтонкой структуры и эффективности формирования поляризации  $P(\omega_{CM})$  из уравнения (4.3.7). Спектры ХПЭ  $C^\bullet$  существенно отличаются от спектров ЭПР в условиях термического равновесия: некоторые из линий оказываются в абсорбции, но некоторые в эмиссии. Относительные интенсивности линий существенно отклоняются от отношения  $1 : 4 : 6 : 4 : 1$ . Поскольку интенсивности линий зависят от параметров  $\omega_A$ ,  $\omega_D$ ,  $J$ , существует принципиальная возможность определять магнитные взаимодействия в триаде (частоты  $\omega_{A,D}$  и обменное взаимодействие  $J$ ) из вида спектров ХПЭ.

#### 4.3.3 ХПЭ в нулевом магнитном поле

Поскольку в нулевом магнитном поле отсутствует выделенная ось квантования, при  $B = 0$  не может образовываться ненулевая интегральная ХПЭ. Тем не менее, если радикал  $C^\bullet$  имеет магнитные ядра, можно ожидать ненулевой мультиплетной электрон-ядерной поляризации, поскольку даже в отсутствии интегральной намагниченности электронного спина спектр ЭПР и населенности спиновых состояний радикала  $C^\bullet$  могут существенно отличаться от равновесных. В этом случае, как обычно [256, 257, 259, 260], следует ожидать, что электрон-ядерные состояния  $C^\bullet$  с одинаковой мультиплетностью (одинаковым значением полного момента) будут одинаково населены: благодаря симметрии пространства в нулевом поле населенности состояний не должны зависеть от проекции полного момента. Аналогичный эффект имеет место в случае ХПЯ для ряда протонов гистидина и тирозина. Поляризация в данном случае должна возникать вследствие разных населенностей состояний с

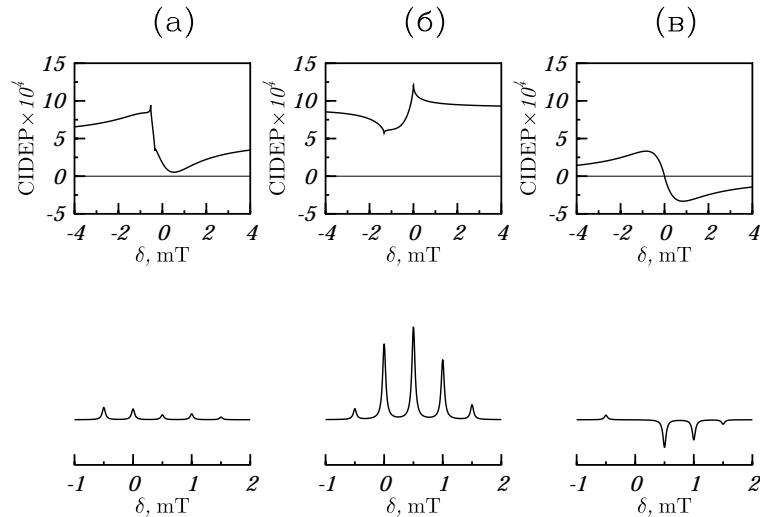


Рис. 4.15: Зависимость ХПЭ в сильном поле от  $\delta = \omega_{CM} - \omega_A$  (вверху) и соответствующие спектры ХПЭ спина-катализатора, имеющего 4 эквивалентных протона с константами СТВ  $a = 0.5$  мТ (внизу). Параметры РБП:  $J = 1$  мТ,  $\omega_A - \omega_D = 0.2$  мТ (а);  $J = 1$  мТ,  $\omega_A - \omega_D = 1$  мТ (б);  $J = 1$  мТ,  $\omega_A - \omega_D = 0$  (в) и  $\omega_C - \omega_A = 0.5$  мТ,  $\tau_d = 0.2$  нс.

разными значениями полного момента, что обусловлено разной скоростью ИКК в этих состояниях РБП. Для проверки этого предсказания и установления типа поляризации рассмотрим радикальный центр  $C^\bullet$  с одним магнитным ядром со спином  $\frac{1}{2}$  и константой СТВ  $a$ . Тогда гамильтониан РБП можно записать следующим образом:

$$\hat{\mathcal{H}} = J \left( \hat{\mathbf{S}}_A \cdot \hat{\mathbf{S}}_C \right) + a \left( \hat{\mathbf{S}}_C \cdot \hat{\mathbf{I}} \right). \quad (4.3.15)$$

В нулевом поле спиновые состояния  $C^\bullet$  можно разделить на две группы с полным спином (который определяется как  $\hat{\mathbf{S}}_C + \hat{\mathbf{I}}$ ), равным 1 (триплетные состояния) и нулю (синглетное состояние). Аналитический расчет, выполненный с помощью программы *Mathematica*, показывает, что населенности триплетных состояний  $P_t$  не зависят от проекции полного спина и отличаются от населенности синглетного состояния  $P_s$ :

$$P_t = \sigma_{t_+ t_+} = \sigma_{t_0 t_0} = \sigma_{t_- t_-} \neq \sigma_{ss} = P_s. \quad (4.3.16)$$

Здесь

$$|t_+\rangle = |\alpha_C \alpha_N\rangle, \quad |t_0\rangle = \frac{|\alpha_C \beta_N\rangle + |\beta_C \alpha_N\rangle}{\sqrt{2}}, \quad |t_-\rangle = |\beta_C \beta_N\rangle - \quad (4.3.17)$$

электрон-ядерные триплетные состояния и

$$|s\rangle = \frac{|\alpha_C\beta_N\rangle - |\beta_C\alpha_N\rangle}{\sqrt{2}} \quad (4.3.18)$$

синглетное электрон-ядерное состояние, где  $\alpha_N, \beta_N$  обозначают проекцию ядерного спина на ось  $Z$ . Мультиплетная поляризация в данном случае равна разности населенности любого из триплетных состояний и синглетного состояния:

$$\begin{aligned} P &= \sigma_{t_+t_+} - \sigma_{ss} = P_t - P_s \\ &= \frac{4\theta^2 + 3J^2(g(2\theta) - 1) - \theta(2\theta - 2a + J)g(a + J + \theta) - \theta(2\theta + 2a - J)g(a + J - \theta)}{108\theta^2}. \end{aligned} \quad (4.3.19)$$

Здесь определена величина  $\theta = \sqrt{a^2 - aJ + J^2}$  и  $g(x)$  дается уравнением (4.3.6). Подставляя значения  $g(x)$ , получаем для  $P$  следующее выражение:

$$P = \frac{\theta(2\theta - 2a + J)\sqrt{|a + J + \theta|} + \theta(2\theta + 2a - J)\sqrt{|a + J - \theta|} - 3J^2\sqrt{2\theta}}{216\theta^2}\sqrt{\tau_d}. \quad (4.3.20)$$

В нулевом магнитном поле все три триплетных состояния вырождены и разница энергий между любым из них и синглетным состоянием равна  $a$ . Таким образом, при  $B = 0$  имеется три ЭПР-перехода:  $|s\rangle \rightleftharpoons |t_+\rangle$ ,  $|s\rangle \rightleftharpoons |t_0\rangle$  и  $|s\rangle \rightleftharpoons |t_-\rangle$  на одной и той же частоте и спектр ХПЭ должен состоять из одной линии на частоте  $a$ . Расчет (Рис.4.16) показывает, что в зависимости от значений  $J$  и  $a$  разность  $P_t - P_s$  может быть как положительной, так и отрицательной. Энергии триплетных и синглетного состояний  $\mathcal{E}_t$  и  $\mathcal{E}_s$  равны:  $\mathcal{E}_t = \mathcal{E}_{t_+} = \mathcal{E}_{t_0} = \mathcal{E}_{t_-} = a/4$ ,  $\mathcal{E}_s = -3a/4$ . Если  $a$  положительна и  $P_t > P_s$ , обогащенный триплетный уровень энергии лежит выше по энергии, чем обедненный синглетный, и в спектре ЭПР имеется одна эмиссионная линия. При  $a < 0$  и  $P_t > P_s$ , напротив, спектр ХПЭ состоит из одной абсорбционной линии. Как обычно, знак ХПЭ должен смениться при смене мультиплетности предшественника, таким образом фаза спектра эмиссионная или абсорбционная в зависимости от значений  $J$  и  $a$ , а также знаков  $a$  и  $\mu$ . Зависимость разности населенностей  $P_t - P_s$ , ответственной за формирования ХПЭ в нулевом поле от величин  $a$  и  $J$  приведена на Рис.4.16.

Следует отметить, что мультиплетная электрон-ядерная поляризация такого типа в нулевом поле может формироваться не только при рекомбинации РБП, но и в промежуточных радикалах [259, 260]. Несмотря на то, что механизмы формирования ХПЭ в обоих случаях различны, вид спектров ХПЭ совпадает: в нулевом

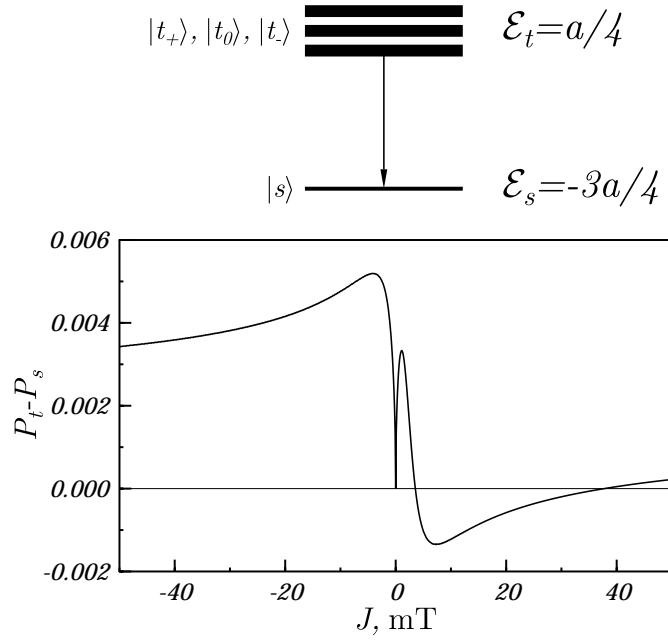


Рис. 4.16: Зависимость величины ХПЭ в нулевом поле  $P_t - P_s$  от обменного взаимодействия  $J$  и схема населенностей электрон-ядерных состояний при  $B = 0$ . Здесь  $a = 3$  мТ,  $\tau_d = 0.2$  ns. ЭПР-переход показан стрелкой.

поле населенности спиновых состояний всегда сортируются по значению полного момента, и спектр ЭПР может быть записан при помощи приложения осциллирующих магнитных полей [259, 260]. Изучение мультиплетной поляризации в нулевом поле также важны для определения скоростей парамагнитной релаксации в нулевом поле [259, 260]. Правило сортировки состояний по полному моменту является общим и выполняется также в случае ХПЯ в нулевом поле [256, 257] (см. также разделы, посвященные ХПЯ протонов гистидина и тирозина в нулевом поле).

Если  $C^\bullet$  имеет только одно ядро со спином  $\frac{1}{2}$  в нулевом поле, задача может быть решена аналитически. К сожалению, если сверхтонкая структура спина-катализатора является более сложной, аналитический расчет ХПЭ проблематичен. Тем не менее, следует ожидать, что основные особенности поляризации сохранятся: населенности электрон-ядерных состояний продукта рекомбинации РБП с одинаковым полным моментом должны совпадать, а населенности состояний с разным значением момента – отличаться. Это должно приводить к существенной мультиплетной электрон-ядерной поляризации, которая может быть зарегистрирована методом

ЭПР [259, 260].

#### 4.3.4 ХПЭ в окрестности $J$ -резонанса и полевая зависимость поляризации

Далее, рассмотрим ХПЭ в окрестностях  $J$ -резонанса и ее зависимость от внешнего магнитного поля. В качестве упрощения рассмотрим спиновую триаду, в которой есть только одно магнитное ядро со спином  $\frac{1}{2}$  и константой СТВ  $a$  на радикальном центре  $C^\bullet$ .

В работе Лукзена и соавторов [55] было показано, что в магнитных полях, близких к значению обменного взаимодействия  $J$ , спиновая динамика качественно отличается от динамики при  $|B - |J|| \gg a$ , а именно: в случае  $J > 0$  при  $B = J$  в зависимости выхода продуктов реакции от поля имеется ярковыраженный пик (или провал) – так называемый  $J$ -резонанс [55]. Он возникает за счет пересечения двух спиновых подуровней в бирадикале  $A^{\bullet-}Sp-C^\bullet$ :

$$|S'\beta_N\rangle = \frac{|\alpha_A\beta_C\rangle - |\beta_A\alpha_C\rangle}{\sqrt{2}}|\beta_N\rangle, \quad |T'_-\alpha_N\rangle = |\beta_A\beta_C\rangle|\alpha_N\rangle, \quad (4.3.21)$$

где  $|S'\rangle, |T'_\alpha\rangle$  обозначают коллективные состояния (синглетное и триплетные) спинов  $\hat{S}_A$  и  $\hat{S}_C$ . Смешивание состояний  $|S'\beta_N\rangle$  и  $|T'_-\alpha_N\rangle$  (флип-флоп переход с участием спина-наблюдателя и его магнитных ядер) происходит за счет наличия между ними матричного элемента перехода  $a/2\sqrt{2}$ . Эффективность флип-флоп переходов имеет максимум при  $B = J$ , аналогично, в этом поле зависимость выхода рекомбинации РБП имеет экстремум [55]. Если величина  $J$  отрицательна, при  $B = |J|$  пересекаются уровни  $|S'\alpha_N\rangle$  и  $|T'_+\beta_N\rangle$  и матричный элемент перехода между ними также равен  $a/2\sqrt{2}$ . Спиновая динамика при этом качественно та же, что и в случае положительного  $J$ .

Для полевой зависимости поляризации следует ожидать качественно похожего поведения: поскольку перевороты спина-катализатора (сопровождающиеся переворотами его магнитных ядер) эффективно происходят при  $B \approx J$ , следует ожидать особенности в полевой зависимости ХПЭ при  $B = J$ . Для проверки этого предположения проведем численные расчеты поляризации, образующейся при рекомбинации РБП, при разных величинах внешнего магнитного поля.

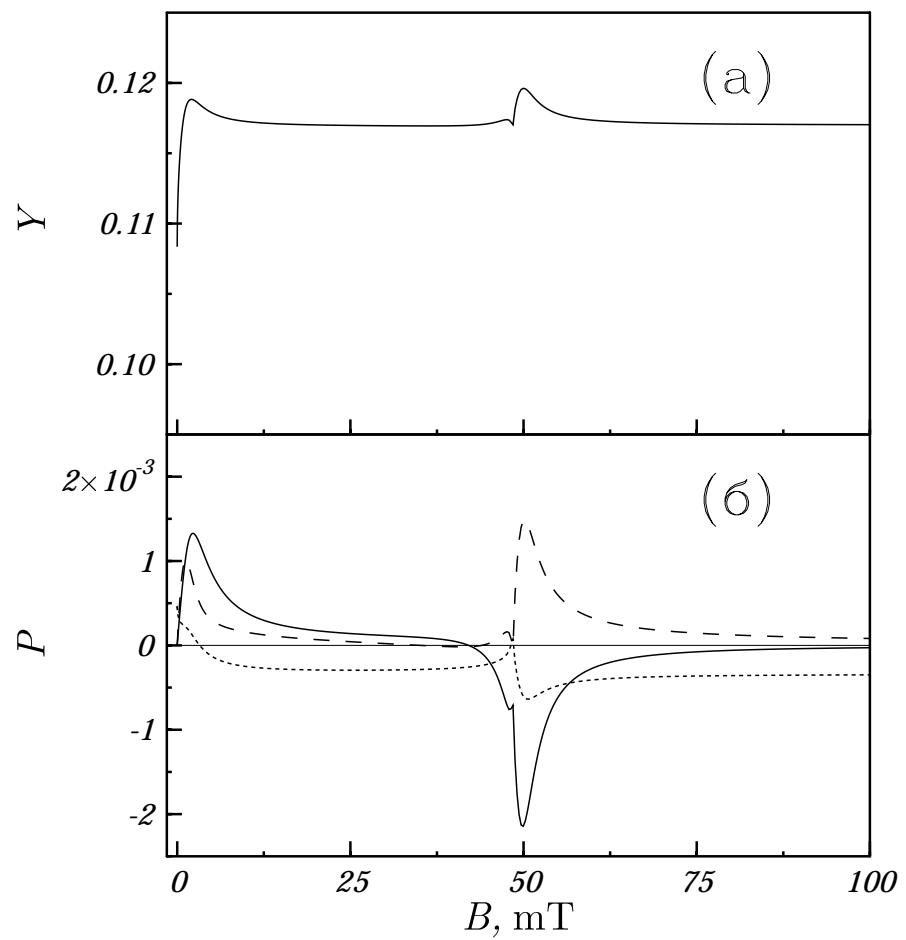


Рис. 4.17: Полевая зависимость выхода реакции  $Y$  (а) и поляризации  $P$  (б). На рисунке (б) приведены интегральная ХПЭ (сплошная линия), интегральная ХПЯ (пунктирная линия) и мультиплетная поляризация (точечная линия). Параметры расчета:  $J = 50$  мТ,  $a = 3$  мТ,  $g_A = g_C = g_D = 2.002$ .

При произвольных значениях магнитного поля поляризации следует определять обычным образом [30] как средние значения соответствующих спиновых операторов. Например, интегральную поляризацию электрона следует определять как

$$\langle S_{Cz} \rangle = \text{Tr}\{\hat{S}_{Cz}\hat{\sigma}\}. \quad (4.3.22)$$

За исключением случая, когда РБП образуется “мгновенно”, стационарная матрица плотности продуктов  $\hat{\sigma}$  диагональна в базисе собственных состояний гамильтониана продуктов  $\hat{\mathcal{H}}_{pr}$  [135, 242]:

$$\sigma_{ij} = \delta_{ij}\sigma_{ii}. \quad (4.3.23)$$

Следовательно, при расчете средних значений следует учитывать лишь диагональные элементы  $\sigma_{ii}$  матрицы плотности продуктов, которые определяются формулой (4.1.12). По классификации Эрнста и соавторов [135, 242], неравновесные состояния, которые описываются матрицей плотности (4.3.23), являются неравновесными состояниями первого рода. В случае импульсного (например, фото- или радиохимического) образования продуктов также важны недиагональные элементы матрицы плотности, а спиновое состояние продукта будет являться неравновесным состоянием второго рода [135, 242]. Здесь для простоты мы ограничимся состояниями первого рода. Гамильтониан  $\hat{\mathcal{H}}_{pr}$  имеет вид:

$$\hat{\mathcal{H}}_{pr} = \omega_C \hat{S}_{Cz} + a(\hat{\mathbf{S}}_C \cdot \hat{\mathbf{I}}) \quad (4.3.24)$$

и его собственные состояния  $\hat{\mathcal{H}}_{pr}$  даются известными формулами Брейта-Раби [172]:

$$\begin{aligned} |1\rangle &= |\alpha_C\alpha_N\rangle, & |2\rangle &= \cos\varphi|\alpha_C\beta_N\rangle + \sin\varphi|\beta_C\alpha_N\rangle, \\ |3\rangle &= -\sin\varphi|\alpha_C\beta_N\rangle + \cos\varphi|\beta_C\alpha_N\rangle, & |4\rangle &= |\beta_C\beta_N\rangle, \end{aligned} \quad (4.3.25)$$

где

$$\varphi = 2 \arctan\left(\frac{a}{\omega_C}\right). \quad (4.3.26)$$

Следовательно, для интегральной ХПЭ можно записать:

$$\langle S_{Cz} \rangle = \frac{\sigma_{11} - \sigma_{44}}{2} + \cos 2\varphi \frac{\sigma_{22} - \sigma_{33}}{2}. \quad (4.3.27)$$

Кроме интегральной ХПЭ также образуются мультиплетная электрон-ядерная поляризация (неравновесная взаимная ориентация спинов), равная среднему значению

оператора  $\hat{S}_{Cz}\hat{I}_z$  [30]:

$$\langle S_{Cz}I_z \rangle = \text{Tr}\{\hat{S}_{Cz}\hat{I}_z\hat{\sigma}\} = \frac{\sigma_{11} - \sigma_{22} - \sigma_{33} + \sigma_{44}}{4}, \quad (4.3.28)$$

и интегральная поляризация ядер (ХПЯ):

$$\langle I_z \rangle = \text{Tr}\{\hat{I}_z\hat{\sigma}\} = \frac{\sigma_{11} - \sigma_{44}}{2} - \cos 2\varphi \frac{\sigma_{22} - \sigma_{33}}{2}. \quad (4.3.29)$$

Данные величины можно рассчитать численно, подставляя значения  $\sigma_{ii}$  из формулы (4.1.12). Для проверки того, что появление “резонанса” в полевой зависимости поляризации сопровождается  $J$ -резонансом в выходе рекомбинации [55], также вычислим выход продуктов по формуле  $Y = \text{Tr}\{\hat{\sigma}\} = \sum_i \sigma_{ii}$ .

Полевые зависимости интегральной ХПЭ и ХПЯ, а также мультиплетной электрон-ядерной поляризации и выхода продуктов приведены на Рис.4.17. Видно, что  $J$ -резонанс появляется не только в полевой зависимости выхода рекомбинации РБП, но и в полевой зависимости поляризации. Отметим, что поведение ХПЭ и ХПЯ в окрестности “резонанса” отличается. В то время как для ХПЭ при  $B \approx J$  имеется ярковыраженный максимум, для ХПЯ в этом поле появляется пик (и наоборот). Это объясняется тем, что в флип-флоп переходах  $|S'\beta_N\rangle \rightleftharpoons |T'_-\alpha_N\rangle$  участвуют спин-наблюдатель и спин ядра с разными проекциями на ось  $Z$ . В результате, при  $B = J$  спины приобретают поляризацию противоположного знака в продуктах рекомбинации РБП. Поскольку в флип-флоп переходах участвую оба спина, в окрестностях  $J$ -резонанса формируется также и мультиплетная электрон-ядерная поляризация.

Ввиду того, что величина поляризации является сложной комбинацией магниторезонансных параметров всей триады, мы не сумели установить правила для знаков ХПЭ и ХПЯ при  $B \approx |J|$  и проводили только численные расчеты, которые показывают, что при смене знаков  $a$  и  $J$  знаки ХПЯ, ХПЭ и мультиплетной поляризации изменяются (см. Рис.4.17б, Рис.4.18а, Рис.4.18б). Во всех случаях в окрестности  $J$ -резонанса знаки ХПЯ и ХПЭ противоположны, также образуется существенная мультиплетная поляризация.

Отметим, что особенность при  $B = |J|$  в полевой зависимости ХПЭ возникает даже при достаточно небольших значениях  $J$  по сравнению с константой СТВ  $a$  (Рис.4.19).  $J$ -резонанс предсказывается даже при  $J = a$ , а с ростом  $J$  становится острее (Рис.4.19).

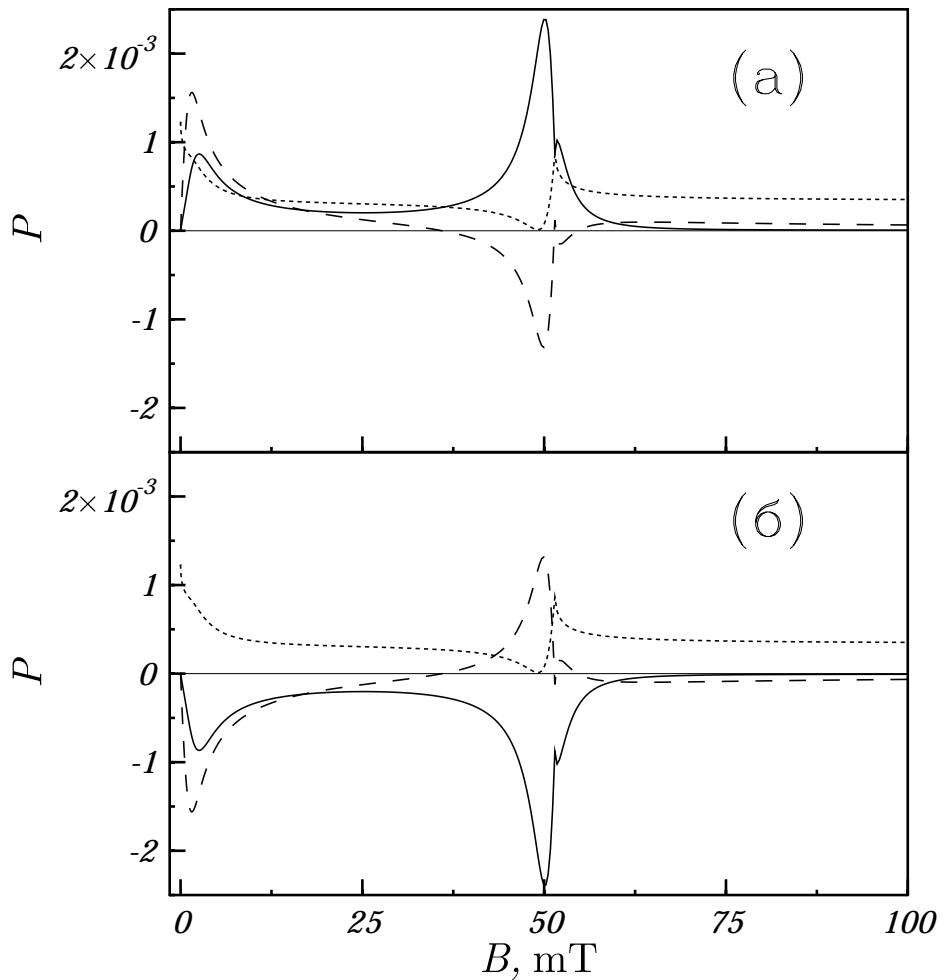


Рис. 4.18: Полевая зависимость спиновой поляризации  $P$  – интегральной ХПЭ (сплошная линия), интегральной ХПЯ (пунктирная линия) и мультиплетной поляризации (точечная линия) при различных значениях  $J$  и  $a$ . Здесь  $J = -50$  мТ,  $a=3$  мТ (а);  $J = 50$  мТ,  $a = -3$  мТ (б) и  $g_A = g_C = g_D = 2.002$ .

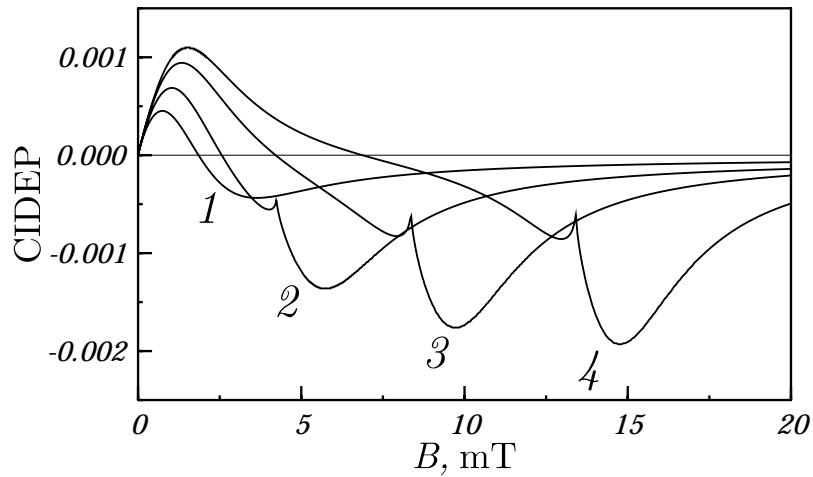


Рис. 4.19: Полевая зависимость интегральной ХПЭ при различных величинах обменного интеграла  $J$ , равного 3 мТ (1); 6 мТ (2); 10 мТ (3); 15 мТ (4). Здесь  $a=3$  мТ и  $g_A = g_C = g_D = 2.002$ .

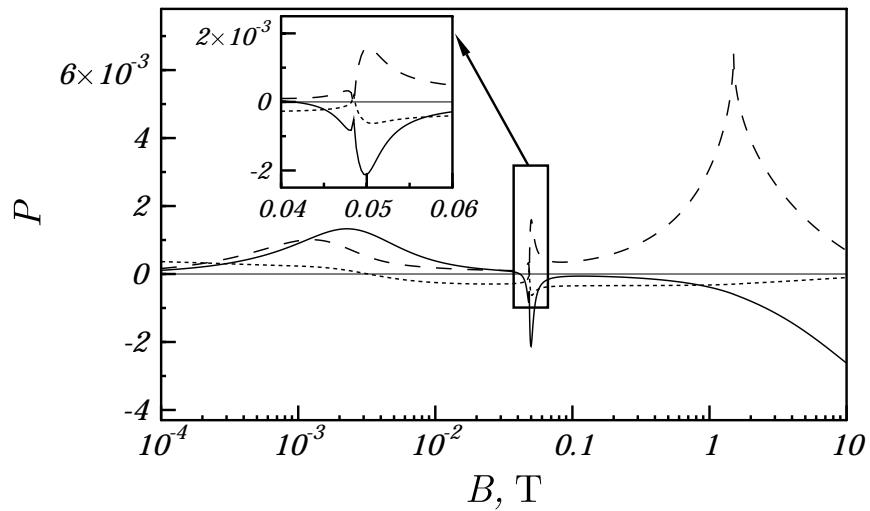


Рис. 4.20: Полевая зависимость спиновой поляризации  $P$  – интегральной ХПЭ (сплошная линия), интегральной ХПЯ (пунктирная линия) и мультиплетной поляризации (точечная линия) при  $J = 50$  мТ,  $a=3$  мТ (а) и  $g_A = g_D = 2.002$ ,  $g_C = 2.004$ . Вставка показывает область полей вблизи  $J$ -резонанса.

В полевой зависимости поляризации имеется несколько областей (Рис.4.20). При  $B = 0$  (или  $B \ll a, J$ ) спиновая эволюция триады определяется только обменным взаимодействием и СТВ, при этом образуется только мультиплетная электронноядерная поляризация. При  $B \approx a$  также образуются интегральные ХПЯ и ХПЭ. Их полевые зависимости имеют особенности при  $B$  порядка  $a$ . При  $B = |J|$  наблюдаются острые максимумы и минимумы в полевых зависимостях поляризации, которые обсуждались выше. При  $B \gg a$  и  $B - |J| \gg a$  ХПЭ полностью описывается формулой (4.3.7).

## 4.4 Расчеты ВРМЭ для ИРП, содержащих ион-радикалы с двумя группами эквивалентных ядер

Как отмечалось выше, ранее были получены аналитические выражения для кинетики ВРМЭ только для случая ион-радикалов с магнитоэквивалентными ядрами. Очевидно, что все экспериментальные ситуации не исчерпываются приближением одной группы эквивалентных ядер, и во многих случаях требуется дальнейшее развитие теории ВРМЭ. Разумеется, возможен численный расчет кинетик, однако, очевидно, что предпочтительнее аналитическое решение задачи: оно позволит установить, насколько информативен метод ВРМЭ для исследования ион-радикалов с неэквивалентными ядрами, а также сделает более надежным и быстрым определение констант СТВ ион-радикалов из сравнения экспериментальных данных с модельными расчетами.

Здесь будет рассмотрен случай ион-радикалов с двумя группами магнитоэквивалентных ядер, а также будут получены выражения для спиновых тензоров и населенности синглетного состояния ИРП в нулевом магнитном поле. Поскольку выражения для данных величин уже известны для случая сильного внешнего магнитного поля, это позволит получить аналитические выражения и для кинетики ВРМЭ. Будут установлены возможности метода ВРМЭ для определения констант СТВ короткоживущих ион-радикалов, содержащих неэквивалентные ядра, будет проведено сравнение теоретических результатов с экспериментальными данными, которые были получены В. А. Багрянским, В. И. Боровковым и Ю. Н. Молиным (ИХКиГ СО РАН, Новосибирск)

#### 4.4.1 Расчет спиновой динамики в нулевом магнитном поле

В отличие от случая сильного магнитного поля в слабом поле расчеты спиновой эволюции значительно осложнены тем, что неприменимо секулярное приближение для СТВ. Это делает как аналитические, так и численные расчеты гораздо более трудоемкими. Тем менее, как будет показано ниже, для случая ион-радикалов с двумя группами эквивалентных ядер по-прежнему возможно получение аналитического решения для населенности синглетного состояния ИРП в нулевом магнитном поле и, следовательно, кинетики ВРМЭ.

Для определенности будем рассчитывать компоненты спинового тензора только первого ион-радикала, считая при этом, что второй партнер не имеет магнитных ядер. Это предположение непринципиально: для второго ион-радикала также можно легко учесть взаимодействие электронного спина с одной или двумя группами магнитных ядер, равно как и с большим числом ядер с неразрешенными константами СТВ в рамках полуклассического приближения для СТВ. Выражение для спинового тензора  $T_{ik}^{(1)}$  можно переписать следующим образом, выразив его через гамильтониан  $\hat{\mathcal{H}}$  первого радикала и электронные спиновые операторы  $\hat{S}_{1i}$ ,  $\hat{S}_{2i}$  [236]:

$$T_{ik}^{(1)} = \frac{1}{N_{I_1 I_2}} \text{Tr} \left\{ \exp(i\hat{\mathcal{H}}t) \hat{S}_{1i} \exp(-i\hat{\mathcal{H}}t) \hat{S}_{1k} \right\}. \quad (4.4.1)$$

Здесь след берется по состояниям электронов и ядер, и нормировочный коэффициент равен

$$N_{I_1 I_2} = (2I_1 + 1)(2I_2 + 1). \quad (4.4.2)$$

При таком выборе нормировки при  $t = 0$  имеем  $T_{ik}^{(1)} = \delta_{ik}/2$ . Поскольку у второго ион-радикала нет магнитных ядер, в любой момент времени можно записать  $T_{ik}^{(2)} = \delta_{ik}/2$ . В нулевом магнитном поле гамильтониан  $\hat{\mathcal{H}}$  первого радикала имеет вид:

$$\hat{\mathcal{H}} = a_1(\hat{\mathbf{S}}_1, \hat{\mathbf{I}}_1) + a_2(\hat{\mathbf{S}}_1, \hat{\mathbf{I}}_2) = \hat{V}_1 + \hat{V}_2. \quad (4.4.3)$$

Он описывает изотропное СТВ электронного спина с двумя ядрами, имеющими спины  $I_1$  и  $I_2$  и константы СТВ  $a_1$  и  $a_2$  соответственно.

Если ион-радикал имеет две группы эквивалентных ядер, спины  $I_1$  и  $I_2$  можно рассматривать как полные спины ядер обеих групп. Например,  $I$  – полный момент  $n$  протонов – меняется от  $\frac{1}{2}$  до  $\frac{n}{2}$  (для нечетного  $n$ ) или от 0 до  $\frac{n}{2}$  (для четного  $n$ ), а

коэффициенты распределения по величине полного момента  $I$  даются выражением [56]:

$$P_{n,I} = \frac{(2I+1)^2 n!}{2^n (n/2 - I)! (n/2 + I + 1)!}. \quad (4.4.4)$$

Поэтому для получения  $T_{ik}^{(1)}$  следует сначала вычислить компоненты спинового тензора по формуле (4.4.1) для конфигураций с фиксированными моментами  $I_1$  и  $I_2$  для каждой группы, поскольку  $I_1$  и  $I_2$  являются “хорошими” квантовыми числами (полный спин каждой группы ядер коммутирует с гамильтонианом). Далее результат следует усреднить по  $I_1$  и  $I_2$  с определенными весами. Для  $n$  спинов  $\frac{1}{2}$  веса состояний с определенными значениями момента даются выражениями (4.4.4).

Для расчета величин  $T_{ik}^{(1)}$  В. А. Багрянским (ИХКиГ СО РАН) было предложено использовать следующий базис:

$$|JMj\rangle, \quad (4.4.5)$$

т.е. базис состояний с определенным полным моментом  $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{I}}_1 + \hat{\mathbf{I}}_2$ , определенной проекцией  $M$  полного спина на ось  $Z$  и определенным полным моментом ядер  $\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{I}}_1 + \hat{\mathbf{I}}_2$ . Как  $J$ , так и  $M$  являются “хорошими” квантовыми числами, поскольку операторы  $\hat{\mathbf{J}}^2$  и  $\hat{J}_z$  коммутируют с гамильтонианом  $\hat{\mathcal{H}}$  (4.4.3). Несмотря на то, что  $[\hat{\mathbf{j}}^2, \hat{\mathcal{H}}] \neq 0$  и значение  $j$  не сохраняется, решение задачи в базисе (4.4.5) принципиально возможно, потому что для любого  $J$  ядерный момент  $j$  может быть равен только  $J \pm \frac{1}{2}$  (т.к.  $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{j}}$  и  $S_1 = \frac{1}{2}$ ). Таким образом, при любом  $J$  есть только два возможных значения  $j$ , т.е. гамильтониан распадается на блоки  $2 \times 2$  и, в принципе, может быть диагонализирован аналитически.

В нулевом поле достаточно рассчитать только одну компоненту  $T_{zz}^{(1)}$  спинового тензора. Это объясняется тем, что, по-первых,  $T_{xx}^{(1)} = T_{yy}^{(1)} = T_{zz}^{(1)}$  благодаря симметрии задачи (в нулевом поле нет избранной оси квантования в пространстве), во-вторых, все недиагональные компоненты тензора равны нулю, например,  $T_{zx}^{(1)} = T_{zy}^{(1)} = 0$ . Это обусловлено тем, что операторы  $\hat{S}_{1z}$ ,  $\exp(i\hat{\mathcal{H}}t)$ ,  $\exp(-i\hat{\mathcal{H}}t)$  сохраняют проекцию  $M$  полного момента  $J$  спиновой системы, тогда как операторы  $\hat{S}_{1x}$ ,  $\hat{S}_{1y}$  изменяют эту проекцию на  $M' = M \pm 1$ . Поэтому след произведения этих

четырех операторов равен нулю. Действительно,

$$\begin{aligned} \text{Tr} \left\{ \exp(i\hat{\mathcal{H}}t) \hat{S}_{1z} \exp(-i\hat{\mathcal{H}}t) \hat{S}_{1x} \right\} &= \sum_{J,M,j} \langle JMj | \exp(i\hat{\mathcal{H}}t) \hat{S}_{1z} \exp(-i\hat{\mathcal{H}}t) \hat{S}_{1x} | JMj \rangle \quad (4.4.6) \\ &= \sum_{J,M,j} \sum_{J',j'} A_{Jj;J'j'}^M \langle J'Mj' | \hat{S}_{1x} | JMj \rangle = 0. \end{aligned}$$

Здесь  $A_{Jj;J'j'}^M$  – коэффициент, зависящий от  $J, J', j, j', M$ . Следовательно, результат для  $\rho_{SS}^0(t)$  (4.1.21) в имеет вид:

$$\rho_{SS}^0(t) = \frac{1}{4} + \frac{3}{2} T_{zz}^{(1)}(t). \quad (4.4.7)$$

Задача расчета матричных элементов  $\hat{\mathcal{H}}$  аналогична задаче сложения трех моментов в квантовой механике [261, 262]. В исследуемом случае три момента  $\hat{\mathbf{j}}_1, \hat{\mathbf{j}}_2$  и  $\hat{\mathbf{j}}_3$  вводятся как:

$$\hat{\mathbf{j}}_1 = \hat{\mathbf{S}}_1, \quad \hat{\mathbf{j}}_2 = \hat{\mathbf{I}}_1, \quad \hat{\mathbf{j}}_3 = \hat{\mathbf{I}}_2. \quad (4.4.8)$$

Для расчета матричных элементов  $\hat{\mathcal{H}}$  удобно ввести обозначения для сумм моментов, аналогичные использовавшимся ранее в работах [261, 262]:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{j}}_{12} &= \hat{\mathbf{j}}_1 + \hat{\mathbf{j}}_2 = \hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{I}}_1, \quad \hat{\mathbf{j}}_{13} = \hat{\mathbf{j}}_1 + \hat{\mathbf{j}}_3 = \hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{I}}_2, \\ \hat{\mathbf{j}}_{23} &= \hat{\mathbf{j}}_2 + \hat{\mathbf{j}}_3 = \hat{\mathbf{I}}_1 + \hat{\mathbf{I}}_2 = \hat{\mathbf{j}}. \end{aligned} \quad (4.4.9)$$

Теперь вычислим элементы  $\hat{V}_1$  и  $\hat{V}_2$ , сумма которых образует гамильтониан ион-радикала. Элементы  $\hat{V}_1$  удобно сначала вычислять в базисе с определенным значением момента  $j_{12}$ :  $|JMj_{12}\rangle = |j_{12}\rangle$ , а затем выражать в базисе (4.4.5). Значения  $j_{12}$  изменяются от  $|I_1 - \frac{1}{2}|$  до  $I_1 + \frac{1}{2}$ . Базис, в котором фиксировано значение  $j_{12}$ , связан с выбранным нами базисом (4.4.5) следующим соотношением [261, 262]:

$$\langle JMj_{23}|JMj_{12}\rangle = \langle j_{23}|j_{12}\rangle = (-1)^{I_1+I_2+J+\frac{1}{2}} \sqrt{(2j_{12}+1)(2j_{23}+1)} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & I_1 & j_{12} \\ I_2 & J & j_{23} \end{Bmatrix}, \quad (4.4.10)$$

где

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{Bmatrix} -$$

$6j$ -символ Рака. Оператор  $\hat{V}_1$  можно переписать в виде:

$$\hat{V}_1 = \frac{a_1}{2} \left( \hat{\mathbf{j}}_{12}^2 - \hat{\mathbf{I}}_1^2 - \hat{\mathbf{S}}_1^2 \right). \quad (4.4.11)$$

В базисе своих собственных состояний  $|JMj_{12}\rangle$  его элементы легко вычисляются:

$$\langle JMj_{12} | \hat{V}_1 | JMj_{12} \rangle = \frac{a_1}{2} \left[ j_{12}(j_{12} + 1) - I_1(I_1 + 1) - \frac{3}{4} \right]. \quad (4.4.12)$$

В результате элементы  $\hat{V}_1$  в базисе (4.4.5) принимают вид:

$$\langle JMj_{23} | \hat{V}_1 | JMj'_{23} \rangle = \frac{a_1}{2} \sum_{j_{12}=|I_1-\frac{1}{2}|}^{I_1+\frac{1}{2}} \left[ j_{12}(j_{12} + 1) - I_1(I_1 + 1) - \frac{3}{4} \right] \langle j_{23}|j_{12}\rangle \langle j_{12}|j'_{23}\rangle. \quad (4.4.13)$$

Аналогично, для расчета элементов оператора  $\hat{V}_2$  сначала найдем их в базисе  $|JMj_{13}\rangle = |j_{13}\rangle$ :

$$\langle JMj_{13} | \hat{V}_2 | JMj_{13} \rangle = \frac{a_2}{2} \left[ j_{13}(j_{13} + 1) - I_2(I_2 + 1) - \frac{3}{4} \right], \quad (4.4.14)$$

который связан с исходным базисом (4.4.5) соотношением [261, 262]:

$$\langle JMj_{23} | JMj_{13} \rangle = \langle j_{23}|j_{13}\rangle = (-1)^{J+j_{23}+\frac{1}{2}} \sqrt{(2j_{13}+1)(2j_{23}+1)} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & I_2 & j_{13} \\ I_1 & J & j_{23} \end{Bmatrix}. \quad (4.4.15)$$

Здесь знак (т.е. степень  $-1$ ) определен иначе, чем в (4.4.10). Это не является ошибкой или опечаткой, а связано с тем, что при сложении моментов знак спиновой волновой функции зависит от порядка сложения [261, 262]. Далее аналогично (4.4.13) распишем элементы  $\hat{V}_2$  в базисе (4.4.5) следующим образом:

$$\langle JMj_{23} | \hat{V}_2 | JMj'_{23} \rangle = \frac{a_2}{2} \sum_{j_{13}=|I_2-\frac{1}{2}|}^{I_2+\frac{1}{2}} \left[ j_{13}(j_{13} + 1) - I_2(I_2 + 1) - \frac{3}{4} \right] \langle j_{23}|j_{13}\rangle \langle j_{13}|j'_{23}\rangle. \quad (4.4.16)$$

Как уже отмечалось выше, для каждого значения  $J$  требуется вычислить только четыре элемента  $\hat{\mathcal{H}}$ :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{11}(J) &= \left\langle JM, J - \frac{1}{2} \middle| \hat{\mathcal{H}} \middle| JM, J - \frac{1}{2} \right\rangle, \\ \mathcal{H}_{12}(J) &= \left\langle JM, J - \frac{1}{2} \middle| \hat{\mathcal{H}} \middle| JM, J + \frac{1}{2} \right\rangle, \\ \mathcal{H}_{21}(J) &= \left\langle JM, J + \frac{1}{2} \middle| \hat{\mathcal{H}} \middle| JM, J - \frac{1}{2} \right\rangle, \\ \mathcal{H}_{22}(J) &= \left\langle JM, J + \frac{1}{2} \middle| \hat{\mathcal{H}} \middle| JM, J + \frac{1}{2} \right\rangle, \end{aligned} \quad (4.4.17)$$

которые не зависят от проекции  $M$  полного момента в соответствии с теоремой Вигнера-Экарта [261] для элементов скалярных произведений. Выполняя суммирование в уравнениях (4.4.13) и (4.4.16), получаем следующие выражения для матричных элементов:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{11}(J) &= -\frac{a_1 + a_2}{4} + \gamma_J \frac{a_1 + a_2}{8} + \alpha_J \beta_J \gamma_J \frac{a_1 - a_2}{8}, \\ \mathcal{H}_{22}(J) &= -\frac{a_1 + a_2}{4} - \gamma_J \frac{a_1 + a_2}{8} - \alpha_J \beta_J \gamma_J \frac{a_1 - a_2}{8}, \\ \mathcal{H}_{12}(J) &= \mathcal{H}_{21}(J) = \gamma_J \frac{a_1 - a_2}{8} \sqrt{\beta_J^2 - 1} \sqrt{1 - \alpha_J^2}.\end{aligned}\quad (4.4.18)$$

Здесь введены новые величины:

$$\alpha_J = 2 \cdot \frac{I_1 - I_2}{2J + 1}, \quad \beta_J = 2 \cdot \frac{I_1 + I_2 + 1}{2J + 1}, \quad \gamma_J = 2J + 1. \quad (4.4.19)$$

При данных  $I_1$  и  $I_2$  полный момент  $J$  изменяется от  $\left| |I_1 - I_2| - \frac{1}{2} \right|$  до  $I_1 + I_2 + \frac{1}{2}$ . Для вычисления компонент тензора (4.4.1) требуется вычислить матричные экспоненты гамильтониана, т.е. следующие матрицы:

$$\begin{aligned}\hat{A}_J(t) &= \exp \left[ i \begin{pmatrix} \mathcal{H}_{11}(J) & \mathcal{H}_{12}(J) \\ \mathcal{H}_{12}(J) & \mathcal{H}_{22}(J) \end{pmatrix} t \right] = \begin{pmatrix} f_J & h_J \\ h_J & g_J \end{pmatrix}, \\ \hat{B}_J(t) &= \exp \left[ -i \begin{pmatrix} \mathcal{H}_{11}(J) & \mathcal{H}_{12}(J) \\ \mathcal{H}_{12}(J) & \mathcal{H}_{22}(J) \end{pmatrix} t \right] = \begin{pmatrix} f_J^* & h_J^* \\ h_J^* & g_J^* \end{pmatrix},\end{aligned}\quad (4.4.20)$$

где "\*" обозначает комплексное сопряжение. Величины  $f_J, g_J, h_J$  легко вычисляются:

$$\begin{aligned}f_J &= e^{i\lambda_J^+ t} \frac{1 + \cos \theta_J}{2} + e^{i\lambda_J^- t} \frac{1 - \cos \theta_J}{2} = e^{i\lambda_J^+ t} \cos^2 \frac{\theta_J}{2} + e^{i\lambda_J^- t} \sin^2 \frac{\theta_J}{2}, \\ g_J &= e^{i\lambda_J^+ t} \frac{1 - \cos \theta_J}{2} + e^{i\lambda_J^- t} \frac{1 + \cos \theta_J}{2} = e^{i\lambda_J^+ t} \sin^2 \frac{\theta_J}{2} + e^{i\lambda_J^- t} \cos^2 \frac{\theta_J}{2}, \\ h_J &= \frac{\sin \theta_J}{2} \left( e^{i\lambda_J^+ t} - e^{i\lambda_J^- t} \right).\end{aligned}\quad (4.4.21)$$

Здесь

$$\lambda_J^\pm = -\frac{a_1 + a_2}{4} \pm \frac{\sqrt{D_J}}{2} - \quad (4.4.22)$$

собственные значения гамильтониана при данном  $J$ ,

$$\theta_J = \arcsin \left( \frac{2\mathcal{H}_{12}(J)}{\sqrt{D_J}} \right) - \quad (4.4.23)$$

угол “смешивания” состояний  $|JM, J - \frac{1}{2}\rangle$  и  $|JM, J + \frac{1}{2}\rangle$  и

$$\begin{aligned} D_J &= [\mathcal{H}_{11}(J) - \mathcal{H}_{22}(J)]^2 + 4\mathcal{H}_{12}^2(J) \\ &= \gamma_J^2 \frac{(a_1 + a_2)^2 + (a_1 - a_2)^2(\alpha_J^2 + \beta_J^2 - 1) + 2(a_1^2 - a_2^2)\alpha_J\beta_J}{16} \\ &= \frac{a_1 - a_2}{4} [(2I_1 + 1)^2 a_1 - (2I_2 + 1)^2 a_2] + \frac{a_1 a_2}{4} (2J + 1)^2. \end{aligned} \quad (4.4.24)$$

Элементы  $\hat{S}_{1i}$ , требуемые для вычисления компонент спинового тензора (4.4.1), можно выразить через компоненты так называемых неприводимых тензоров  $f_{k,q}$  следующим образом:

$$f_{1,0} = i\hat{S}_{1z}, \quad f_{1,\pm 1} = \mp \frac{i}{\sqrt{2}}(\hat{S}_{1x} \pm \hat{S}_{1y}). \quad (4.4.25)$$

Как отмечалось выше, нам требуется вычислить только элементы  $\hat{S}_{1z} = -if_{1,0}$ . Матричные элементы неприводимого тензора  $f_{1,0}$  в базисе (4.4.5) имеют вид [261]:

$$\langle J'M'j'|f_{1,0}|JMj\rangle = i \cdot \delta_{jj'}\delta_{MM'}(-1)^{J_{max}-M} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M & 0 & M \end{pmatrix} \langle J'j||f_{1,0}||Jj\rangle. \quad (4.4.26)$$

Здесь

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} -$$

$3j$ -символ Вигнера,  $J_{max} = \max\{J, J'\}$  и  $\langle J'j||f_{1,0}||Jj\rangle$  – так называемые приведенные элементы тензора  $f_{1,0}$ , которые равны [261]:

$$\begin{aligned} \langle J'j||f_{1,0}||Jj\rangle &= (-1)^{j+J_{min}+\frac{3}{2}} \sqrt{2J+1} \sqrt{2J'+1} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & J' & j \\ J & \frac{1}{2} & 1 \end{Bmatrix} \langle j||f_{1,0}||j\rangle \\ &= (-1)^{j+J_{min}+\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{3}{2}} \sqrt{2J+1} \sqrt{2J'+1} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & J' & j \\ J & \frac{1}{2} & 1 \end{Bmatrix}. \end{aligned} \quad (4.4.27)$$

Здесь  $J_{min} = \min\{J, J'\}$ . В результате выражение для элементов  $\hat{S}_{1z}$  записывается как

$$\begin{aligned} \langle J'M'j'|\hat{S}_{1z}|JMj\rangle &= \delta_{jj'}\delta_{MM'}(-1)^{j+\frac{3}{2}-M} \sqrt{\frac{3}{2}} \sqrt{2J+1} \sqrt{2J'+1} \\ &\times \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M & 0 & M \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & J' & j \\ J & \frac{1}{2} & 1 \end{Bmatrix}. \end{aligned} \quad (4.4.28)$$

Теперь можно записать выражения для элементов  $T_{zz}^{(1)}$  при фиксированных  $J$  и  $M$ :

$$\begin{aligned} T_{zz}^{(1)}(J, M, t) &= \frac{1}{N_{I_1 I_2}} \sum_{J'=J-1}^{J+1} \sum_{j=J-\frac{1}{2}}^{J+\frac{1}{2}} \sum_{j'=J-\frac{1}{2}}^{J+\frac{1}{2}} \langle JMj | \hat{A}_J | JMj' \rangle \langle JMj' | \hat{S}_{1z} | J'Mj' \rangle \\ &\quad \times \langle J'Mj' | \hat{B}_{J'} | J'Mj \rangle \langle J'Mj | \hat{S}_{1z} | JMj \rangle \\ &= \frac{1}{N_{I_1 I_2}} \sum_{J'=J-1}^{J+1} \sum_{j=J-\frac{1}{2}}^{J+\frac{1}{2}} \sum_{j'=J-\frac{1}{2}}^{J+\frac{1}{2}} \langle JMj | \hat{A}_J | JMj' \rangle \langle J'Mj' | \hat{B}_{J'} | J'Mj \rangle \\ &\quad \times \frac{3}{2} (-1)^{j+j'-2M+1} (2J+1)(2J'+1) \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M & 0 & M \end{pmatrix}^2 \left\{ \begin{array}{c} \frac{1}{2} J' j \\ J \frac{1}{2} 1 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} \frac{1}{2} J j' \\ J' \frac{1}{2} 1 \end{array} \right\}. \end{aligned} \quad (4.4.29)$$

Суммирование по  $J'$  выполняется от  $J-1$  до  $J+1$ , потому что после действия оператором  $\hat{S}_{1z}$  на спиновое состояние с полным моментом  $J$  момент может принимать значения  $J' = J-1, J, J+1$ . Выполняя суммирование в уравнении (4.4.29), мы получаем следующие элементы  $T_{zz}^{(1)}(J, M, t)$ :

$$\begin{aligned} N_{I_1 I_2} T_{zz}^{(1)}(J, M, t) &= \frac{f_J}{4} \left( g_{J-1}^* \frac{J^2 - M^2}{J^2} + f_J^* \frac{M^2}{J^2} \right) \\ &\quad + \frac{g_J}{4} \left( f_{J+1}^* \frac{(J+1)^2 - M^2}{(J+1)^2} + g_J^* \frac{M^2}{(J+1)^2} \right) - \frac{h_J h_J^*}{2} \frac{M^2}{J(J+1)}. \end{aligned} \quad (4.4.30)$$

Выполнение суммирования по всем возможным значениям  $M$  (от  $-J$  до  $J$ ) с учетом того, что

$$\sum_{M=-J}^J M^2 = \frac{J(J+1)(2J+1)}{3},$$

приводит к следующему результату для  $T_{zz}^{(1)}$  при фиксированном  $J$ :

$$\begin{aligned} N_{I_1 I_2} T_{zz}^{(1)}(J, t) &= f_J f_J^* \frac{(J+1)(2J+1)}{12J} + g_J g_J^* \frac{J(2J+1)}{12(J+1)} - h_J h_J^* \frac{2J+1}{6} \\ &\quad + f_J g_{J-1}^* \frac{4J^2 - 1}{12J} + g_J f_{J+1}^* \frac{4(J+1)^2 - 1}{12(J+1)}. \end{aligned} \quad (4.4.31)$$

Полное значение компоненты  $T_{zz}^{(1)}$  спинового тензора может быть получено суммированием этих величин по значениям полного момента от  $J = J_{min} = ||I_1 - I_2| - \frac{1}{2}|$  до  $J = J_{max} = I_1 + I_2 + \frac{1}{2}$ :

$$T_{zz}^{(1)}(t) = \sum_{J=J_{min}}^{J_{max}} T_{zz}^{(1)}(J, t). \quad (4.4.32)$$

При  $J = J_{max} = I_1 + I_2 + \frac{1}{2}$  и  $g_{J_{max}}$ , и  $h_{J_{max}}$  равны нулю (потому что  $j$  не может быть равно  $J_{max} + \frac{1}{2}$ ) и  $f_{J_{max}} = 1$ . При  $J = J_{min}$  есть две возможности. Если  $I_1 \neq I_2$  и  $f_{J_{min}}$ ,

и  $h_{J_{min}}$  обращаются в нуль  $g_{J_{min}} = 1$ . Если  $I_1 = I_2$ , то и  $f_{J_{min}}$ , и  $h_{J_{min}}$  не обращаются в нуль при  $J = J_{min}$ . Разумеется, при  $J_{min} < J < J_{max}$  все три величины  $f_J$ ,  $g_J$  и  $h_J$  не равны нулю.

С учетом этого можно привести выражение (4.4.31) к более простому виду. Во-первых, если все три величины  $f_J$ ,  $g_J$  и  $h_J$  определены для некоторого  $J$ , из их определений (4.4.21) можно получить следующий результат:

$$\begin{aligned} & f_J f_J^* \frac{(J+1)(2J+1)}{12J} + g_J g_J^* \frac{J(2J+1)}{12(J+1)} - h_J h_J^* \frac{2J+1}{6} \\ &= \frac{(2J+1)^3}{12J(J+1)} \cdot \frac{\sin^2 \theta_J}{2} (\cos \sqrt{D_J} t - 1) + (2J+1) \frac{(J+1)^2 + J^2}{12J(J+1)}. \end{aligned} \quad (4.4.33)$$

Выражение для величины  $\operatorname{Re}\{f_J g_{J-1}^*\}$  можно записать как

$$\begin{aligned} & \operatorname{Re}\{f_J g_{J-1}^*\} \\ &= \cos(\lambda_J^+ - \lambda_{J-1}^+) t \cos^2 \frac{\theta_J}{2} \sin^2 \frac{\theta_{J-1}}{2} + \cos(\lambda_J^+ - \lambda_{J-1}^-) t \cos^2 \frac{\theta_J}{2} \cos^2 \frac{\theta_{J-1}}{2} \\ &+ \cos(\lambda_J^- - \lambda_{J-1}^+) t \sin^2 \frac{\theta_J}{2} \sin^2 \frac{\theta_{J-1}}{2} + \cos(\lambda_J^- - \lambda_{J-1}^-) t \sin^2 \frac{\theta_J}{2} \cos^2 \frac{\theta_{J-1}}{2} \\ &= \cos\left(\frac{\sqrt{D_J} - \sqrt{D_{J-1}}}{2} t\right) \frac{1 - \cos \theta_J \cos \theta_{J-1}}{2} \\ &+ \cos\left(\frac{\sqrt{D_J} + \sqrt{D_{J-1}}}{2} t\right) \frac{1 + \cos \theta_J \cos \theta_{J-1}}{2}. \end{aligned} \quad (4.4.34)$$

Далее, обозначая коэффициенты при  $f_J g_{J-1}^*$  в уравнении (4.4.31) как  $K_J$ , а при  $g_J f_{J+1}^*$  – как  $K'_J$  получаем:

$$K_J = \frac{4J^2 - 1}{12J} = K'_{J-1}, \quad K'_J = \frac{4(J+1)^2 - 1}{12(J+1)} = K_{J+1}. \quad (4.4.35)$$

Это означает, что  $T_{zz}^{(1)}(J-1, t)$  и  $T_{zz}^{(1)}(J+1, t)$  содержат члены, сопряженные к последним двум членам  $T_{zz}^{(1)}(J, t)$  в уравнении (4.4.31), что позволяет упростить результат для  $T_{zz}^{(1)}$  (уравнения (4.4.31) и (4.4.32)). При  $I_1 \neq I_2$  имеем

$$\begin{aligned} T_{zz}^{(1)}(t) &= \frac{(J_{max}+1)(2J_{max}+1)}{12J_{max}N_{I_1 I_2}} + \frac{J_{min}(2J_{min}+1)}{12(J_{min}+1)N_{I_1 I_2}} \\ &+ \frac{1}{N_{I_1 I_2}} \sum_{J=J_{min}+1}^{J_{max}} \frac{4J^2 - 1}{12J} \left\{ \cos\left(\frac{\sqrt{D_J} - \sqrt{D_{J-1}}}{2} t\right) (1 - \cos \theta_J \cos \theta_{J-1}) \right. \\ &\quad \left. + \cos\left(\frac{\sqrt{D_J} + \sqrt{D_{J-1}}}{2} t\right) (1 + \cos \theta_J \cos \theta_{J-1}) \right\} \\ &+ \frac{1}{N_{I_1 I_2}} \sum_{J=J_{min}+1}^{J_{max}-1} \left( \frac{(2J+1)^3}{12J(J+1)} \cdot \frac{\sin^2 \theta_J}{2} (\cos \sqrt{D_J} t - 1) \right. \\ &\quad \left. + (2J+1) \frac{(J+1)^2 + J^2}{12J(J+1)} \right), \end{aligned} \quad (4.4.36)$$

а при  $I_1 = I_2$  результат следующий:

$$\begin{aligned} T_{zz}^{(1)}(t) &= \frac{(J_{max} + 1)(2J_{max} + 1)}{12J_{max}N_{I_1I_2}} \\ &+ \frac{1}{N_{I_1I_2}} \sum_{J=J_{min}+1}^{J_{max}} \frac{4J^2 - 1}{12J} \left\{ \cos \left( \frac{\sqrt{D_J} - \sqrt{D_{J-1}}}{2} t \right) (1 - \cos \theta_J \cos \theta_{J-1}) \right. \\ &\quad \left. + \cos \left( \frac{\sqrt{D_J} + \sqrt{D_{J-1}}}{2} t \right) (1 + \cos \theta_J \cos \theta_{J-1}) \right\} \\ &+ \frac{1}{N_{I_1I_2}} \sum_{J=J_{min}}^{J_{max}-1} \left( \frac{(2J+1)^3}{12J(J+1)} \cdot \frac{\sin^2 \theta_J}{2} (\cos \sqrt{D_J} t - 1) + (2J+1) \frac{(J+1)^2 + J^2}{12J(J+1)} \right). \end{aligned} \quad (4.4.37)$$

Общие выражения (4.4.36) и (4.4.37) по-прежнему достаточно громоздки, потому что решение задачи получено для произвольных спинов  $I_1$  и  $I_2$ . Тем не менее, для моделирования кинетик ВРМЭ предпочтительно использовать именно эти выражения, а не численно выполнять диагонализацию гамильтониана, чтобы найти компоненты спиновых тензоров. Численный расчет требует операций с матрицами большой размерности и явного рассмотрения большого числа спиновых переходов, что может быть весьма трудоемким и потребовать большого времени для расчетов. В то же время, для определенных  $I_1$  и  $I_2$  выражения (4.4.36) и (4.4.37) имеют достаточно простой вид. В Приложении Д приводятся выражения для случаев  $I_1 = I$ ,  $I_2 = \frac{1}{2}$  и  $I_1 = I$ ,  $I_2 = 1$ .

Для моделирования кинетик ВРМЭ также следует учитывать эффекты парамагнитной спиновой релаксации в нулевом поле аналогично тому, как это делалось для сильного поля в уравнениях (4.1.23), (4.1.24) и (4.1.25). Здесь это будет сделано достаточно простым способом. Для этого изменим формулу (4.4.7) следующим образом:

$$\rho_{SS}^0(t) = \frac{1}{4} + \frac{3}{2} T_{zz}^{(1)}(t) \exp(-t/T_0), \quad (4.4.38)$$

где  $T_0$  – эффективное время парамагнитной релаксации в нулевом магнитном поле. Такой способ учета релаксационных эффектов позволяет достаточно хорошо описывать экспериментальные кинетики ВРМЭ [42, 56, 59, 233]. Более точное описание явлений парамагнитной релаксации требует знания релаксационного механизма и возможно лишь в частных случаях.

#### 4.4.2 Модельные расчеты кинетик ВРМЭ для ИРП, содержащих неэквивалентные ядра

Пользуясь формулами (4.1.25) и (4.4.38), достаточно легко вычислить ВРМЭ для ИРП, содержащих ион-радикалы с двумя группами неэквивалентных ядер. Проведенное ранее численное моделирование ВРМЭ [41, 42, 233], в принципе, указывает на то, что метод является перспективным для изучения ион-радикалов с неэквивалентными ядрами, в частности, кинетики ВРМЭ могут быть чувствительны к относительному знаку СТВ ядер [233]. Это подтверждается и выражениями (4.4.36) и (4.4.37), в которых частоты  $D_J$  (4.4.24) осцилляций зависят и от суммы  $(a_1 + a_2)^2$ , и от разности  $(a_1 - a_2)^2$  констант СТВ. Чтобы проиллюстрировать особенности поведения кинетик ВРМЭ в случае двух групп неэквивалентных ядер проведем расчеты с использованием общих аналитических формул. Для упрощения ситуации пренебрежем разницей  $g$ -факторов ион-радикалов, параметром релаксацией и вкладами негеминальных пар и будем исследовать биения в кинетике рекомбинационной флуоресценции, вызванные СТВ.

Для иллюстрации влияния неэквивалентных ядер на кинетики ВРМЭ рассмотрим два примера.

В первом примере сначала рассмотрим ИРП, содержащую первый ион-радикал с четным числом  $n_1 = 12$  эквивалентных ядер со спином  $\frac{1}{2}$  и константой СТВ  $a_1$  и второй ион-радикал, не имеющий магнитных ядер. В этом случае (Рис.4.21, кривая а), как известно, является периодической функцией времени (с периодом равным  $T = 4\pi/a_1$ ) и представляет из себя характерную последовательность пиков различной интенсивности [56]. Как было показано ранее [56], форма и положение первого пика, полученного для большого числа  $n_1$ , совпадают с предсказанными в рамках полуклассического приближения Шультена и соавторов [124], в котором, напомним, индивидуальные константы СТВ считаются неразрешенными. Далее данный пик будет называться шультеновским пиком.

Теперь добавим к первому ион-радикалу еще одно магнитное ядро со спином  $\frac{1}{2}$  и константой СТВ  $a_2$ . Если  $a_2$  гораздо меньше, чем  $a_1$ , положения пиков остаются практически неизменными, однако их интенсивности падают со временем (Рис.4.21, кривая б). Добавление ядра со сравнительно небольшой константой СТВ в дан-

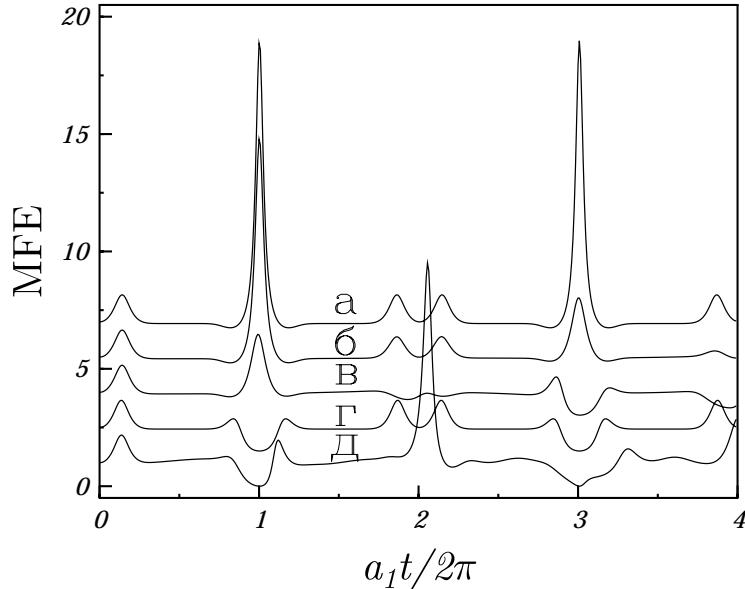


Рис. 4.21: Расчеты кинетики ВРМЭ для ИРП, содержащей партнер с  $n_1 = 12$  ядер со спином  $\frac{1}{2}$  и константой СТВ  $a_1$  и одно ядро со спином  $\frac{1}{2}$  и константой СТВ  $a_2$  0 (а);  $0.1a_1$  (б);  $0.5a_1$  (в);  $a_1$  (г);  $-a_1$  (д). Второй партнер магнитных ядер не имеет, для удобства восприятия кривые сдвинуты по вертикали друг относительно друга.

ном случае аналогично добавлению неоднородного уширения ЭПР-линий и поэтому приводит к затуханию спиновых кинетик. Если константа СТВ  $a_2$  сравнима с  $a_1$ , кривая ВРМЭ существенно искажается (Рис.4.21, кривая в): положения и интенсивности пиков заметно изменяются, в ряде случаев вместо пиков появляются провалы в интенсивности флуоресценции. При этом положение и форма шультеновского пика остаются практически неизменными. Если  $a_2 = a_1$ , получается хорошо известный в литературе вид кинетики [56] для нечетного числа эквивалентных спинов  $\frac{1}{2}$  (Рис.4.21, кривая г). В этом случае кривая периодична, но интенсивный пик при  $t = 2\pi/a_1$  превращается в хорошо выраженный минимум. Наконец, рассмотрим случай  $a_2 = -a_1$ . Как видно из Рис.4.21д, добавление неэквивалентного ядра с константой СТВ  $a_2 = -a_1$  искажает поведение  $\rho_{SS}^0(t)$ , в частности, нарушает периодичность этой функции времени. В то же время кинетика флуоресценции в высоком поле

$$I_B(t) = \rho_{SS}^B(t)F(t) = \frac{F(t)}{2} \left\{ 1 + \left( \cos \frac{a_1 t}{2} \right)^{n_1+1} \right\} \quad (4.4.39)$$

и спектр ЭПР высокого поля те же, что и в случае  $a_2 = a_1$ , т.е. они не чувствитель-

ны к относительному знаку  $a_1$  и  $a_2$ . В нулевом поле ситуация качественно меняется, потому что энергии ИРП в нулевом поле (4.4.22) чувствительны к относительному знаку  $a_1$  и  $a_2$ . При  $a_2 = a_1$  функция  $\rho_{SS}^0(t)$  периодична (период равен  $T = 4\pi/a_1$ ), а при  $a_2 = -a_1$  она содержит комбинации осциллирующих функций, при этом отношение частот осцилляций является, вообще говоря, иррациональным. В результате нарушается периодичность как  $\rho_{SS}^0(t)$ , так и кинетики ВРМЭ.

Во втором примере, показанном на Рис.4.22, рассмотрен случай ион-радикала с двумя ядрами со спинами  $\frac{1}{2}$  и 1 и константами СТВ одинакового или противоположного знака:  $a_1 = a_2$  и  $a_1 = -a_2$ . Видно, что при этом спиновая динамика в сильном поле нечувствительна к относительному знаку констант СТВ. Величины  $\rho_{SS}^0(t)$  (Рис.4.22б) и ВРМЭ (Рис.4.22в), напротив, существенно отличаются в обеих ситуациях. В частности, интенсивный пик кинетики  $\rho_{SS}^0(t)$  (в момент времени  $t = 2\pi/a_1$ ) при  $a_1 = a_2$  превращается в минимум при  $a_1 = -a_2$  (Рис.4.22б). В результате в этот момент времени появляется интенсивный пик в кинетике ВРМЭ (Рис.4.22в).

Данные расчеты показывают, что метод ВРМЭ чувствителен к неэквивалентности ядер, в особенности, к относительному знаку их констант СТВ. В то время как абсолютные величины констант СТВ часто можно определить из спектров ЭПР в сильном поле, их знаки, как правило, неизвестны. Это делает метод перспективным для изучения ион-радикалов. Экспериментальные примеры ВРМЭ, приведенные ниже, показывают, что метод позволяет определять константы СТВ по формулам (4.1.17), (4.1.25) и (4.4.38) из сравнения модельных расчетов и экспериментальных кинетик.

#### 4.4.3 Сравнение с экспериментом

Эксперименты по исследованию ВРМЭ проводились В. А. Багрянским, В. И. Боровковым и Ю. Н. Молиным в лаборатории быстропротекающих процессов Института Химической Кинетики и Горения СО РАН. Подробное описание условий проведения эксперимента приводится в статье [202]. В работе исследовались кинетики ВРМЭ для трех систем: ИРП, содержащие катион-радикал 2,3-диметилбутана (DMB), 2,2,6,6-тетраметилпиперидина (TMPP) либо дизопропиламина (DIPA) и анион-радикал дейтерированного паратерфенила (*p*TP) в неполярных алкановых растворах при комнатной температуре ( $293 \pm 0.5$  K). Во всех случаях СТВ катион-радикалов мож-

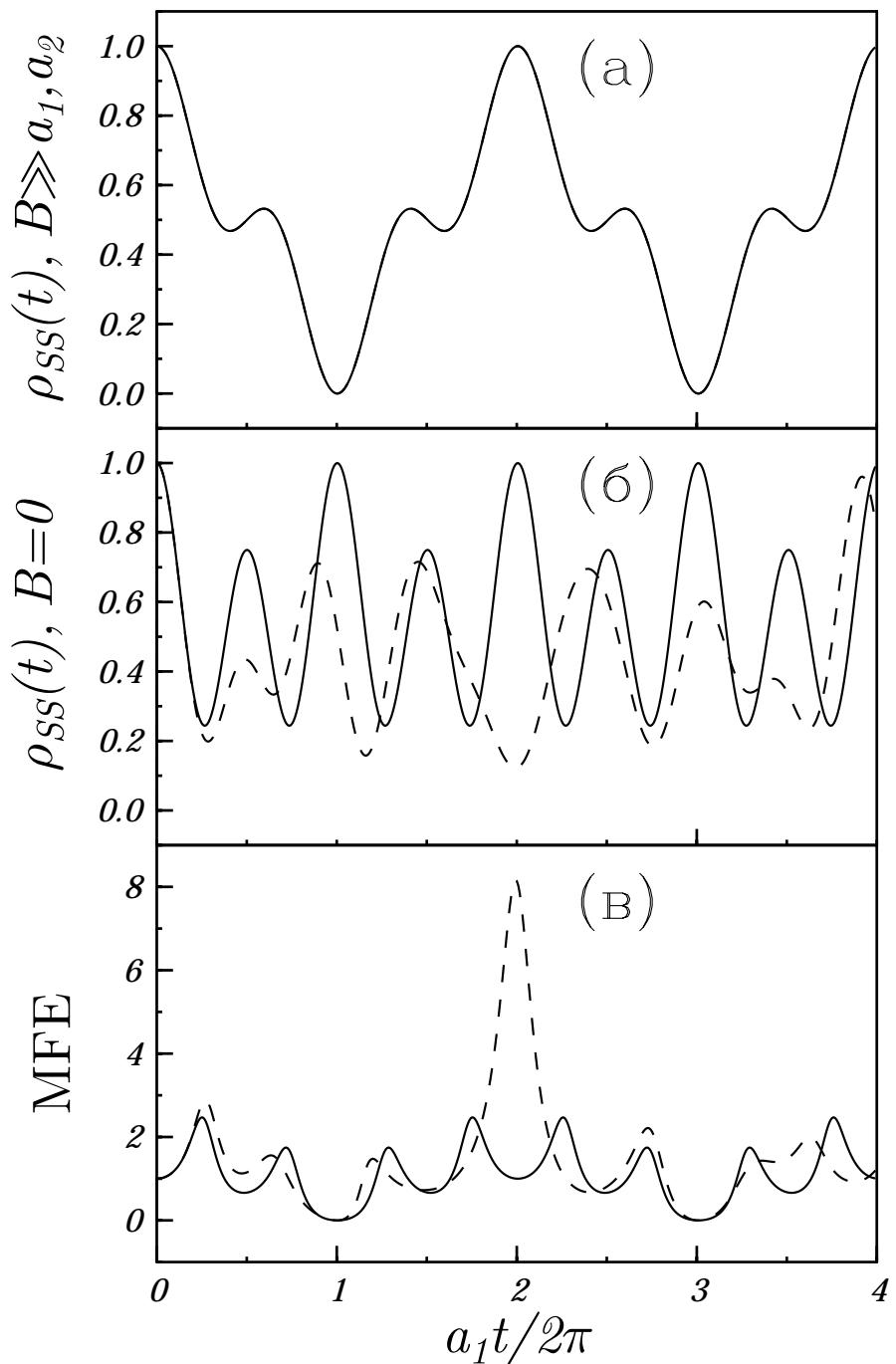


Рис. 4.22: Расчеты величины  $\rho_{SS}(t)$  для сильного (а) и нулевого (б) магнитного поля и ВРМЭ (в) для ИРП, в которой у одного из партнеров нет магнитных ядер, а у другого есть два ядра со спинами  $\frac{1}{2}$  и 1 и константами СТВ одного  $a_1 = a_2$  (сплошная линия) или разного  $a_1 = -a_2$  (пунктирная линия) знаки.

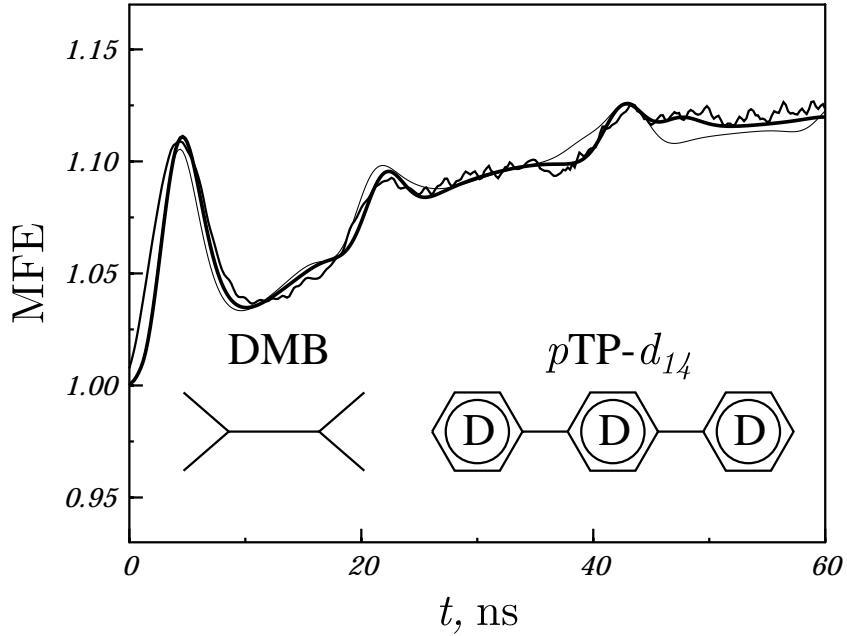


Рис. 4.23: Кинетики ВРМЭ, полученные для раствора 0.1 М DMB и 30  $\mu$ М *p*TP в *n*-гексане. Жирная линия - наилучшая симуляция экспериментальной кинетики, полученная для  $a_1=a(12\text{H})=1.66$  мТ,  $a_2=a(2\text{H})=0.65$  мТ,  $\theta=0.13$ ,  $T_0=20$  нс,  $T_1=2000$  нс,  $T_2=20$  нс,  $t_g=1$  нс,  $t_0=1$  нс,  $\tau_f=1.2$  нс. Тонкая линия – наилучшая симуляция в предположении разного знака  $a_1$  и  $a_2$ , полученная при  $a_1=a(12\text{H})=1.77$  мТ,  $a_2=a(2\text{H})=-0.68$  мТ,  $\theta=0.125$ , остальные параметры те же, что и в случае  $\text{sgn}(a_1)=\text{sgn}(a_2)$ .

но моделировать в предположении, что у них есть две группы эквивалентных ядер. Здесь особое внимание будет уделено установлению неэквивалентности ядер обеих групп и определению относительного знака СТВ.

ИРП DMB<sup>•+</sup>/*p*TP<sup>•-</sup>. Экспериментальная кинетика ВРМЭ, полученная для 0.1 М DMB и 30  $\mu$ М *p*TP раствора в *n*-гексане, приведена на Рис.4.23. В данном случае в растворе катион-радикалы растворителя быстро перехватываются молекулами DMB ввиду низкого потенциала ионизации последних [263]. Считается, что перехват дырок растворителя является диффузионно-контролируемым процессом с константой скорости порядка  $3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  [264]. Избыточные электроны захватываются молекулами *p*TP с константой скорости порядка  $10^{12} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  [265]. Таким образом, флуоресценция раствора обусловлена рекомбинацией ИРП DMB<sup>•+</sup>/*p*TP<sup>•+</sup>, а спиновая динамика пар – СТВ катион-радикалов, поскольку константы СТВ дейтериро-

ванного *p*TP слишком малы (полная эффективная константа СТВ порядка 0.068 мТ) [246]: как показывают расчеты, кинетики ВРМЭ не чувствительны к спиновой динамике *p*TP на временах 0-100. Поэтому при моделировании экспериментальных кинетик мы полностью пренебрегали СТВ анион-радикала *p*TP. Таким образом, то, что анион-радикалы образуются не мгновенно, незначительно влияет на кинетики ВРМЭ, поскольку избыточные электроны не имеют магнитных ядер.

Кроме шультеновского пика на временах 4-5 ns в кинетике ВРМЭ имеются два менее интенсивных пика на 22 ns и 40 ns. Их форма существенно отличается от ожидаемой для ИРП, где спиновая динамика обусловлена СТВ только одной группы эквивалентных ядер [56, 59], что качественно согласуется с предполагаемой структурой DMB<sup>•+</sup>: в катион-радикале имеются два эквивалентных CH-протона и 12 эквивалентных протонов метильных групп. Эквивалентность протонов обеспечивается быстрым вращением метильных групп и быстрыми конформационными переходами в катион-радикале [59]. Поэтому кривые ВРМЭ (сплошные линии на Рис.4.23) рассчитывались в предположении двух групп эквивалентных протонов DMB<sup>•+</sup>. Наилучшая симуляция (жирная линия на Рис.4.23) была получена для значений констант СТВ протонов метильных групп  $a_1 = a(12\text{H})=1.66$  мТ и CH-протонов  $a_2 = a(2\text{H})=0.65$  мТ. Такие значения констант СТВ находятся в соответствии с результатами квантовохимических расчетов [266]. Остальные параметры симуляции приведены в подписи к рисунку. Если считать, что  $\text{sgn}(a_1) \neq \text{sgn}(a_2)$ , согласие между теорией и экспериментом становится заметно хуже (тонкая линия на Рис.4.23). Наилучшая симуляция при условии  $\text{sgn}(a_1) \neq \text{sgn}(a_2)$  дает  $a_1 = 1.77$  мТ и  $a_2 = -0.68$  мТ и хорошо воспроизводит первый (наименее специфичный, воспроизводимый даже в рамках полуклассического приближения) и второй пики при  $t \approx 4.5$  ns и  $t \approx 22$  ns, соответственно, тогда как на больших временах различия между расчетной и экспериментальной кривыми становится хуже: особенности при  $t \approx 43$  ns не воспроизводятся в расчете.

Катион-радикал DMB<sup>•+</sup> ранее изучался методом ЭПР при низких температурах во фреоновых матрицах [267]. Его спектр ЭПР соответствует четырем эквивалентным протонам метильных групп с константами СТВ 3.8-4.5 мТ [267]. Величина  $a_1$ , полученная в данной работе, находится в хорошем согласии с этим результатом: когда вращение метильных групп “размораживается” при повышении температуры

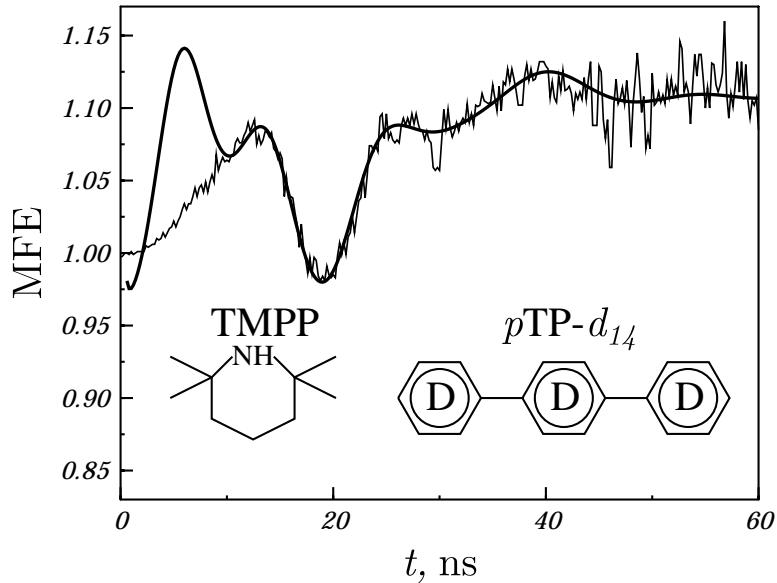


Рис. 4.24: Кинетики ВРМЭ, полученные для раствора 3 mM TMPP и 30  $\mu\text{M}$  *p*TP в *c*-гексане. Сплошная линия - наилучшая симуляция экспериментальной кинетики, полученная при  $a_1=a(1\text{H})=-1.85$  мТ,  $a_2=a(1\text{N})=1.78$  мТ,  $\theta=0.18$ ,  $T_0=12.3$  нс,  $T_1=5000$  нс,  $T_2=12.3$  нс,  $t_g=1$  нс,  $t_0=1$  нс,  $\tau_f=1.2$  нс.

в них в три раза увеличивается число протонов с ненулевой спиновой плотностью, что сопровождается трехкратным уменьшением отдельных констант СТВ. Надежные данные ЭПР для СТВ CH-протонов в матрицах отсутствуют, следует ожидать, что они заметно меньше СТВ протонов метильных групп.

ИРП  $\text{TMPP}^{\bullet+}/p\text{TP}^{\bullet-}$  в *c*-гексане. Для изучения катион-радикала TMPP эксперименты проводились в растворе 3 mM TMPP + 30  $\mu\text{M}$  *p*TP в *c*-гексане. Низкие концентрации TMPP выбирались, чтобы исключить диффузационные встречи  $\text{TMPP}^{\bullet+}$  с молекулами TMPP, которые могут приводить к образованию димерных катион-радикалов  $\text{TMPP}_2^{\bullet+}$ , т.е. чтобы исключить из рассмотрения дополнительные ион-радикалы.

В *c*-гексане первичные катион-радикалы имеют очень высокую подвижность, поэтому вторичные катион-радикалы формируются очень быстро (с константой скорости  $\sim 3 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) [268]. Поэтому можно считать, что ИРП  $\text{TMPP}^{\bullet+}/p\text{TP}^{\bullet-}$  “мгновенно” образуются при  $t = 0$ .

На Рис.4.24 показана экспериментальная кинетика ВРМЭ, сплошная линия пока-

зывает модельные расчеты при  $a_1 = a(1\text{H}) = -1.85 \text{ mT}$ ,  $a_2 = a(1\text{N}) = 1.78 \text{ mT}$ , наилучшим образом воспроизводящие экспериментальные данные (остальные параметры расчета приведены в подписи к рисунку). Расчет и эксперимент хорошо согласуются при всех временах, кроме  $t < 10 \text{ ns}$ . Это расхождение вызвано дополнительной флуоресценцией возбужденных молекул TMPP\* и *p*TP\*, которые образуются при переносе энергии с синглетно возбужденных молекул *c*-гексана [269]. Этот вклад в флуоресценцию на малых временах является (первые несколько наносекунд) основным и полностью маскирует шультеновский пик. По-видимому, отрицательный знак константы СТВ  $\alpha$ -протона  $a(1\text{H})$ , получаемый при моделировании, обусловлен спин-поляризационным механизмом [270].

Если изменить относительный знак СТВ, также можно добиться хорошего согласия расчета и эксперимента при  $a(1\text{N}) = 1.81 \text{ mT}$  и  $a(1\text{H}) = 2.17 \text{ mT}$ . Однако, для этого требуется взять неоправдано короткие времена релаксации  $T_0$  и  $T_2$ : соответственно 5.4 ns и 16.8 ns. Мы полагаем, что симуляция при  $\text{sgn}(a_1) \neq \text{sgn}(a_2)$  более надежна, чем при  $\text{sgn}(a_1) = \text{sgn}(a_2)$ . К сожалению, невозможно более убедительно доказать, что  $\text{sgn}(a_1) \neq \text{sgn}(a_2)$ , из-за точности эксперимента: отличия между симуляциями с одинаковыми или разными относительными знаками СТВ становятся ярко выраженным на достаточно больших временах, где отношение сигнал/шум становится очень низким. В данном случае при  $t > 30 \text{ ns}$  различия между симуляциями находятся в пределах экспериментального шума.

ИРП DIPA<sup>•+</sup>/*p*TP<sup>•-</sup> в *c*-гексане. Из данных по оптически детектируемому ЭПР известно, что катион-радикал DIPA имеет четыре магнитных ядра со следующими константами СТВ:  $a(2\text{H}) = 1.8 \text{ mT}$ ,  $a(1\text{H}) = 2.15 \text{ mT}$  и  $a(\text{N}) = 1.87 \text{ mT}$  [271]. Методика оптически детектируемого ЭПР чувствительна только к абсолютным значениям констант СТВ, но не к их относительным знакам. Катион-радикал DIPA<sup>•+</sup> ранее изучался при помощи ВРМЭ в системе DIPA<sup>•+</sup>/*p*TP<sup>•-</sup> [56], в данной работе все ядра считались эквивалентными с константой СТВ равной 2.1 mT, в рамках этого предположения расчетные кинетики ВРМЭ плохо согласуются с экспериментальными. По-видимому, это связано с тем, что основное предположение об эквивалентности всех четырех ядер неверное, поскольку следует ожидать отрицательное СТВ для  $\alpha$ -протона по спин-поляризационному механизму [270], а для всех остальных протонов – положительного СТВ. Поэтому мы еще раз вернемся к системе

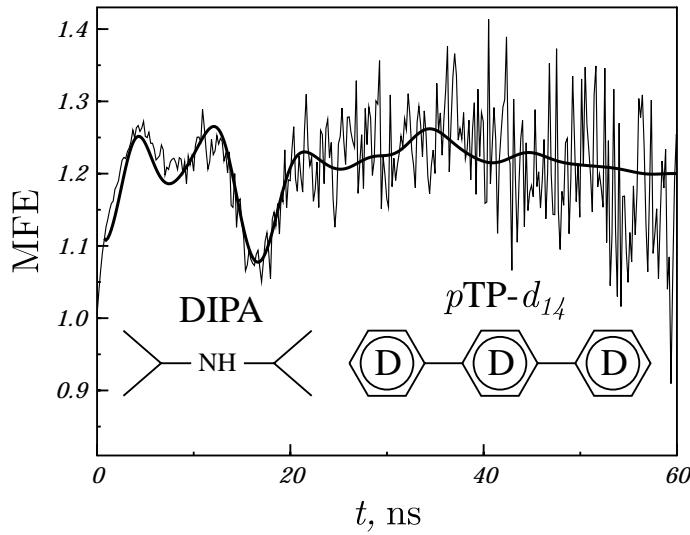


Рис. 4.25: Кинетики ВРМЭ, полученные для раствора 3 mM DIPA и 1 mM *p*TP в *c*-гексане. Сплошная линия - наилучшая симуляция экспериментальной кинетики, полученная при  $a_1=a(2\text{H})=a(\text{N})=2.1$  мТ,  $a_2=a(\text{H})=-2.4$  мТ,  $\theta=0.22$ ,  $T_0=15.4$  ns,  $T_1=60$  ns,  $T_2=15.4$  ns,  $t_g=1$  ns,  $t_0=1$  ns,  $\tau_f=1.2$  ns.

ме  $\text{DIPA}^{\bullet+}/\text{pTP}^{\bullet-}$  и будем моделировать экспериментальные данные, считая  $a(1\text{H})$  свободным параметром и  $\beta$ -протоны и азот эквивалентными ядрами с константами СТВ  $a(2\text{H})=a(\text{N})=2.1$  мТ. Наилучшее согласие с экспериментальной кинетикой было получено при  $a(1\text{H})=-2.4$  мТ (Рис.4.25, сплошная линия). Как и в предыдущем случае, константа СТВ  $\alpha$ -протона отрицательна. Если изменить знак  $a(1\text{H})$ , хорошего согласия теории и эксперимента можно добиться только при очень коротком времени  $T_0=6.9$  ns, в то время как  $T_2$  равно 20.3 ns. В такой симуляции величины констант СТВ составляют  $a(2\text{H})=a(\text{N})=2.2$  мТ и  $a(1\text{H})=2.4$  мТ. Тем не менее, такое короткое  $T_0$  является нефизичным для катион-радикала  $\text{DIPA}^{\bullet+}$ , поэтому мы полагаем, что константа СТВ  $a(1\text{H})$  отрицательна. Но для более убедительного доказательства того, что  $a(1\text{H})$  отрицательна, требуется улучшить отношение сигнал/шум на временах  $t > 20$  ns.

## 4.5 Влияние реакций ион-радикальной димеризации на кинетику ВРМЭ

Как уже говорилось выше, метод ВРМЭ дает возможность определять магниторезонансные параметры короткоживущих ион-радикалов. Кроме того, анализ кривых ВРМЭ также позволяет исследовать кинетику химических превращений партнеров ИРП [124, 125], в частности, реакций образования димерных ион-радикалов [235], протекающих при добавлении нейтральных  $A$  или  $D$ :



В присутствии реакций димеризации кинетики ВРМЭ претерпевают весьма существенные изменения, что дает основания полагать, что данный метод является перспективным для исследования таких процессов. Однако для извлечения количественной информации о скоростях димеризации необходимо соответствующее развитие теории ВРМЭ, что будет сделано в данной работе. Для простоты мы будем считать, что в реакцию димеризации вступает только один из партнеров ИРП (данное ограничение несущественно и вводится для упрощения расчетов), кроме того, процесс образования димерных ион-радикалов считается необратимым.

В нашем случае требуется рассчитать компоненты спинового тензора ион-радикала, вступающего в реакцию димеризации. Компоненты спиновых операторов первого партнера  $\hat{S}_{1i}$  содержат вклады мономерных и димерных ион-радикалов ( $\hat{S}_{1i}^m$  и  $\hat{S}_{1i}^d$  соответственно):

$$\hat{S}_{1i}(t) = \hat{S}_{1i}^m(t) + \hat{S}_{1i}^d(t), \quad (4.5.2)$$

которые подчиняются уравнениям [129]:

$$\partial_t \hat{S}_{1i}^m(t) = i[\hat{\mathcal{H}}^m, \hat{S}_{1i}^m(t)] - k_0 \hat{S}_{1i}^m(t), \quad \partial_t \hat{S}_{1i}^d(t) = i[\hat{\mathcal{H}}^d, \hat{S}_{1i}^d(t)] + k_0 \hat{S}_{1i}^m(t), \quad (4.5.3)$$

где  $\hat{\mathcal{H}}^m$ ,  $\hat{\mathcal{H}}^d$  – гамильтонианы мономерного и димерного ион-радикалов, соответственно,  $[(\dots), (\dots)]$  обозначает коммутатор,  $k_0$  – скорость реакции димеризации. В начальный момент времени  $\hat{S}_{1i}^m(0) = \hat{S}_{1i}(0)$ ,  $\hat{S}_{1i}^d(0) = 0$ . Решение уравнений (4.5.3) имеет

вид:

$$\begin{aligned}\hat{S}_{1i}^m(t) &= \exp\left(i\hat{\mathcal{H}}^m t\right) \hat{S}_{1i}(0) \exp\left(-i\hat{\mathcal{H}}^m t\right) \exp(-k_0 t), \\ \hat{S}_{1i}^d(t) &= k_0 \int_0^t \exp\left(i\hat{\mathcal{H}}^d(t-\tau)\right) \hat{S}_{1i}^m(\tau) \exp\left(-i\hat{\mathcal{H}}^d(t-\tau)\right) d\tau.\end{aligned}\quad (4.5.4)$$

Следовательно

$$T_{ik}^{(1)} = T_{ik}^{(1m)} + T_{ik}^{(1d)}, \quad (4.5.5)$$

где компоненты “мономерного” и “димерного” тензоров даются выражениями:

$$T_{ik}^{(1m)} = \text{Tr}_e \left\langle \hat{S}_{1i}^m(t) \hat{S}_{1k}(0) \right\rangle, \quad T_{ik}^{(1d)} = \text{Tr}_e \left\langle \hat{S}_{1i}^d(t) \hat{S}_{1k}(0) \right\rangle. \quad (4.5.6)$$

Следует отметить, что данный метод расчета спиновой динамики легко обобщается и для образования тримеров и ассоциатов более высокого порядка.

Данные выражения позволяют рассчитать спиновый тензор первого ион-радикала и, соответственно, зависимость населенности синглетного состояния ИРП от времени. В большинстве случаев это можно сделать только численно. Для иллюстрации влияния реакций димеризации на ВРМЭ мы возьмем наиболее простой случай ион-радикала  $A^{\bullet-}$  с одним магнитным ядром с константой СТВ, равной  $a$ . Тогда димерный ион-радикал  $\{AA\}^{\bullet-}$  имеет два эквивалентных магнитных ядра с константами СТВ, равными  $a/2$ . Для простоты мы будем считать, что 2-й ион-радикал не имеет магнитных ядер, тогда его спиновый тензор имеет следующие ненулевые компоненты:

$$T_{zz}^{(2)} = 1, \quad T_{xx}^{(2)} = T_{yy}^{(2)} = \frac{\cos \omega_D t}{2}, \quad T_{xy}^{(2)} = -T_{yx}^{(2)} = -\frac{\sin \omega_D t}{2}, \quad (4.5.7)$$

где  $\omega_D$  – частота Ларморовой прецессии спина второго партнера ИРП по внешнему магнитному полю. Кроме того, мы будем считать, что в высоком поле разница в частотах Ларморовой прецессии всех трех ион-радикалов ( $A^{\bullet-}$ ,  $D^{\bullet+}$  и  $\{AA\}^{\bullet-}$ ), обусловленная различием их  $g$ -факторов, незначительна, т.е. исследуемые квантовые биения определяются только СТВ. Для краткости мы не будем приводить достаточно громоздкие аналитические выражения для спиновых тензоров.

В нулевом магнитном поле в силу симметрии пространства (отсутствие выделенного направления) выражение для  $\rho_{SS}$  принимает вид (4.4.38), т.е. требуется рассчитать лишь одну  $zz$ -компоненту спинового тензора  $T_{ik}^{(1)}(t)$ . В сильном внешнем

магнитном поле (много больше величин констант СТВ) из [235] и формулы (4.5.7) мы имеем следующий результат для  $\rho_{SS}$ :

$$\rho_{SS}^B(t) = \frac{1}{2} + \frac{\cos \omega_D t}{2} \{ T_{xx}^{(1)}(t) + T_{yy}^{(1)}(t) \} - \frac{\sin \omega_D t}{2} \{ T_{xy}^{(1)}(t) - T_{yx}^{(1)}(t) \}. \quad (4.5.8)$$

Для иллюстрации проявлений реакций димеризации в ВРМЭ рассчитаем кинетики при различных значениях  $k_0$  (Рис.4.26). При очень медленной димеризации кинетики  $\rho_{SS}^0$ ,  $\rho_{SS}^B$  и ВРМЭ определяются спиновой динамикой только мономерных ион-радикалов и представляют из себя периодичную последовательность пиков различной интенсивности. При очень быстрой димеризации эти кинетики, соответствующие только димерным ион-радикалам, также периодичны. При промежуточных значениях  $k_0$  (Рис.4.27) на начальном участке кинетика ВРМЭ совпадает с кинетикой при  $k_0 = 0$ , однако, на больших временах (т.е.  $t \gg 1/k_0$ ), когда практически все ион-радикалы димеризовались, заметно отличается от кинетики при  $k_0 \rightarrow \infty$  (Рис.4.27, кривые 2, 3). Несмотря на то, что на временах  $t \gg 1/k_0$  кинетика по-прежнему носит периодический характер, абсолютные интенсивности пиков, соотношения между интенсивностями последовательных пиков и, в ряде случаев, положения пиков оказываются сильно искаженными по сравнению со случаем  $k_0 \rightarrow \infty$ . Это происходит по следующей причине. Величины  $\rho_{SS}^0$  и  $\rho_{SS}^B$  содержат осциллирующие вклады, причем частоты этих осцилляций различны в  $\rho_{SS}^0$  и  $\rho_{SS}^B$  для пар, содержащих как мономерные, так и димерные ион-радикалы. Хотя в начальный момент времени относительные фазы биений в сильном и нулевом поле равны нулю, со временем они изменяются ввиду разницы частот осцилляций. Если димеризация происходит “мгновенно” при  $t = 0$ , для ИРП, содержащих димерные ион-радикалы, фазы биений в  $\rho_{SS}^0$  и  $\rho_{SS}^B$  равны нулю, но если время димеризации достаточно для развития спиновой динамики в мономерных ион-радикалах, относительные фазы биений  $\rho_{SS}^0$  и  $\rho_{SS}^B$  для ИРП, содержащих димеры, существенно искажаются. Вследствие этого набега фазы изменяется и вся кинетика ВРМЭ, являющаяся отношением  $\rho_{SS}^B$  и  $\rho_{SS}^0$ , даже на временах, где мономерные ион-радикалы отсутствуют. Это происходит в случае, когда спиновая динамика успевает развиться за время  $t \approx 1/k_0$ , т.е.  $a/k_0 \gtrsim 1$ . Данный эффект памяти может существенно повлиять на анализ экспериментальных кинетик, и должен приниматься во внимание при моделировании ВРМЭ и определении скоростей димеризации и магниторезонансных параметров димерных ион-радикалов.

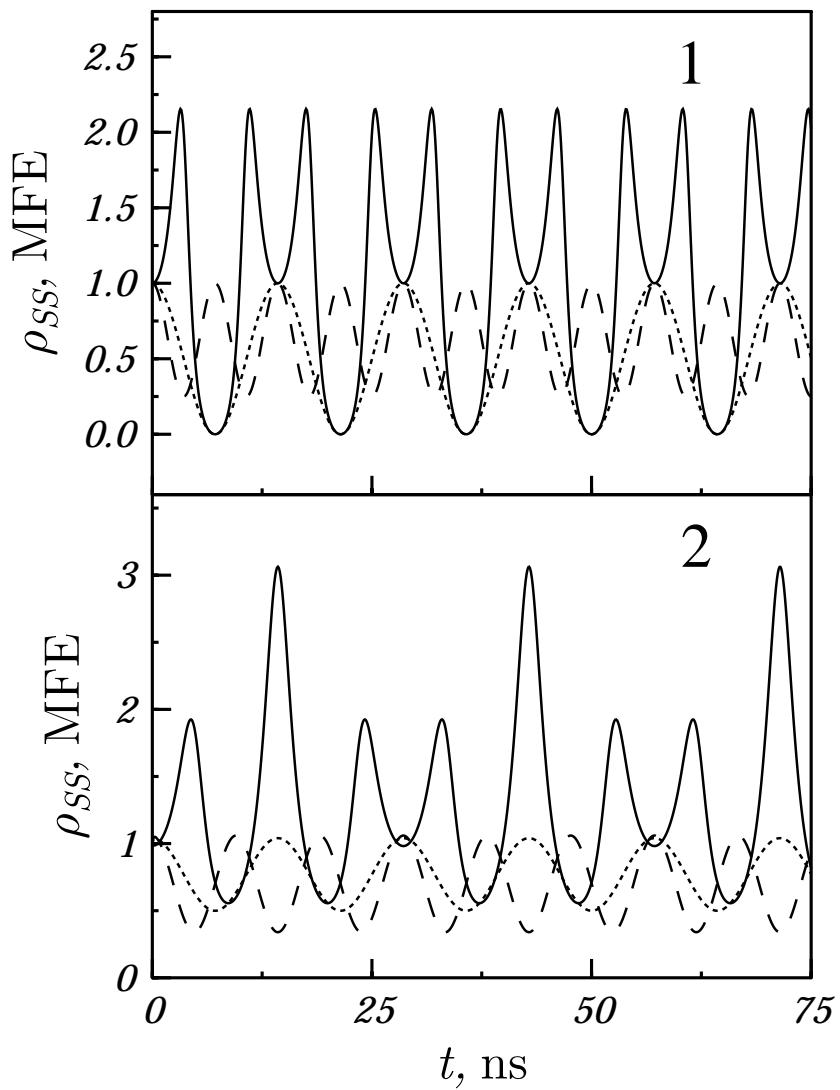


Рис. 4.26: Населенность синглетного состояния ИРП в нулевом ( $\rho_{SS}^0$ , пунктирные линии) и сильном ( $\rho_{SS}^B$ , точки) магнитном поле и ВРМЭ (сплошные линии) в пределе очень медленной (1) и очень быстрой (2) димеризации. Здесь радикал  $\{DD\}^{\bullet+}$  имеет одно ядро с константой СТВ  $a=5$  мT,  $\theta = 1$ , разница  $g$ -факторов ион-радикалов считается пренебрежимо малой.

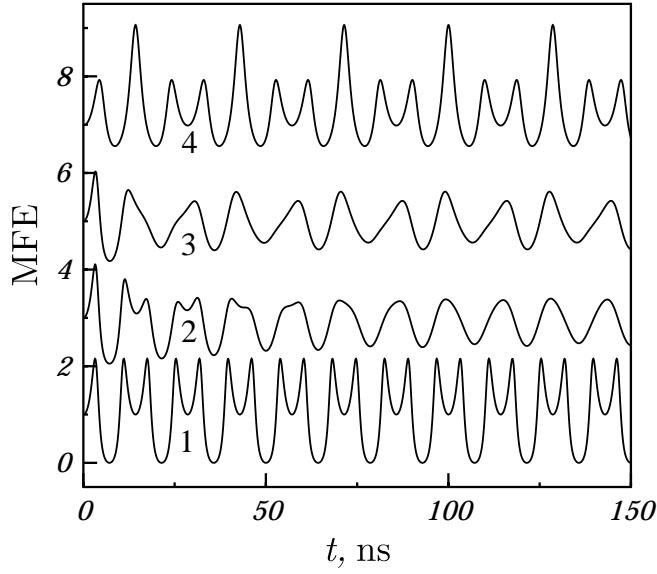


Рис. 4.27: Кинетики BPMЭ при различных скоростях димеризации:  $k_0=0$  (1),  $k_0=0.03 \text{ ns}^{-1}$  (2),  $k_0=0.1 \text{ ns}^{-1}$  (3),  $k_0 = \infty$  (4), для удобства восприятия кинетики с разными  $k_0$  сдвинуты по вертикали друг относительно друга на 2. Остальные параметры те же, что и на Рис.4.26.

Чтобы более ясно интерпретировать данный эффект, рассмотрим его несколько упрощенным способом. Будем считать, что на временах меньше  $t_0 = 1/k_0$  все ион-радикалы находятся в мономерной форме, а при  $t = t_0$  они мгновенно переходят в димерную форму. Это соответствует “мгновенному” переключению гамильтониана с  $\hat{\mathcal{H}}^m$  на  $\hat{\mathcal{H}}^d$  в момент времени  $t_0$ . Тогда выражения для спинового тензора можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} T_{ik}^{(1)} &= \text{Tr}_e \left\langle e^{i\hat{\mathcal{H}}^m t} \hat{S}_{1i}(0) e^{-i\hat{\mathcal{H}}^m t} \hat{S}_{1k}(0) \right\rangle, \quad t < t_0, \\ T_{ik}^{(1)} &= \text{Tr}_e \left\langle e^{i\hat{\mathcal{H}}^d(t-t_0)} e^{i\hat{\mathcal{H}}^m t_0} \hat{S}_{1i}(0) e^{-i\hat{\mathcal{H}}^m t_0} e^{-i\hat{\mathcal{H}}^d(t-t_0)} \hat{S}_{1k}(0) \right\rangle, \quad t \geq t_0. \end{aligned} \quad (4.5.9)$$

Рассчитанные кривые BPMЭ в модели переключения гамильтониана качественно совпадают с кинетиками с учетом димеризации (Рис.4.28): сохраняется эффект влияния димеризации на кинетики BPMЭ на временах, когда все ион-радикалы находятся в форме димеров. Интенсивности пиков (как абсолютные, так и относительные для соседних пиков) и их положения на временах больше  $t_0 = 1/k_0$  заметно изменяются, что связано с набегом фазы и спиновой динамикой в мономерных ион-радикалах на временах меньше  $t_0 = 1/k_0$ .

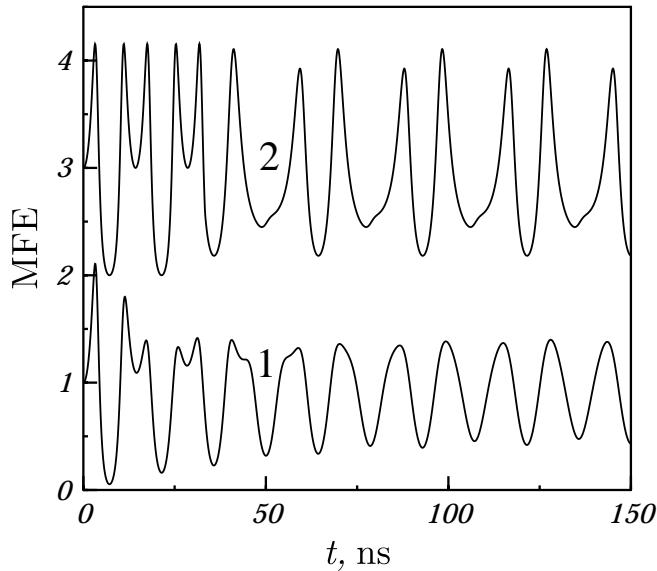


Рис. 4.28: Кинетики ВРМЭ в присутствии димеризации со скоростью  $k_0=0.03 \text{ ns}^{-1}$  (1) и в модели переключения гамильтониана в момент времени  $t_0 = 1/k_0$  (2), для удобства восприятия кинетики сдвинуты по вертикали друг относительно друга на 2. Остальные параметры те же, что и на Рис.4.26.

Таким образом, показано, что реакции димеризации ион-радикалов оказывают весьма существенное влияние на спиновую динамику спин-коррелированных ИРП и, следовательно, ВРМЭ. Начальный участок кривой ВРМЭ ( $t < 1/k_0$ ) всегда обусловлен спиновой динамикой ИРП, содержащих только мономерные ион-радикалы, тогда как при на временах  $t > 1/k_0$  (когда димеризация практически завершена и мономерные ион-радикалы отсутствуют в системе) – спиновой динамикой не только в димерных, но и в мономерных ион-радикалах (за исключением случая очень быстрой димеризации  $a/k_0 \ll 1$ ). Следует отметить, что сильное влияние спиновой динамики в мономерных ион-радикалах на кинетики ВРМЭ имеют место также и в упрощенной модели “мгновенного” переключения гамильтониана. Существенное влияние процессов димеризации на спиновую динамику ИРП открывает возможность определять константы скорости димеризации короткоживущих ион-радикалов методом ВРМЭ.

## 4.6 Заключение

В данной главе на основе общих методов, разработанных Салиховым, Пуртовым, Докторовым и др., произведены расчеты ХПЯ в произвольных магнитных полях для многоядерных систем. Проведено сравнение теории с экспериментальными данными Фита, Юрковской и др. для полевых зависимостей ХПЯ в реакциях аминокислот гистидина, тирозина и метионина. На примере гистидина, тирозина и метионина показано, что теория хорошо моделирует экспериментальные зависимости ХПЯ. Это позволило определить *g*-фактор радикала тирозина, а также константы СТВ и *g*-фактора радикалов метионина, которые могут иметь две различные формы в зависимости от pH среды. Детально обсуждена ХПЯ пар протонов в нулевом магнитном поле, которая характеризуется высокой степенью неравновесной “запутанности” связанных спинов. Тем не менее, для систем с более сложной системой спин-спиновых взаимодействий требуется дальнейшее развитие теории, обусловленное необходимостью учета эффектов переноса ХПЯ в диамагнитной молекуле. Рассмотрению таких эффектов и установлению их роли в экспериментах с использованием неравновесной поляризации посвящена пятая глава.

Теоретически показано, что методология спина-наблюдателя может быть эффективна для определения катализической активности парамагнитных частиц и магнитных взаимодействий в спиновых триадах. Показано, что ХПЭ спина-наблюдателя в высоком поле позволяет определять обменные интегралы *J*, ответственные за эффективность процессов спинового катализа, и *g*-факторы короткоживущих радикальных центров. Исследования ХПЭ при различной силе внешнего магнитного поля открывают дополнительные возможности метода, в частности, детектирование *J*-резонанса в полевой зависимости полевой зависимости ХПЭ дает возможность однозначного определения обменного интеграла.

Впервые получено аналитическое выражение для кинетики ВРМЭ в случае, когда партнеры по ИРП содержат две группы магнитоэквивалентных ядер. Данное решение является весьма полезным для анализа экспериментальных кривых ВРМЭ и определения констант СТВ короткоживущих ион-радикалов. Показано, что метод ВРМЭ чувствителен к неэквивалентности ядер, в частности, к относительному знаку их СТВ. Данная теория применена для описания экспериментальных кинетик,

полученных Багрянским, Боровковым и Молиным для трех систем типа (катион-радикал)/ $p$ TP $^{\bullet-}$  в неполярных алкановых растворах. Из моделирования ВРМЭ получены значения и относительные знаки констант СТВ катион-радикалов. Данные теоретические результаты также успешно применялись в недавней работе [266] для определения констант СТВ короткоживущих ион-радикалов.

Теоретически исследовано влияние реакций радикальной димеризации на кинетику ВРМЭ. Получены общие выражения для спиновых тензоров, описывающих спиновую динамику ИРП, рассмотрен случай ИРП, содержащей димеризующийся ион-радикал с одним магнитным ядром. Показано, что начальный участок кривой ВРМЭ всегда обусловлен спиновой динамикой ИРП, содержащих только мономерные ион-радикалы, тогда как при больших временах ВРМЭ обусловлен как димерными, так и мономерными ион-радикалами. Даже на временах, когда мономерные ион-радикалы отсутствуют в системе, кинетика ВРМЭ чувствительна к протекавшей в них спиновой динамике. Данный эффект памяти предсказывается также в рамках упрощенной модели “мгновенного” переключения гамильтониана.

## **Глава 5**

# **Явления переноса неравновесной поляризации и спиновой релаксации в системе связанных ядерных спинов**

В данной главе будет развита общая теория когерентного переноса неравновесной спиновой поляризации – гиперполяризации (ГП) – за счет сильной связи спинов в слабых магнитных полях, будет детально рассмотрена кинетика процесса переноса поляризации для двух- и трехспиновой систем. Будут установлены критерии эффективного переноса ГП, определено характерное время переноса, объяснены особенности в полевых зависимостях ГП, обусловленные антипесечениями ядерных спиновых подуровней. Для анализа сложных спектров ХПЯ будет предложен оригинальный метод разделения спиновых порядков в поляризованных спектрах. Также будет предложено описание родственного явления – продольной релаксации системы ядерных спинов в произвольных магнитных полях. Теория будет применена для объяснения и моделирования экспериментальных данных для аминокислот и нуклеотидов, полученных Х.-М. Фитом, А. В. Юрковской и др. в Свободном университете Берлина (Германия). Результаты данной главы опубликованы в работах [272, 273, 274, 275].

## 5.1 Обзор литературы

### 5.1.1 Перенос спиновой поляризации за счет сильной связи спинов

Использование гиперполяризации (ГП) дает возможность повышения чувствительности ЯМР-спектроскопии, которая, к сожалению, является низкой по сравнению с другими спектроскопическими методами, в частности, из-за малой разницы населенности ядерных спиновых состояний в условиях термического равновесия. Известны несколько методов создания ГП. Одним из них является подробно обсуждавшийся выше метод ХПЯ, который дает возможность получать неравновесную поляризацию ядер продуктов фотоиндуцированных радикальных реакций [30]. Другим методом [276], дающим весьма существенное усиление сигналов ЯМР является поляризация, индуцированная параводородом (ПИП), вызванная каталитическим гидрированием параводородом (молекулами  $H_2$  преимущественно находящимися в синглетном состоянии ядерных спинов) молекул, имеющих двойную или тройную C-C связь. ГП может формироваться также посредством оптической накачки [277], оптической поляризации ядер [278] и переноса поляризации с электронных спинов за счет эффекта Оверхаузера [279, 280] или за счет кросс-поляризации между ядерными спиновыми резервуарами при выполнении условия Хартманна-Хана во вращающейся системе координат [135].

Во многих экспериментах ЯМР с использованием ГП центральной проблемой является перенос поляризации со спинов-источников (т.е. тех, которые приобретают ГП непосредственно в ходе ее приготовления) на выбранные спины-“мишени”. Далее усиленные ЯМР-сигналы последних анализируются для получения структурной и динамической информации об изучаемых системах. Поэтому оптимизация эффективности переноса ГП исключительна важна для применения метода ЯМР, в особенности, в биологических системах. Одним из наиболее многообещающих применений ГП является использование ПИП для улучшения контраста и чувствительности ЯМР-микротомографии и томографии *in vivo*. Недавно было продемонстрировано, что ПИП может быть эффективно перераспределена как по протонной подсистеме, так и с протонов – на гетероядра со спином  $\frac{1}{2}$  (т.е.  $^{13}C$ ,  $^{15}N$ ,  $^{19}F$ ,  $^{31}P$ ), которые обладают лучшим контрастом (ввиду отсутствия мощных сигналов воды в их спектрах)

и более длинными временами релаксации по сравнению с протонами [63, 62]. Например, для ядер  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  эти времена составляют порядка нескольких сотен секунд, что достаточно для переноса поляризации, изначально находившейся на протонной подсистеме, на гетероядро и ее использования в томографии [281]. Также для биологических применений ЯМР может быть эффективно использоваться поляризация, перенесенная с электронной подсистемы за счет эффекта Оверхаузера [279, 280]. В данном случае возможно очень большое (до 10 000 раз) усиление сигналов ЯМР биологических образцов [280].

В литературе известен ряд механизмов переноса поляризации между ядерными спинами. Одним из них является механизм кросс-релаксации. Однако, он не объясняет эксперименты по переносу поляризации, к которым мы будем адресоваться ниже. Для интерпретации экспериментальных данных для водных растворов аминокислот и нуклеотидов при комнатной температуре нам потребуется механизм переноса поляризации за счет сильной связи спинов (см. ниже). Поскольку для жидких образцов условие сильной связи спинов выполняется в магнитных полях выше (или много выше) земного ( $\sim 50 \mu\text{T}$ ) только для гомоядерных систем, здесь будет рассматриваться только перенос ГП между спинами одного типа. Для переноса поляризации между гетероядрами требуется переход в более слабые поля, например, для протонов и  $^{19}\text{F}$  – в поля порядка нескольких  $\mu\text{T}$ , а для протонов и  $^{13}\text{C}$  – в поля порядка 100 nT.

Механизм переноса ГП между сильно связанными спинами был описан в работе де Кантера и Каптейна [60]. Система двух спинов, имеющих зеемановы взаимодействия с внешним магнитным полем  $\nu_1$  и  $\nu_2$  и константу скалярного спин-спинового взаимодействия между ними  $J_{12}$ , является слабо связанный, если разница частот  $\delta\nu = \nu_1 - \nu_2$  много больше константы  $J_{12}$ , и, напротив, сильно связанный, если  $\delta\nu$  меньше или порядка  $J_{12}$ . Поскольку величины зеемановых взаимодействий, и следовательно,  $\delta\nu$  пропорциональны внешнему магнитному полю, условие сильной связи реализуется при переходе в достаточно слабые магнитные поля и переходит в условие слабой связи с ростом величины внешнего магнитного поля. Таким образом, условие определяется не абсолютной, а относительной величиной взаимодействия  $J_{12}$  по сравнению с разницей частот прецессии спинов во внешнем магнитном поле. В терминологии ЯМР система двух слабо связанных спинов часто называется

АХ-системой, а сильно связанных – АВ-системой. Для достижения условий сильной связи протонов в ЯМР-экспериментах зачастую необходимо переключение поля, поскольку, как правило, в поле ЯМР-спектрометра выполняется условие слабой связи спинов. Одним из способов реализации переключения поля является, например, перенос датчика ЯМР как целого при помощи шагового двигателя в поле рассеяния основного ЯМР-магнита и дополнительных катушек. Такой вариант методики ЯМР с переключением магнитного поля реализован в свободном университете Берлина и позволяет создавать ГП в полях от нуля до 7 Т (с шагом по полю примерно 0.1 мТ в области слабых полей меньше 0.1 Т), минимальное время переключения поля при этом составляет 0.3 с, спектры ЯМР регистрируются в поле ЯМР-магнита, равном 7 Т [43, 44].

Количественное рассмотрение эффектов переноса поляризации более подробно произведено в разделе 5.2. Качественно же механизм переноса поляризации можно пояснить следующим образом. Пусть из двух спинов только один поляризуется напрямую (т.е. непосредственно в ходе приготовления ГП), например, имеет ненулевую намагниченность вдоль оси  $Z$ , параллельной направлению внешнего магнитного поля. Если спиновая система находится в достаточно слабом поле, так что  $J_{12} \gg \delta\nu$ , то собственными состояниями спиновой системы являются синглетное и три триплетных состояния двух спинов. При этом как синглетное  $|s\rangle$ , так и триплетное  $|t_0\rangle$  состояния с проекцией полного спина на ось  $Z$ , равной нулю, не распадаются в прямое произведение индивидуальных (в данном случае, зеемановых) состояний двух спинов, а являются коллективными состояниями системы. Расчет показывает [60], что после приготовления поляризации населенности собственных состояний  $|s\rangle$  и  $|t_0\rangle$  равны друг другу, что дает одинаковые значения интегральных намагниченностей обоих спинов. Таким образом, неравновесная населенность перераспределяется по коллективным состояниям двух спинов и в результате оба спина приобретают неравновесную поляризацию.

Данный механизм качественно объясняет, в частности, экспериментальные данные [60, 282] по переносу ХПЯ в диамагнитных молекулах, наблюдавшегося в слабых полях. Этот механизм также может объяснять перенос ПИП в больших молекулах по системе связанных протонов [63, 61].

В данной работе механизм переноса ГП за счет сильной связи спинов будет ис-

пользован для объяснения экспериментальных данных, полученных в Свободном университете Берлина, однако, будут выявлены недостатки механизма в том виде, в котором он был предложен в оригинальной работе [60]. В частности, будет указано, что при переносе поляризации важную роль играют когерентности между ядерными спиновыми состояниями [64, 65, 66], будет разработан когерентный механизм переноса ГП и определено характерное время переноса.

### 5.1.2 Импульсная ЯМР-спектроскопия неравновесных спиновых систем

Другим важным моментом при рассмотрении импульсной ЯМР-спектроскопии неравновесных систем является учет эффектов конечной длительности регистрирующего РЧ-импульса. В то время как в условиях термического равновесия интенсивность в спектре соответствует числу спинов, дающих вклад в конкретную линию, при наличии ГП ситуация усложняется. Известно, что только для небольших углов поворота намагниченности  $\varphi = \gamma B_1 \tau$  регистрирующим РЧ-импульсом (где  $\gamma$  – гиromагнитное отношение,  $B_1$  – амплитуда импульса и  $\tau$  – его длительность) интенсивности в спектре пропорциональны разностям населенностей соответствующих спиновых состояний. В этом случае форма импульсного спектра ЯМР совпадает с формой спектра медленного прохождения [135]. Однако при больших углах  $\varphi$  импульсный спектр ЯМР не совпадает со спектром медленного прохождения даже для системы слабо связанных спинов. В то же время использование малых углов  $\varphi$  нецелесообразно, т.к. это уменьшает амплитуду сигнала спада свободной индукции и, следовательно, отношение сигнал/шум. Поэтому требуется использование достаточно больших углов поворота намагниченности ядерных спинов при регистрации спектров ЯМР неравновесных систем.

Зависимость формы спектров ЯМР неравновесных систем от угла поворота намагниченности изучалась экспериментально и теоретически в ряде работ [43, 44, 135, 141, 242, 243, 257]. Общие выражения для интенсивностей линий ЯМР были получены Эрнстом и соавторами [135, 242], они имеют достаточно простой вид для системы слабо связанных спинов  $\frac{1}{2}$ , когда собственные состояния спин-гамильтонiana системы характеризуются набором квантовых чисел (а именно, проекций спинов на ось

$Z$ ). Также рассмотрим достаточно типичный случай, в котором РЧ-импульс является неселективным, т.е. возбуждает все спины в образце. Тогда для системы  $N$  ядер зависимость от угла  $\varphi$  для линии, соответствующей переходу  $|i\rangle \rightarrow |j\rangle$  между состояниями  $|i\rangle$  и  $|j\rangle$  (нutationная кривая), описывается выражением [135, 242]:

$$L_{i \rightarrow j}(\varphi) = \sin \varphi \sum_{(rs)} \left( \sin \frac{\varphi}{2} \right)^{2\Delta_{ij,rs}} \left( \cos \frac{\varphi}{2} \right)^{2N-2\Delta_{ij,rs}-2} L_{r \rightarrow s}^{(0)}. \quad (5.1.1)$$

Здесь важным моментом является то, что в импульсном ЯМР интенсивность сигнала зависит не только от разности населенностей состояний  $|i\rangle$  и  $|j\rangle$ , но также от разности населенностей для других переходов. Величина  $L_{r \rightarrow s}^{(0)} = (P_s - P_r)/2$  представляет из себя стандартную интенсивность линии при селективном возбуждении (совпадающая с интенсивностью линии в спектре медленного прохождения) для перехода  $|r\rangle \rightarrow |s\rangle$ , которая определяется разностью населенностей соответствующих спиновых состояний. Здесь  $\Delta_{ij,rs}$  – число переворотов спинов [135], необходимое для получения перехода  $|r\rangle \rightarrow |s\rangle$  из перехода  $|i\rangle \rightarrow |j\rangle$ . Таким образом, в импульсной спектроскопии сигналы “параллельных” переходов (тех, которые можно получить друг из друга переворотом спинов) оказывают влияние друг на друга. Для случая сильносвязанных систем также могут быть получены аналитические результаты, которые, к сожалению, являются достаточно громоздкими и здесь приводиться не будут [135, 242]. Выражения для формы импульсного ЯМР спектра в общем случае также были получены Эрнстом и соавторами [135, 242]. Пусть до приложения регистрирующих РЧ-импульсов спиновая система описывается матрицей плотности  $\hat{\rho}$ . Тогда сразу после приложения импульса с углом поворота намагниченности  $\varphi$  и фазой  $x$  (импульс вращает ядерную намагниченность вдоль оси  $X$ ) матрица плотности системы изменяется как

$$\hat{\rho}' = \exp(-\varphi \hat{I}_x) \hat{\rho} \exp(\varphi \hat{I}_x), \quad (5.1.2)$$

где  $\hat{\mathbf{I}}$  – полный момент всех спинов системы, возбуждаемых неселективным РЧ-импульсом. Форма спектра ЯМР  $S(\omega)$  (преобразования Фурье от сигнала спада свободной индукции) выражается через элементы оператора  $\hat{I}_+ = \hat{I}_y + i\hat{I}_x$  [135, 242]:

$$S(\omega) \propto \sum_{i,j} \frac{\{I_+\}_{ij} \rho'_{ji}}{i\Delta\omega_{ij} + \Gamma_{ij}} \quad (5.1.3)$$

где  $\Delta\omega_{ij} = \omega - \omega_{ij}$  – отстройка частоты от центра спектра,  $\Gamma_{ij}$  – ширина линии, соответствующей переходу  $|i\rangle \rightarrow |j\rangle$  (фактически, скорость поперечной релаксации

соответствующего спина). Данный результат совпадает с результатами для формы спектров медленного прохождения только при малых углах  $\varphi$  либо при отсутствии неравновесной поляризации [135]. Выражение (5.1.3) получено для так называемого неравновесного состояния первого рода, когда имеется неравновесная населенность собственных ядерных состояний, но отсутствуют когерентности между ними [135, 242]. Для неравновесного состояния второго рода по классификации Эрнста, когда данные когерентности не равны нулю, выражение также может быть получено, но имеет более громоздкий вид и здесь приведено не будет [135, 242].

В достаточно сложную форму спектров при произвольных углах  $\varphi$  дают вклад различные спиновые порядки. В работе [243] было замечено, что если для системы двух спинов  $\frac{1}{2}$  измерять спектры ЯМР при  $\varphi = \pi/4$  и  $\varphi = 3\pi/4$ , и затем брать их сумму и разность, получаются спектры интегральной и мультиплетной неравновесной поляризации, соответственно. Таким образом, существует возможность разделения спиновых порядков в неравновесных спектрах ЯМР. К сожалению, такой метод разделения порядков сложно обобщить для систем с произвольным числом  $N$  спинов. Также существует принципиальная возможность разделения спиновых порядков при помощи двумерной спектроскопии COSY (от английского COrrelation SpectroscopY) [283], которая является общепринятым методом анализа сложных ЯМР-спектров, в том числе, спектров биологически важных молекул. Как было показано Буленсом и соавторами, в спектрах COSY возникают дополнительные кросс-пики, обусловленные мультиплетной поляризацией [283]. Несмотря на то, что такой способ разделения интегральной и мультиплетной поляризации хорошо работает при  $N=2$ , неясно, как применять его при  $N > 2$ , поскольку в этом случае невозможно выделение пиков от мультиплетной ГП числа спинов, большего двух, при использовании двухимпульсной спектроскопии COSY. Для этого, вообще говоря, требуется использовать большее число импульсов, что существенно увеличит сложность и продолжительность эксперимента.

В данной работе будет предложен универсальный метод разделения спиновых порядков в системе произвольного числа поляризованных ядер. Данный метод позволит достаточно простым образом разделить вклады всех порядков в эксперименте, где используется только один РЧ-импульс для регистрации спектра.

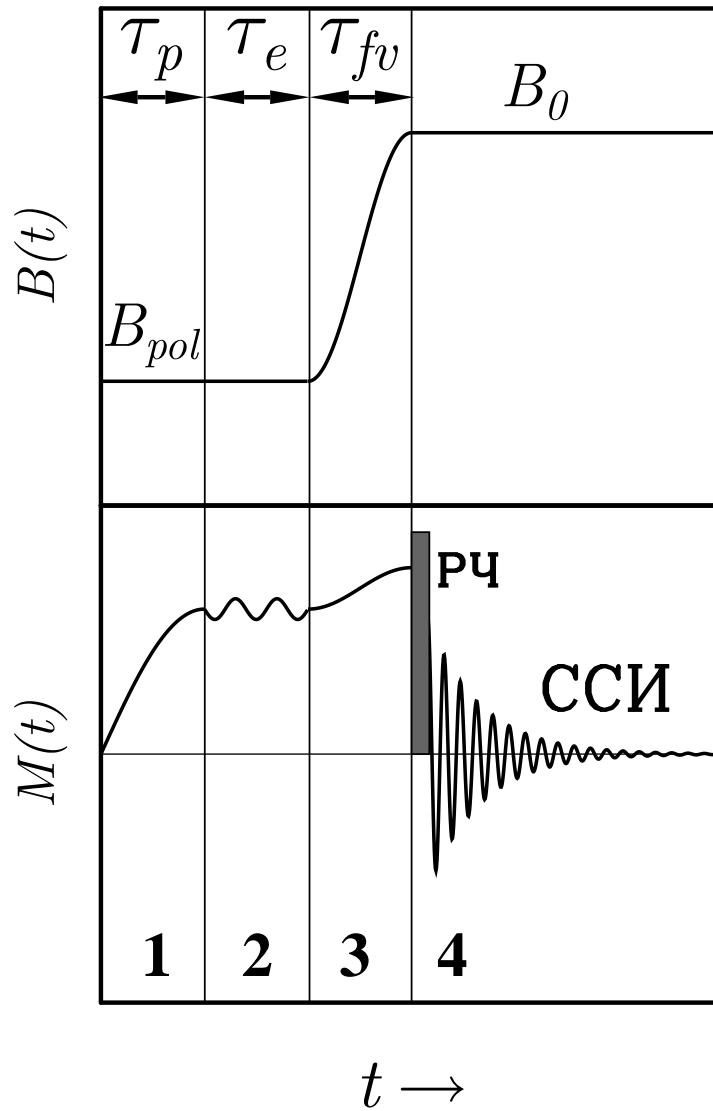
## **5.2 Перенос неравновесной ядерной спиновой поляризации за счет сильной связи спинов**

Отправной точкой для исследования явлений переноса ГП являются проблемы описания полевых зависимостей ХПЯ в многоядерных системах, обсуждаемые в разделе 4.2.4. Во-первых, в наблюдаемых спектрах ХПЯ в слабых полях имеет место поляризация ядер, имеющих пренебрежимо малое СТВ в промежуточных радикалах (как следует из спектров ХПЯ в сильном поле), во-вторых, в полевых зависимостях есть особенности в промежуточных магнитных полях, которые невозможно объяснить при помощи СТВ и  $\Delta g$ -механизмов спиновой конверсии [30]. Таким образом, в ряде экспериментов ХПЯ в слабых полях не отражает распределение спиновой плотности в радикале, т.е. ряд спинов приобретает ГП не напрямую, а в результате переноса поляризации с соседних спинов. Здесь будут рассматриваться случай жидких образцов и спектров высокого разрешения, так что спины связаны за счет скалярного спин-спинового взаимодействия. Отметим, что спектры ХПЯ в слабом поле нельзя объяснить при помощи переноса ГП по кросс-релаксационному механизму, поскольку в экспериментах Х.-М. Фита, А. В. Юрковской и соавторов, проведенных в Свободном университете Берлина, полное время проведения эксперимента (как правило, меньше секунды) было короче времени кросс-релаксации  $T_{CR}$  (порядка, как минимум, нескольких секунд для протонов аминокислот и нуклеотидов в при комнатной температуре). Таким образом, требуется привлечение другого механизма переноса поляризации для объяснения экспериментальных данных.

В данной главе мы будем адресоваться к схеме проведения эксперимента, приведенной на Рис.5.1.

### **5.2.1 Полевая зависимость эффективности переноса поляризации в двухспиновой системе**

Перенос ГП (а именно, ХПЯ) за счет сильной связи спинов был впервые рассмотрен де Кантером и Каптейном [60] для объяснения спектров ХПЯ в слабом поле. При этом авторы работы считали, что время приготовления ГП при облучении светом было гораздо больше обратных величин скалярного спин-спинового взаимодействия



$t \rightarrow$

Рис. 5.1: Схема проведения ГП эксперимента с переключением поля  $B(t)$  и эволюция намагниченности спинов  $M(t)$ . ГП формируется за время  $\tau_p$  (шаг 1 – приготовление) в поле  $B_{pol}$ ; свободно эволюционирует в этом поле время  $\tau_e$  (шаг 2 – эволюция); затем за время  $\tau_{fv}$  поле изменяется до величины  $B_0$  (шаг 3 – переключение поля); в котором регистрируется сигнал спада свободной индукции (ССИ) и импульсный спектр ЯМР (шаг 4 – детектирование).

ядер  $J$ :  $\tau_p \gg 1/2\pi J$ . Поэтому в работе [60] полностью пренебрегалось спиновыми когерентностями (недиагональными элементами спиновой матрицы плотности в базисе собственных состояний гамильтониана). Такое предположение, однако, неверно при более коротких временах приготовления ГП, например, при облучении лазером в случае ХПЯ. Рассмотрим сначала, как происходит “некогерентный” перенос поляризации, т.е. перенос ГП в отсутствии когерентностей между спиновыми подуровнями. Мы получим результаты для простейшей двухспиновой системы, где только один спин поляризован напрямую (т.е. в результате приготовления ГП) и имеет равновесную намагниченность вдоль оси  $Z$ , параллельной направлению внешнего магнитного поля, а второй – изначально не поляризован. В поле  $B_0$  детектирования ГП спины будут всегда считать слабо связанными. В этом случае достаточно легко получить аналитические результаты для ГП.

Поведение двухспиновой системы в магнитном поле  $B$  описывается гамильтонианом  $\hat{\mathcal{H}}_{12}$  (в единицах  $h$ ):

$$\hat{\mathcal{H}}_{12} = -\nu_1 \hat{I}_{1z} - \nu_2 \hat{I}_{2z} + J_{12}(\hat{\mathbf{I}}_1 \cdot \hat{\mathbf{I}}_2), \quad (5.2.1)$$

где  $\nu_i = \nu(1 - \sigma_i) = \gamma_N B(1 - \sigma_i)$  – зеемановы взаимодействия спинов с внешним магнитным полем,  $\gamma_N$  – ядерное гиромагнитное отношение,  $\hat{I}_i$  – оператор  $i$ -го спина,  $\sigma_i$  – химический сдвиг  $i$ -го спина. В зависимости от разницы частот прецессии спинов во внешнем магнитном поле  $B$

$$\delta\nu = \gamma_N B(\sigma_1 - \sigma_2)/2\pi = \gamma_N B \Delta\sigma_{12}/2\pi \quad (5.2.2)$$

выполняется условие сильной (когда  $J_{12}$  больше или порядка разности  $\delta\nu$ ), или слабой ( $J_{12} \ll \delta\nu$ ) связи спинов. Здесь и далее в этой главе под слабым и сильным полем будем понимать поля, в которых спины являются сильно и слабо связанными соответственно. Такое определение сильных и слабых полей существенно отличается от использовавшегося в четвертой главе, где слабым считалось поле, сравнимое с характерными значениями СТВ радикалов, а сильным – поле, много большее СТВ.

Все наблюдаемые величины удобно выражать через элементы матрицы плотности  $\hat{\rho}$  спиновой системы, которую мы будем записывать в базисе собственных состояний гамильтониана (5.2.1). Матрица плотности  $\hat{\sigma}$ , которая описывает приготовляемую поляризацию системы (интегральную поляризацию первого спина вдоль

оси  $Z$ ) в зеемановом базисе двух спинов

$$|1\rangle_{Zeem} = |\alpha\alpha\rangle, \quad |2\rangle_{Zeem} = |\alpha\beta\rangle, \quad |3\rangle_{Zeem} = |\beta\alpha\rangle, \quad |4\rangle_{Zeem} = |\beta\beta\rangle \quad (5.2.3)$$

имеет следующие ненулевые элементы

$$\sigma_{\alpha\alpha,\alpha\alpha} = n_{\alpha\alpha} = \sigma_{\alpha\beta,\alpha\beta} = n_{\alpha\beta} = n_1, \quad \sigma_{\beta\alpha,\beta\alpha} = n_{\beta\alpha} = \sigma_{\beta\beta,\beta\beta} = n_{\beta\beta} = n_2. \quad (5.2.4)$$

Все фазовые элементы равны нулю, населенности состояний (5.2.3) считаются не зависящими от проекции второго спина. В этом случае, действительно, первый спин имеет неравновесную поляризацию вдоль оси  $Z$ , равную  $(n_1 - n_2)$ , а поляризация второго спина отсутствует. Здесь, как обычно,  $\alpha$  и  $\beta$  соответствуют состояниям спина  $\frac{1}{2}$  с проекциями  $+\frac{1}{2}$  и  $-\frac{1}{2}$  на ось  $Z$  соответственно. Населенности собственных состояний гамильтониана задаются диагональными элементами матрицы плотности  $\hat{\rho}$  в базисе его собственных состояний:

$$\begin{aligned} |1\rangle &= |\alpha\alpha\rangle, & |2\rangle &= \cos\theta|\alpha\beta\rangle - \sin\theta|\beta\alpha\rangle, \\ |3\rangle &= \sin\theta|\alpha\beta\rangle + \cos\theta|\beta\alpha\rangle, & |4\rangle &= |\beta\beta\rangle, \end{aligned} \quad (5.2.5)$$

где  $\tan 2\theta(t) = J_{12}/(\delta\nu)$ . В свою очередь, элементы матрица плотности  $\hat{\rho}$  в базисе (5.2.5) могут быть получены проектированием матрицы плотности  $\hat{\sigma}$  на этот базис. В результате, населенности  $p_i$  собственных состояний гамильтониана (5.2.1) принимают вид:

$$\begin{aligned} p_1 &= n_1, & p_2 &= \cos^2\theta n_1 + \sin^2\theta n_2, \\ p_3 &= \sin^2\theta n_1 + \cos^2\theta n_2, & p_4 &= n_2. \end{aligned} \quad (5.2.6)$$

Для получения выражений для ГП требуется также учесть эффекты переключения поля, здесь это будет сделано только в пределе очень медленного (адиабатического) и очень быстрого (внезапного) изменения магнитного поля поля. В первом случае следует коррелировать уровни энергии в поле поляризации и детектирования, т.к. считается, что населенности состояний “успевают” следовать за медленно изменяющимися в ходе переключения состояниями. Тогда населенности собственных (зеемановых) состояний  $P_i$  в поле детектирования связаны с населенностями  $p_i$  следующим образом:

$$P_1 = P_{\alpha\alpha} = p_1, \quad P_2 = P_{\alpha\beta} = p_2, \quad P_3 = P_{\beta\alpha} = p_3, \quad P_4 = P_{\beta\beta} = p_4. \quad (5.2.7)$$

Из этой формулы получаем для интегральных ГП спинов [30]

$$\langle I_{1z} \rangle = \frac{P_{\alpha\alpha} + P_{\alpha\beta} - P_{\beta\alpha} - P_{\beta\beta}}{2}, \quad \langle I_{2z} \rangle = \frac{P_{\alpha\alpha} - P_{\alpha\beta} + P_{\beta\alpha} - P_{\beta\beta}}{2} \quad (5.2.8)$$

следующие выражения:

$$\langle I_{1z} \rangle = (1 + \cos 2\theta) \frac{n_1 - n_2}{2}, \quad \langle I_{2z} \rangle = (1 - \cos 2\theta) \frac{n_1 - n_2}{2}. \quad (5.2.9)$$

Отношение ГП спинов равно:

$$\frac{\langle I_{2z} \rangle}{\langle I_{1z} \rangle} = \frac{1 - \cos 2\theta}{1 + \cos 2\theta} \quad (5.2.10)$$

и обращается в нуль только для малых углов  $\theta$ , т.е. только если спиновая система слабо связана в поле  $B_{pol}$  приготовления ГП.

В случае внезапного переключения поля спиновая система не успевает претерпеть никаких изменений за время  $\tau_{fv}$ , поэтому для получения населенностей  $P_i$  состояний в поле  $B_0$  необходимо спроектировать матрицу плотности  $\hat{\rho}$  на состояния зееманова базиса (5.2.3):

$$P_i = \sum_j |\langle i_{Zeem}|j\rangle|^2 p_j, \quad (5.2.11)$$

таким образом, здесь недиагональные матричные элементы  $\hat{\rho}$  считаются равными нулю, что справедливо, например, при больших временах  $\tau_p$  приготовления ГП. Тогда для  $P_i$  имеем:

$$\begin{aligned} P_1 &= n_1, \quad P_2 = \left(1 - \frac{\sin^2 2\theta}{2}\right) n_1 + \frac{\sin^2 2\theta}{2} n_2, \\ P_3 &= \frac{\sin^2 2\theta}{2} n_1 + \left(1 - \frac{\sin^2 2\theta}{2}\right) n_2, \quad P_4 = n_2. \end{aligned} \quad (5.2.12)$$

Для интегральной ГП спинов получаем:

$$\langle I_{1z} \rangle = (1 + \cos^2 2\theta) \frac{n_1 - n_2}{2}, \quad \langle I_{2z} \rangle = (1 - \cos^2 2\theta) \frac{n_1 - n_2}{2}, \quad (5.2.13)$$

а отношение ГП спинов равно:

$$\frac{\langle I_{2z} \rangle}{\langle I_{1z} \rangle} = \frac{1 - \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta}. \quad (5.2.14)$$

Как и в случае адиабатического переключения поля оно обращается в нуль только для малых углов  $\theta$ , когда спиновая система слабо связана в поле приготовления ГП.

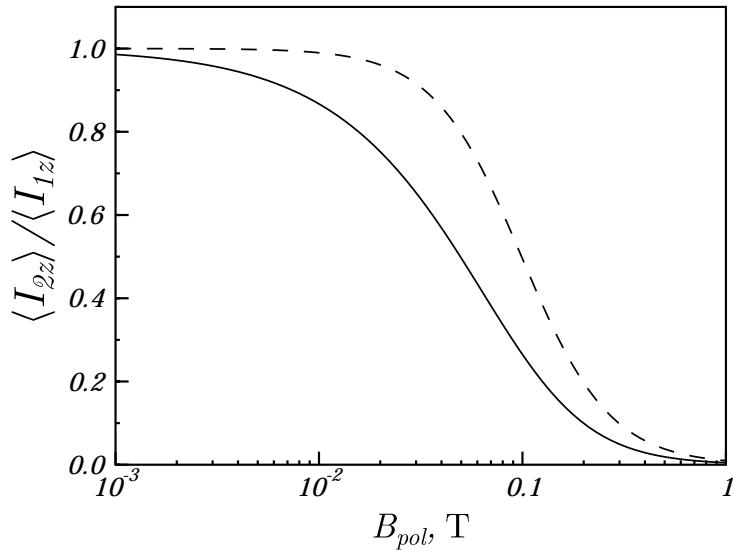


Рис. 5.2: Полевая зависимость эффективности ГП в системе двух протонов при адиабатическом (сплошная линия) и внезапном (пунктирная линия) переключении поля. Только первый спин поляризован напрямую, а второй приобретает ГП только благодаря сильной связи спинов. Параметры расчета:  $J_{12}=3$  Hz,  $\Delta\sigma_{12}=0.5$  ppm.

Рис.5.2 иллюстрирует перенос ГП в случае адиабатического и внезапного переключения поля. В обоих случаях для выбранных параметров расчета поляризация эффективно перераспределяется между спинами в полях, по крайней мере, до нескольких десятков мТ. Для внезапного переключения поля во всех полях предсказывается несколько более эффективный перенос ГП.

Таким образом, благодаря сильной связи спинов второй спин (который не поляризован напрямую, например, в случае ХПЯ ввиду отсутствия у него электронной спиновой в радикале) забирает значительную часть ГП второго спина. При промежуточной скорости переключения поля следует ожидать, что эффективность переноса ГП будет находиться между двух асимптотических кривых на Рис.5.2. Здесь важно отметить, что для ядер одного типа условие сильной связи практически всегда выполняется в слабых полях. Например, если для пары спинов взять  $\Delta\sigma_{12}=3$  ppm (достаточно большая разность химсдвигов в случае протонов), и очень малое значение  $J_{12}$ , равное 0.1 Hz (что весьма трудно разрешить методом ЯМР из-за неоднородности поля при регистрации спектров), спины окажутся сильно связанными в поле  $B_{pol}$  меньше 1 мТ. Таким образом, даже в этом случае должна иметь место

непрямая ГП ядер, которые не поляризованы в сильном поле, и перенос ГП между практически любыми протонами молекулы. Это утверждение, однако, противоречит экспериментальным данным: известно, что ГП не распределяется по всей молекуле за исключением ряда специальных случаев, которые мы обсудим отдельно. Таким образом, только лишь условие сильной связи не должно обеспечивать перенос ГП в молекуле. Кроме того, в рассмотренном примере нигде не фигурирует характерное время переноса, т.е. поляризация перераспределяется между спинами “мгновенно” после образования диамагниной молекулы. Поскольку для любого взаимодействия требуется время для того, чтобы изменить значения наблюдаемых величин, рассмотрение является неполным. Требуется более последовательное описание процессов переноса ГП, которое приводится в следующем разделе.

### 5.2.2 Общий формализм

Рассмотрим систему  $K$  спинов  $\frac{1}{2}$  во внешнем магнитном поле  $B$ , поведение которой описывается следующим гамильтонианом (в единицах  $h$ ):

$$\hat{\mathcal{H}} = - \sum_{i=1}^K \nu_i \hat{I}_{iz} + \sum_{i < j}^K J_{ij} (\hat{\mathbf{I}}_i \cdot \hat{\mathbf{I}}_j), \quad (5.2.15)$$

где, как обычно,  $\nu_i = \nu_i^0(1 - \sigma_i) = \gamma_{Ni}B(1 - \sigma_i)$  – ларморова частота прецессии  $i$ -го спина, определяемая его химическим сдвигом  $\sigma_i$  и ядерным гиромагнитным отношением  $\gamma_{Ni}$ ,  $J_{ij}$  – константа скалярного спин-спинового взаимодействия  $i$ -го и  $j$ -го спинов,  $\hat{\mathbf{I}}_i$  – оператор  $i$ -го спина. Как и ранее,  $i$ -й и  $j$ -й спины считаются слабо связанными, если  $|J_{ij}| \ll |\nu_i - \nu_j|$ , в противном случае спины являются сильно связанными. Таким образом, важна не абсолютная величина константы спин-спинового взаимодействия, а ее отношение к отстройке частот прецессии спинов. Соответственно, выполнимость условия сильной связи существенно зависит от величины внешнего магнитного поля. Несмотря на то, что развивающаяся теория будет применяться только для переноса ГП между протонами, она является более общей и применима также для описания перераспределения поляризации между гетероспинами, т.е. когда взаимодействующие спины имеют разные гиромагнитные отношения. В качестве упрощения во всех конкретных примерах, иллюстрирующих результаты общей теории, мы будем рассматривать только спиновые системы, являющиеся слабосвязанными в поле регистрации ГП  $B_0$  (т.е. для случая двух и трех спинов образующие

соответственно АХ- и АМХ-системы). Это не является принципиальным ограничением теории, но позволяет несколько упростить расчеты.

Способ приготовления ГП зависит от конкретного типа эксперимента. Здесь мы будем рассматривать случай приготовления поляризации при помощи  $N$  коротких равноотстоящих во времени импульсов (например, лазерных в случае фото-ХПЯ). Тогда значение образующейся поляризации дается суммированием по последовательности импульсов (или интегрированием в случае высокой частоты повторения импульсов). Спиновая система поляризованных молекул, создаваемых каждым импульсом, будет описываться матрицей плотности  $\hat{\sigma}^0$ . Для упрощения задачи предположим, что каждый импульс создает одинаковое количество ГП. Это означает, что мы пренебрегаем расходом образца в химических процессах, приводящих к формированию ГП, считая, что каждый импульс поляризует только небольшую часть молекул. Это типично, например, для экспериментов с фото-ХПЯ. В более общем случае также возможно просуммировать вклады от разных импульсов, но это несколько сложнее и результат зависит от конкретного способа создания ГП. В случае, когда в результате приготовления ГП (т.е. до начала спиновой эволюции в молекуле) в системе поляризован вдоль оси  $Z$  только один (для определенности первый) спин, а остальные находятся в термическом равновесии, состояния с разными проекциями первого спина на ось  $Z$  имеют разные населенности. Тогда легко записать матрицу  $\hat{\sigma}^0$  в зеемановом базисе  $K$  спинов, где она факторизуется:

$$\hat{\sigma}^0 = \frac{1}{N} \hat{\sigma}_1 \otimes \prod_{i=2}^K \hat{\sigma}_i^{eq}, \quad (5.2.16)$$

Здесь  $\otimes \prod$  обозначает прямое произведение матриц плотности. Матрица плотности первого спина равна:

$$\hat{\sigma}_1 = \begin{pmatrix} n_\alpha & 0 \\ 0 & n_\beta \end{pmatrix}, \quad (5.2.17)$$

а матрицы плотности остальные спины, находящиеся в термическом равновесии, записываются как

$$\hat{\sigma}_i^{eq} = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix}. \quad (5.2.18)$$

Здесь сумма  $n_\alpha$  и  $n_\beta$  нормирована на единицу, а их полуразность равна начальной интегральной поляризации первого спина:  $\langle I_{1z} \rangle = (n_\alpha - n_\beta)/2$ . Таким образом, мы

пренебрегаем равновесной термической поляризацией по сравнению с ГП. При выбранной нормировке след  $\hat{\sigma}^0$  равен  $1/N$ , а след матрицы плотности системы после  $N$  импульсов, приготавливающих ГП, – единице (см. ниже).

В случае ПИП матрица плотности  $\hat{\sigma}^0$  описывает состояние, в котором первые два спина (протоны) находятся в коллективном синглетном состоянии, а остальные спины – в термическом равновесии. Следовательно, в этой ситуации для  $\hat{\sigma}^0$  можно записать в зеемановом базисе:

$$\hat{\sigma}^0 = \frac{1}{N} \hat{\sigma}_{1,2}^S \otimes \prod_{i=3}^K \hat{\sigma}_i^{eq}, \quad (5.2.19)$$

где матрица плотности  $\hat{\sigma}_{1,2}^S$  имеет только четыре ненулевых элемента:

$$\{\hat{\sigma}_{1,2}^S\}_{\alpha\beta,\alpha\beta} = \{\hat{\sigma}_{1,2}^S\}_{\beta\alpha,\beta\alpha} = 1/2, \quad \{\hat{\sigma}_{1,2}^S\}_{\alpha\beta,\beta\alpha} = \{\hat{\sigma}_{1,2}^S\}_{\beta\alpha,\alpha\beta} = -1/2. \quad (5.2.20)$$

Вообще говоря, вид  $\hat{\sigma}^0$  существенно зависит от типа конкретного эксперимента.

Далее поведение спиновой системы будет удобно описывать в собственном базисе спинового гамильтониана (5.2.15), в котором матрица плотности системы имеет вид:

$$\hat{\rho}^0 = \hat{T}^{-1} \hat{\sigma}^0 \hat{T}, \quad \rho_{ij}^0 = \sum_{kl} \sigma_{kl}^0 \langle i | k_{Zeem} \rangle \langle l_{Zeem} | j \rangle, \quad (5.2.21)$$

здесь  $\hat{T}$  – матрица собственных векторов гамильтониана (5.2.15),  $|i\rangle$ ,  $|k_{Zeem}\rangle$  – состояния собственного и зееманового базисов, соответственно. Эта формула позволяет рассчитать населенности собственных состояний в поле  $B_{pol}$  (диагональные элементы  $\hat{\rho}^0$ ), и когерентности между  $i$ -м и  $j$ -м состояниями (недиагональные элементы  $\hat{\rho}^0$ ).

Из литературы известно [64, 65, 66], что в общем случае при приготовлении ГП посредством химических реакций возникают не только неравновесные населенности спиновых состояний, но и когерентности между ними. Это происходит в том случае, если собственные ядерные спиновые состояния исходных реагентов и продуктов реакции отличаются [64, 65, 66]. Как будет показано ниже, эволюция когерентностей является ключевой для переноса ГП и определяет характерное время переноса поляризации.

Чтобы произвести суммирование по всем  $N$  импульсам введем матрицу плотности  $\hat{\rho}$  и определим ее элементы в собственном базисе гамильтониана (5.2.15). Ее диагональные элементы дают населенности спиновых состояний, а недиагональные

– когерентности между ними при  $t = \tau_p$ . После  $N$  импульсов населенность  $p_i$   $i$ -го состояния равна:

$$p_i(t = \tau_p) = \rho_{ii}(t = \tau_p) = N\rho_{ii}^0, \quad (5.2.22)$$

а для когерентностей можно записать

$$\rho_{ij}(t = \tau_p) = \sum_{k=1}^N \rho_{ij}^0 \exp \frac{2\pi i(k-1)\nu_{ij}\tau_p}{N}. \quad (5.2.23)$$

Эта формула описывает эволюцию когерентностей в ходе периода приготовления ГП, поскольку когерентности, образующиеся после каждого импульса в моменты времени  $(0, \delta\tau, 2\delta\tau, \dots, (N-1)\delta\tau)$ , где задержка между импульсами  $\delta\tau$  равна  $\tau_p/N$ , начинают осциллировать с частотами  $\nu_{ij} = (\mathcal{E}_j - \mathcal{E}_i)/\hbar$ , пропорциональными разности энергий  $\mathcal{E}_j$  и  $\mathcal{E}_i$   $j$ -го и  $i$ -го спиновых состояний. Как следует из уравнений (5.2.16), (5.2.19) и (5.2.22), след  $\hat{\rho}$  равен единице. Здесь и далее мы полностью пренебрегаем спиновой релаксацией и считаем, что импульсы настолько короткие, что можно полностью исключить из рассмотрения спиновую эволюцию в ходе каждого импульса. Это справедливо, например, в случае ХПЯ-экспериментов, где ГП образуется при облучении системы короткими импульсами УФ-лазера на микросекундной шкале времен, а эволюционирует на миллисекундной шкале времен. Для очень высокой частоты повторения импульсов (равной  $1/\delta\tau = N/\tau_p$ ) и  $N \gg 1$  можно полностью пренебречь спиновой эволюцией между последовательными импульсами и заменить суммирование в (5.2.23) интегрированием:

$$\rho_{ij}(t = \tau_p) = \frac{N\rho_{ij}^0}{\tau_p} \int_0^{\tau_p} e^{2\pi i\nu_{ij}(\tau_p-t)} dt = \frac{N\rho_{ij}^0}{2\pi i\nu_{ij}\tau_p} (e^{2\pi i\nu_{ij}\tau_p} - 1). \quad (5.2.24)$$

Эта формула описывает подавление когерентностей с ростом времени приготовления ГП  $\tau_p$ . В более общем случае приготовления поляризации с зависящей от времени скоростью  $f(t) \neq const$  (данная функция определяется на интервале времен  $0 < t < \tau_p$  и  $\int_0^{\tau_p} f(t) dt = \tau_p$ ) значение когерентности  $\rho_{ij}(t = \tau_p)$  дается сверткой  $f(t)$  и осциллирующей экспоненты  $e^{2\pi i\nu_{ij}t}$ , домноженной на коэффициент  $N\rho_{ij}^0/\tau_p$ . Во всех конкретных примерах мы будем рассматривать случай очень высокой частоты повторения импульсов, когда применима формула (5.2.24). Для низких частот следует ожидать весьма нетривиальных зависимостей от времени приготовления ГП,

поскольку в этой ситуации может иметь место конструктивная или деструктивная интерференция поляризации, рождающей двумя последовательными импульсами.

В ходе периода свободной эволюции длительности  $\tau_e$  в поле поляризации системы  $B_{pol}$  населенности собственных состояний не изменяются:  $p_i(t = \tau_p + \tau_e) = p_i(t = \tau_p)$ , но когерентности продолжают осциллировать с частотами  $\nu_{ij}$ . Соответственно, при  $t = \tau_p + \tau_e$  (т.е. непосредственно перед переключением поля) они равны:

$$\rho_{ij}(t = \tau_p + \tau_e) = \rho_{ij}(t = \tau_p) \exp(2\pi i \nu_{ij} \tau_e). \quad (5.2.25)$$

Рассчитанные таким образом населенности состояний  $p_i$  и когерентности  $\rho_{ij}$  являются диагональными и недиагональными элементами матрицы плотности  $\hat{\rho}$  поляризованных молекул непосредственно перед переключением поля. Существенно, что в подавляющем большинстве случаев необходим учет только когерентностей между состояниями, характеризующимися одинаковыми значениями  $Z$ -проекции полного спина  $I_z$ . Это обусловлено, во-первых, очень большой частотой  $\nu_{ij}$  для состояний с разными  $I_z$  (например, около 4 kHz для протонов в слабом поле 0.1 mT), так что когерентности полностью усредняются за конечное время приготовления ГП. Во-вторых,  $I_z$  является “хорошим” квантовым числом, и поэтому изменение поля вызывает смешивание только состояний, характеризующихся одинаковым значением  $I_z$ . Как будет показано ниже, населенности состояний в поле регистрации спектра и, соответственно, сами спектры сильно зависят от режима переключения поля.

Переключение поля с величины  $B_{pol}$  до  $B_0$  также существенно влияет на наблюдаемую поляризацию. Здесь мы ограничимся только рассмотрением двух предельных случаев адиабатического и внезапного переключения поля  $B_{pol} \rightarrow B_0$ . В общем случае для описания эффектов скачка поля требуется численное решение уравнения Лиувилля для матрицы плотности системы  $\hat{\rho}$  с зависящим от времени гамильтонианом, поскольку в ходе изменения поля меняются частоты прецессии спинов  $\nu_i$ .

Поскольку оператор  $\hat{I}_z$  коммутирует с гамильтонианом и величина  $I_z$  сохраняет-  
ся, можно решать задачу отдельно для состояний, характеризующихся одинаковым  $I_z$ . Например, для трехспиновой системы населенности состояний с  $I_z$ , равным  $\pm\frac{3}{2}$  ( $|\alpha\alpha\alpha\rangle$  и  $|\beta\beta\beta\rangle$ ), остаются неизменными в ходе переключения поля, в то время как между состояниями с  $I_z = \pm\frac{1}{2}$  происходит перераспределение населеностей состоя-  
ний и когерентностей между ними.

При адиабатическом (медленном) режиме переключения поля населенности состояний “успевают” следовать за изменяющимися со временем состояниями. Следовательно, для нахождения населенностей в поле регистрации спектра необходимо коррелировать состояния  $|i_{hf}\rangle$  в поле  $B_0$  с состояниями  $|i\rangle$  в поле  $B_{pol}$ . Населенности  $P_i$  состояний  $|i_{hf}\rangle$  совпадают с  $p_i$  (5.2.22), определенными в поле создания ГП. Корреляция состояний означает, что для состояний с одинаковым значением  $I_z$  населенность высшего по энергии состояния в поле  $B_{pol}$  совпадает с населенностью верхнего уровня энергии в поле  $B_0$ , населенность второго по энергии состояния в поле  $B_{pol}$  – с населенностью второго уровня энергии в поле  $B_0$  и тд. Минимальное время  $\tau_{fv}$  адиабатического переключения поля можно грубо оценить как  $\tau_{fv} > J_{ij}$  [30]. Однако, в ряде случаев требуется более сильное ограничение на скорость изменения поля, в особенности, если поле со временем меняется нелинейным образом или при наличии антипересечений ядерный спиновых подуровней в полях между  $B_{pol}$  и  $B_0$ . В последнем случае необходимо выполнение условия адиабатичности в том числе и в окрестности точки антипересечения уровней. При адиабатическом режиме переключения поля учет когерентностей несущественен, поскольку при изменении поля они осциллируют с частотой  $\nu_{ij}(t)$ , которая зависит от времени:

$$\rho_{ij}(\tau_p + \tau_e + t) = \rho_{ij}(\tau_p + \tau_e) \int_0^t \exp(2\pi i \nu_{ij}(\tau)) d\tau. \quad (5.2.26)$$

Смешивания населенностей состояний и когерентностей при этом не возникает. Поэтому когерентности, образующиеся в поле  $B_{pol}$ , не влияют на населенности в поле регистрации спектров ГП в поле  $B_0$ .

Внезапное переключение поля подразумевает, что имеет место резкий скачок поля, следовательно, спиновая эволюция не успевает произойти за время  $\tau_{fv}$ . Таким образом, для получения населенностей состояний в поле регистрации ГП следует спроектировать матрицу плотности в поле  $B_{pol}$  на состояния сильного поля  $B_0$ . Тогда элементы матрицы плотности в собственном базисе при  $t = \tau_p + \tau_e + \tau_{fv}$  имеют вид:

$$\rho_{ij}(t = \tau_p + \tau_e + \tau_{fv}) = \sum_{k,l} \langle i_{hf}|k\rangle \langle l|j_{hf}\rangle \rho_{ij}(t = \tau_p + \tau_e). \quad (5.2.27)$$

Населенности состояний в поле  $B_0$  являются диагональными элементами  $\hat{\rho}(t = \tau_p + \tau_e + \tau_{fv})$ . Для известной матрицы плотности  $\hat{\rho}(t = \tau_p + \tau_e + \tau_{fv})$  можно рассчитать

интегральную поляризацию  $\langle I_{iz} \rangle$  каждого спина как среднее значение соответствующего оператора  $\hat{I}_{iz}$ :

$$\langle I_{iz} \rangle = \text{Tr} \left\{ \hat{I}_{iz} \hat{\rho}(t = \tau_p + \tau_e + \tau_{fv}) \right\}. \quad (5.2.28)$$

Например, в случае трех слабо связанных спинов в поле регистрации ГП (спиновая система типа АМХ) интегральные намагниченности спинов записываются как:

$$\begin{aligned} \langle I_{1z} \rangle &= \frac{P_{\alpha\alpha\alpha} + P_{\alpha\alpha\beta} + P_{\alpha\beta\alpha} + P_{\alpha\beta\beta} - P_{\beta\alpha\alpha} - P_{\beta\alpha\beta} - P_{\beta\beta\alpha} - P_{\beta\beta\beta}}{2}, \\ \langle I_{2z} \rangle &= \frac{P_{\alpha\alpha\alpha} + P_{\alpha\alpha\beta} - P_{\alpha\beta\alpha} - P_{\alpha\beta\beta} + P_{\beta\alpha\alpha} + P_{\beta\alpha\beta} - P_{\beta\beta\alpha} - P_{\beta\beta\beta}}{2}, \\ \langle I_{3z} \rangle &= \frac{P_{\alpha\alpha\alpha} - P_{\alpha\alpha\beta} + P_{\alpha\beta\alpha} - P_{\alpha\beta\beta} + P_{\beta\alpha\alpha} - P_{\beta\alpha\beta} + P_{\beta\beta\alpha} - P_{\beta\beta\beta}}{2}. \end{aligned} \quad (5.2.29)$$

В более общей ситуации аналитическое рассмотрение задачи невозможно и требуется численное решение уравнения Лиувилля для матрицы плотности  $\hat{\rho}$  с зависящим от времени гамильтонианом.

### 5.2.3 Результаты для двух- и трехспиновой систем

Рассмотрим эффекты переноса поляризации в наиболее простых двух- и трехспиновой системах. Поскольку для системы двух связанных спинов возможно аналитическое решение задачи, оно позволит получить критерий переноса ГП и установить характерное время переноса. Рассмотрение трехспиновой системы представляет интерес по следующим причинам. Во-первых, в трехспиновой системе имеет место антипересечение ядерных спиновых подуровней в поле, отличном от нуля. Следовательно, в этом поле можно ожидать специфических особенностей переноса ГП. Во-вторых, моделирование переноса поляризации в трехспиновой системе позволяет установить, возможен ли перенос ГП между ядрами в ситуации, когда прямое спин-спиновое взаимодействие между ними отсутствует, но спины связаны цепочкой взаимодействующих спинов, каждый из которых сильно связан со своими соседями. Это важно для объяснения эффектов переноса поляризации на далекие ядра, которые можно наблюдать в случае ХПЯ [284] и ПИП [63, 285]. В-третьих, для трехспиновой системы можно рассмотреть эффекты переноса ПИП с двух спинов, изначально принадлежавших молекуле параводорода, на третий спин.

Система двух связанных спинов. Примем во внимание начиление когерентностей [64, 65, 66]. Для двухспиновой системы, приготовленной в состоянии, заданном мат-

рицей плотности (5.2.4), возникает когерентность между собственными состояниями  $|2\rangle$  и  $|3\rangle$  в базисе (5.2.5):

$$\rho_{23}^0 = \frac{1}{2} \sin 2\theta (n_{\alpha\beta} - n_{\beta\alpha}). \quad (5.2.30)$$

Когерентность  $\rho_{23}^0$  осциллирует с частотой

$$\nu_{23} = \frac{\mathcal{E}_3 - \mathcal{E}_2}{\hbar} = \sqrt{J_{12}^2 + \delta\nu^2} \quad (5.2.31)$$

и ее эволюция в ходе приготовления и свободной эволюции ГП описывается формулами (5.2.23), (5.2.24) и (5.2.25). Как отмечалось выше, наличие когерентности несущественно при адиабатическом переключении поля. Поэтому рассмотрим случай внезапного переключения поля, когда элементы матрицы плотности в поле регистрации ГП даются выражением (5.2.27), в результате получаем следующие населенности собственных (зеемановых) состояний в сильном поле  $B_0$ :

$$\begin{aligned} P_2 = P_{\alpha\beta} &= \cos^2 \theta p_2 + \sin^2 \theta p_3 + \sin 2\theta \operatorname{Re}\{\rho_{23}(t = \tau_p + \tau_e)\}, \\ P_3 = P_{\beta\alpha} &= \sin^2 \theta p_2 + \cos^2 \theta p_3 - \sin 2\theta \operatorname{Re}\{\rho_{23}(t = \tau_p + \tau_e)\}. \end{aligned} \quad (5.2.32)$$

Если пренебречь эволюцией когерентности в ходе приготовления и свободной эволюции ГП (т.е. взять короткие по сравнению с  $1/J_{12}$  времена  $\tau_p$  и  $\tau_e$ ), получаем  $\rho_{23}(t = \tau_p + \tau_e) = \rho_{23}^0$ , откуда следует

$$P_{\alpha\beta} = n_{\alpha\beta} = n_1, \quad P_{\beta\alpha} = n_{\beta\alpha} = n_2 \quad (5.2.33)$$

и, следовательно,

$$\langle I_{1z} \rangle = n_1 - n_2, \quad \langle I_{2z} \rangle = 0. \quad (5.2.34)$$

Таким образом, перенос ГП на второй спин отсутствует. Он возникает только в случае, если у когерентностей есть достаточноное время на эволюцию в поле  $B_{pol}$  (т.е. при достаточно больших временах приготовления и свободной эволюции ГП).

Таким образом, можно сформулировать критерий переноса ГП, который эффективен в следующих случаях: (1) адиабатическое переключение поля; (2) внезапное переключение поля при условии, что эволюция когерентностей успевает происходить в ходе периодов  $\tau_p$  приготовления и  $\tau_e$  свободной эволюции ГП; (3) промежуточный случай, когда переключение поля не является строго адиабатическим и спины успевают эволюционировать в поле  $B = B_{pol}$ . Разумеется, во всех случаях для переноса

ГП необходимым является условие сильной связи спинов. Разные ситуации могут иметь место при варьировании временной схемы эксперимента. Действительно, для выполнения условия (1) необходимо, чтобы  $J_{12}\tau_{fv} \gtrsim 1$  (грубая оценка времени адиабатического переключения поля [30]), для условий (2) и (3) требуется  $J_{12}\tau_p \gtrsim 1$  и/или  $J_{12}\tau_e \gtrsim 1$ . Таким образом, кроме условия сильной связи спинов требуется, чтобы времена  $\tau_p$ ,  $\tau_e$  и/или  $\tau_{fv}$  не были гораздо меньше обратного значения  $J_{12}$ . Следовательно, временная схема проведения эксперимента естественным образом вносит дополнительные ограничения на эффективность переноса ГП между связанными спинами, уточненный критерий которого можно сформулировать как

$$J_{12} \gtrsim \delta\nu(B = B_{pol}), \quad J_{12}(\tau_p + \tau_e + \tau_{fv}) \gtrsim 1. \quad (5.2.35)$$

Время переноса ГП можно оценить как  $J_{12}^{-1}$ . Таким образом, перераспределение поляризации в молекуле не происходит “мгновенно”, а требует конечного времени. Отметим, что времена  $J_{12}^{-1}$ , как правило, намного короче времен продольной релаксации  $T_1$ , которые, в свою очередь, обычно намного короче времен кросс-релаксации  $T_{CR}$ . Таким образом, в слабых полях динамический когерентный (см. ниже) механизм переноса ГП за счет сильной связи спинов гораздо эффективнее стохастического кросс-релаксационного.

На Рис.5.3 показано, как происходит непрямая поляризация второго спина при изменении времени приготовления и свободной эволюции ГП (рассмотрен случай внезапного переключения поля, когда когерентности существенны). Сначала рассмотрим случай очень короткого времени  $\tau_p$  ( $\nu_{23}\tau_p \ll 1$ ) и вычислим отношение индивидуальных намагниченностей  $\langle I_{1z} \rangle$  и  $\langle I_{2z} \rangle$  к полной  $\langle I_z \rangle$ . Из уравнений (5.2.8), (5.2.25) и (5.2.32) можно получить следующие зависимости от времени  $\tau_e$ :

$$\frac{\langle I_{1z} \rangle}{\langle I_z \rangle} = 1 - \sin^2 2\theta \frac{1 - \cos(2\pi\nu_{23}\tau_e)}{2}, \quad \frac{\langle I_{2z} \rangle}{\langle I_z \rangle} = \sin^2 2\theta \frac{1 - \cos(2\pi\nu_{23}\tau_e)}{2}. \quad (5.2.36)$$

Видно, что имеют место осцилляции поляризаций между предельными значениями:  $1 - \sin^2 2\theta$  и  $1$  для  $\langle I_{1z} \rangle$  и  $0$  и  $\sin^2 2\theta$  для  $\langle I_{2z} \rangle$  (Рис.5.3а). По истечении четверти периода ( $2\pi J_{12}\tau_e = \pi/2$ ) ГП уже успевает эффективно перераспределиться между спинами. Здесь не производится учет релаксации (дефазировки) когерентностей, которая должна приводить к подавлению биений со временем. В качестве второго примера рассмотрим случай  $\tau_e=0$  и будем варьировать время приготовления ГП

$\tau_p$  от очень короткого ( $\nu_{23}\tau_p \ll 1$ ) до очень длинного ( $\nu_{23}\tau_p \gg 1$ ). В этом случае непосредственно перед переключением поля когерентность равна

$$\rho_{23} = \sin 2\theta \frac{\sin(2\pi\nu_{23}\tau_e)}{2\pi\nu_{23}\tau_e} \frac{n_1 - n_2}{2}, \quad (5.2.37)$$

и из формул (5.2.8), (5.2.24) и (5.2.32) можно получить зависимость поляризации от времени  $\tau_p$ :

$$\frac{\langle I_{1z} \rangle}{\langle I_z \rangle} = 1 - \frac{\sin^2 2\theta}{2} \left( 1 - \frac{\sin(2\pi\nu_{23}\tau_e)}{2\pi\nu_{23}\tau_e} \right), \quad \frac{\langle I_{2z} \rangle}{\langle I_z \rangle} = \frac{\sin^2 2\theta}{2} \left( 1 - \frac{\sin(2\pi\nu_{23}\tau_e)}{2\pi\nu_{23}\tau_e} \right). \quad (5.2.38)$$

В данном случае ГП также переносится за конечное время, которое можно оценить как  $J_{12}^{-1}$  (Рис.5.3б).

Система трех связанных спинов. Во всех приведенных здесь примерах рассматривается спиновая система трех протонов, в которой только первый спин поляризован вдоль оси  $Z$ , так что приготовляемая ГП описывается матрицей плотности (5.2.16). На рисунках интегральная поляризация индивидуальных ядер нормирована на полную поляризацию системы  $\langle I_z \rangle$  (равную поляризации первого спина в отсутствии переноса ГП), спины считались слабо связанными в поле  $B_0$ .

Перенос ГП при адиабатическом/внезапном переключении поля. Рассмотрим полевые зависимости ГП в предположении, что все когерентности равны нулю непосредственно перед переключением поля  $B_{pol} \rightarrow B_0$ . Это предположение несущественно для случая адиабатического изменения поля, а для внезапного переключения поля возможно при длинном времени приготовления поляризации. В рассматриваемой ситуации для матрицы плотности в собственном базисе гамильтониана можно записать:

$$\hat{\rho}(t = \tau_p + \tau_e) = \rho_{ii}|i\rangle\langle i| = p_i|i\rangle\langle i|, \quad (5.2.39)$$

тогда при внезапном переключении поля населенности состояний в поле  $B_0$  равны

$$P_i = \rho_{ii}(t = \tau_p + \tau_e + \tau_{fv}) = \sum_j \langle i_{hf}|j\rangle\langle j|i_{hf}\rangle p_j. \quad (5.2.40)$$

Средние значения операторов  $\hat{I}_{iz}$  можно рассчитать обычным способом по формуле (5.2.28).

Расчетные полевые зависимости ГП, полученные для обоих режимов переключения поля, показаны на Рис.5.4. Видно, что в слабых полях  $B_{pol}$  (где выполняется

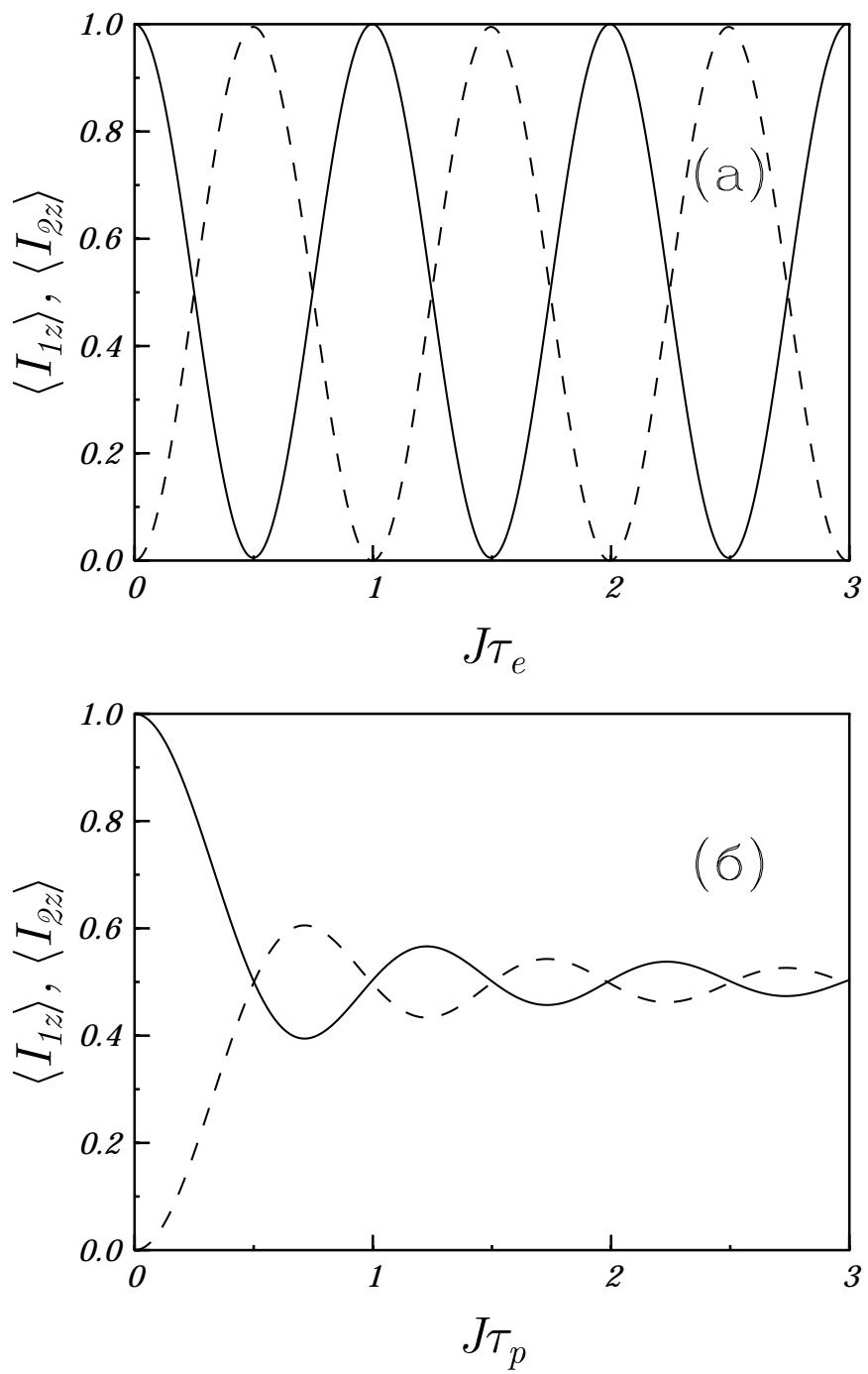


Рис. 5.3: Зависимость эффективности переноса ГП от времен  $\tau_e$  (а) и  $\tau_p$  (б) в системе двух протонов. Напрямую поляризован только первый спин (его ГП – сплошная линия), а второй - за счет переноса поляризации (его ГП – пунктирная линия). Параметры расчета:  $J_{12}=3$  Hz,  $\Delta\sigma_{12}=0.5$  ppm,  $B_{pol}=10$  mT. ГП спинов нормированы на полную поляризацию  $\langle I_z \rangle$ .

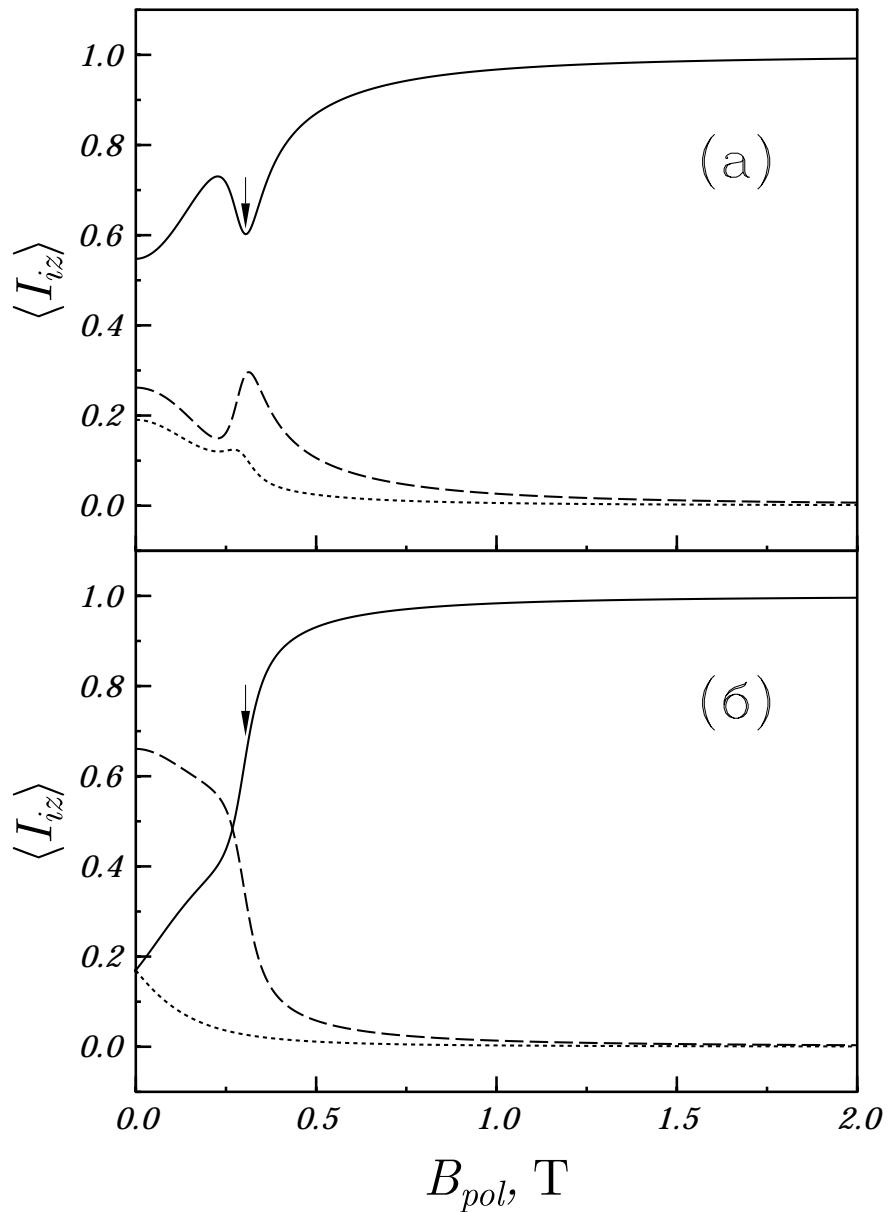


Рис. 5.4: Зависимость ГП от поля  $B_{pol}$  при внезапном (а) и адиабатическом (б) переключении  $B_{pol} \rightarrow B_0$ . ГП 1-го спина – сплошная линия, 2-го – пунктирная, 3-го – точечная линия. Все когерентности в поле  $B_{pol}$  равны нулю. Параметры расчета:  $\sigma_1=3.0$  ppm;  $\sigma_2=3.5$  ppm;  $\sigma_3=4.5$  ppm;  $J_{12}=5$  Hz,  $J_{13}=7$  Hz,  $J_{23}=15$  Hz. Стрелка указывает на антипересечение уровней в поле 0.295 Т.

условие сильной связи спинов) второй и третий спины приобретают существенную непрямую поляризацию. В сильном поле, где спины слабо связаны, поляризован только первый спин. Интересно, что в полевой зависимости появляется особенность в поле 0.295 Т, где имеет место антипересечение двух состояний с  $Z$ -проекцией полного спина  $I_z = -\frac{1}{2}$ . В этом поле при адиабатическом переключении поля появляется особенность в виде “ступеньки”, а при внезапном переключении – в виде пика или провала в полевой зависимости. Данный результат может быть важен с точки зрения интерпретации особенностей в экспериментальных полевых зависимостей ХПЯ, наблюдающихся в полях 40-400 мТ, которые невозможно объяснить при помощи известных механизмов синглет-триплетной конверсии в РП (см. раздел 5.2.4).

Особенности, вызванные антипересечением спиновых подуровней возникают из-за того, что в поле антипересечения некоторые из коэффициентов смешивания состояний  $\langle i|j_{Zeem}\rangle$  и  $\langle i|j_{hf}\rangle$  претерпевают резкое ступенчатое изменение (рост либо уменьшение). В адиабатическом случае детектируемая ГП будет являться функцией только  $\langle i|j_{Zeem}\rangle$ , таким образом, в полевой зависимости ГП будет наблюдаться ступенчатая особенность, при внезапном переключении поля результат зависит от обоих коэффициентов  $\langle i|j_{Zeem}\rangle$  и  $\langle i|j_{hf}\rangle$ , поэтому возникает более сложная полевая зависимость ГП с пиками либо провалами.

Совпадение интегральных поляризаций первого и третьего спинов для очень слабого  $B_{pol}$  при адиабатическом переключении поля не случайно, что подтверждается аналитическим расчетом. В слабых полях, когда разницей зеемановых энергий спинов можно пренебречь по сравнению со спин-спиновыми взаимодействиями, можно аналитически диагонализовать гамильтониан системы и получить выражения для ГП ядер, которые здесь мы приводить не будем.

Очевидно, что для переноса ГП и формирования особенностей в области антипересечения ядерных спиновых подуровней требуется конечное время, определяемое характерным временем эволюции когерентностей. Рассмотрим подробнее кинетику переноса поляризации для трехспиновой системы.

Кинетика переноса ГП. Как отмечалось ранее, только лишь выполнения условия сильной связи недостаточно для переноса ГП, для поляризации второго и третьего спинов также требуется, чтобы полное время проведения эксперимента  $\tau_p + \tau_e + \tau_{fv}$  было больше или порядка обратных величин спин-спиновых взаимодействий, таким

образом эффективность перераспределения ГП в молекуле должна кардинальным образом зависеть от временной схемы эксперимента.

Ранее мы пренебрегали всеми когерентностями непосредственно перед переключением поля, считая, что они исчезали, например, вследствие большого времени приготовления  $\tau_p$ . Такое предположение всегда допустимо при адиабатическом режиме переключения поля (когда когерентности несущественны), но не при внезапном переключении поля. Таким образом, в адиабатическом случае можно считать, что временем переноса ГП является время  $\tau_{fv}$ , а для внезапного переключения требуется рассмотрение эволюции когерентностей в поле приготовления ГП.

При внезапном переключении поля требуется учет эволюции когерентностей в поле  $B_{pol}$ . В этом случае для населенностей  $P_i$  состояний в поле регистрации ГП можно записать:

$$\begin{aligned} P_i &= \sum_{j,k} \langle i_{hf}|j\rangle \langle k|i_{hf}\rangle \rho_{jk}(t = \tau_p + \tau_e) \\ &= \sum_j |\langle i_{hf}|j\rangle|^2 \rho_{jj}(t = \tau_p + \tau_e) + 2\text{Re} \left\{ \sum_{j < k} \langle i_{hf}|j\rangle \langle k|i_{hf}\rangle \rho_{jk}(t = \tau_p + \tau_e) \right\}. \end{aligned} \quad (5.2.41)$$

Для трехспиновой системы эволюция описывается достаточно небольшим числом частот. Чтобы дополнительно упростить задачу, будем считать, что поле  $B_{pol}$  настолько слабое, что в нем можно пренебречь разницей зеемановых энергий спинов по сравнению со спин-спиновыми взаимодействиями. Это в точности совпадает с условиями экспериментов TOCSY (от английского TOTal Correlation SpectroscopY), в которых, как известно [135, 286, 287, 288, 289], спиновая поляризация когерентным образом эффективно распределяется по системе связанных спинов. В выбранных нами условиях гамильтониан системы может быть диагонализован аналитически и могут быть найдены его собственные значения (см., например, работу [290]). В этом случае есть только три возможных частоты квантовых биений (которые одинаковы для обоих подансамблей с  $I_z = \pm \frac{1}{2}$ ), равные

$$\nu_{12} = \frac{|\Sigma + \Lambda|}{2}, \quad \nu_{13} = \frac{|\Sigma - \Lambda|}{2}, \quad \nu_{23} = \Lambda, \quad (5.2.42)$$

где

$$\Sigma = J_{12} + J_{13} + J_{23}, \quad \Lambda = \sqrt{\Sigma^2 - 3\Gamma^2}, \quad \Gamma^2 = J_{12}J_{13} + J_{12}J_{23} + J_{13}J_{23}. \quad (5.2.43)$$

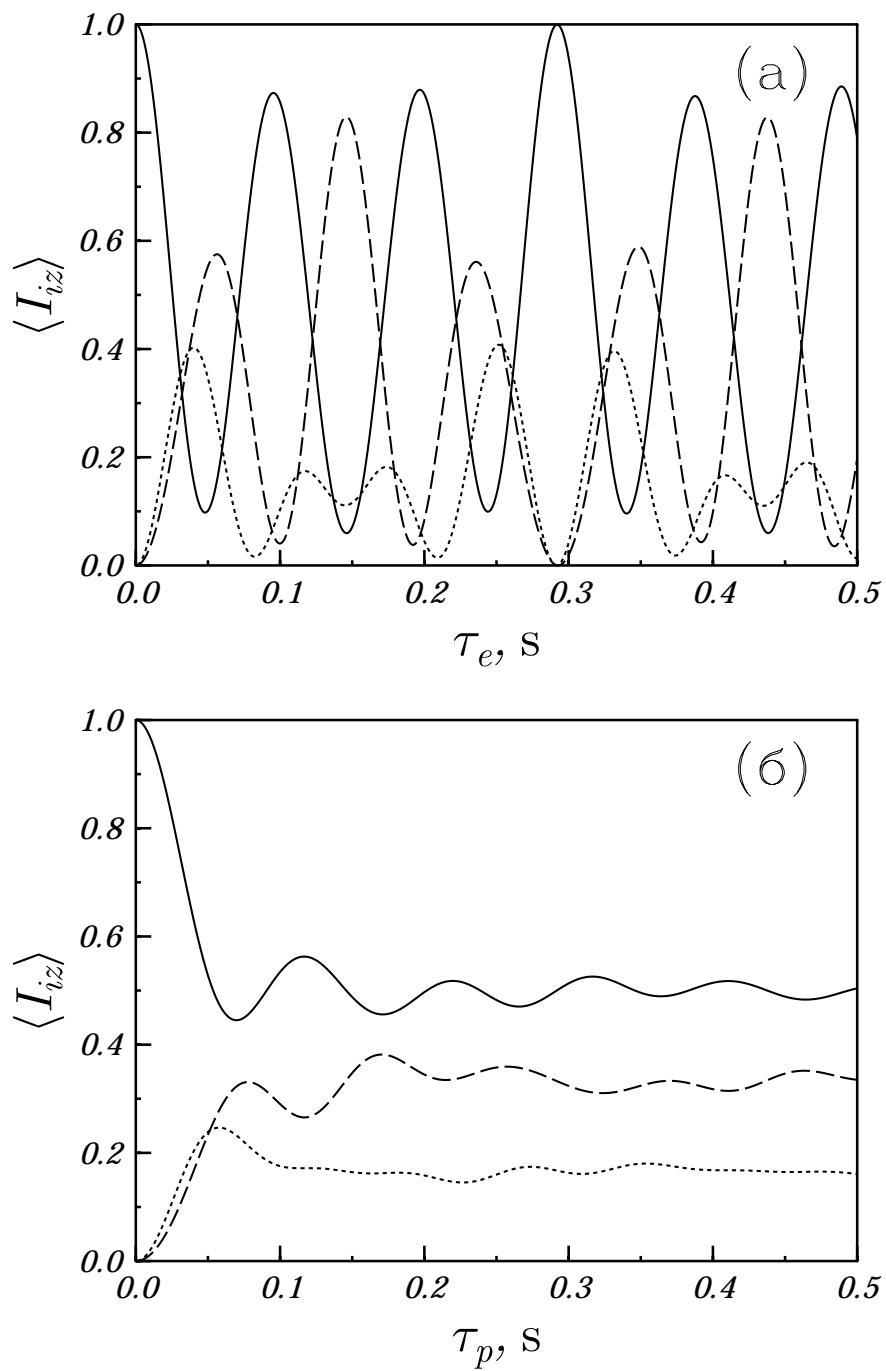


Рис. 5.5: Зависимость ГП от времени  $\tau_e$  (а) и  $\tau_p$  (б). Напрямую поляризован только 1-й спин (сплошная линия), а 2-й (пунктирная линия) и 3-й (точечная линия) – за счет переноса ГП; переключение поля  $B_{pol} \rightarrow B_0$  – внезапное. Для (а)  $\tau_p$  считается очень малым, для (б)  $\tau_e = 0$ . Параметры расчета:  $J_{12}=6$  Hz,  $J_{13}=8$  Hz,  $J_{23}=10$  Hz, в поле  $B_{pol}$  считалось, что  $|J_{ij}| \gg |\delta\nu_{ij}|$ .

Если оба времени (приготовления и свободной эволюции) являются очень короткими, перенос ГП отсутствует. Перераспределение поляризации возможно, только если хотя бы одно из времен  $\tau_p$  или  $\tau_e$  является достаточно длинным для развития спиновой динамики в поле приготовления поляризации (Рис.5.5). При анализе кинетики везде считается, что переключение поля является внезапным. Рассмотрим случаи очень короткого  $\tau_p=0$  и изменяющегося  $\tau_e$  (Рис.5.5а) и переменного  $\tau_p$  и  $\tau_e=0$  (Рис.5.5б).

В первой ситуации мы считали, что время  $\tau_p$  было очень коротким для развития спиновой эволюции в процессе приготовления ГП:  $\nu_{ij}\tau_p \ll 1$  для любых  $i$  и  $j$  (“мгновенное” приготовление поляризации), и исследовали зависимость ГП от времени свободной эволюции (Рис.5.5а). Изначально поляризован только первый спин, а два других приобретают ГП только со временем. Поскольку кинетика эволюции поляризации состоит из набора осциллирующих функций, процесс переноса ГП является когерентным, в отличие от стохастической кросс-релаксации. Видно, что ГП переносится, только если время  $\tau_e$  достаточно для эволюции когерентностей. Таким образом, время переноса определяется частотами  $\nu_{ij}$  и перенос эффективен только на временах, больших обратных значений спин-спиновых констант  $J_{ij}$ .

Во втором примере на (Рис.5.5б) время свободной эволюции считалось равным нулю и варьировалось время  $\tau_p$ . Частота повторения импульсов считалась очень высокой, так что для расчета эволюции когерентностей мы использовали формулу (5.2.24). При коротком времени приготовления перенос ГП также отсутствует, и второй и третий спины поляризуются только в случае  $\nu_{ij}\tau_p \sim 1$ . В кинетике переноса ГП также имеются квантовые биения, которые, однако, подавлены на больших временах (в соответствии с (5.2.23) и (5.2.24)).

Данные примеры демонстрируют, что временная схема эксперимента играет решающую роль при переносе ГП: его эффективность существенно зависит от времен приготовления и свободной эволюции поляризации, а также от времени переключения поля. Когда все три времени малы, регистрируемая в высоком поле ГП отражает поляризацию, которую спины приобретают напрямую в процессе приготовления. В противоположном случае длинных времен  $\tau_p$ ,  $\tau_e$  или  $\tau_{fv}$  поляризация существенно перераспределяется между спинами. Таким образом, для анализа ХПЯ в слабых полях весьма желательно, чтобы полное время проведения ХПЯ-эксперимента было

достаточно коротким, так что регистрируемая ХПЯ ядер отражала бы их СТВ. В противном случае анализ полевых зависимостей существенно осложняется.

Полевые зависимости ГП. Как было показано выше, антипересечения уровней приводят к характерным особенностям в полевых зависимостях эффективности переноса ГП. Рассмотрим, как данные особенности проявляются со временем. Для этого будем варьировать времена  $\tau_p$  и  $\tau_e$ , кроме того, здесь будет рассматриваться случай внезапного переключения поля, для которого (в отличие от адиабатического случая) ожидается зависимость от времен  $\tau_p$  и  $\tau_e$ .

На Рис.5.6 сравниваются полевые зависимости, для которых  $\tau_e=0$ ,  $\tau_p$  варьируется. Видно, что характерные особенности, соответствующие антипересечениям уровней, практически исчезают при коротких временах приготовления ГП. В этом случае перенос ГП в слабых полях также становится неэффективным (можно сравнить Рис.5.6г и Рис.5.6а-в). Для выбранных параметров спиновой системы при  $\tau_p$  короче 0.02 s (когда у формирующихся когерентностей нет достаточного времени для эволюции) при любом значении  $B_{pol}$  на другие два спина переносится меньше 10 % начальной ГП первого спина (здесь не показано). Также видно, что с ростом времени приготовления ГП провал в полевой зависимости первого спина не становится глубже монотонным образом. Например, при  $\tau_p = 0.5$  s он острее и более явно выражен, чем при  $\tau_p = 0.1$  s,  $\tau_p = 1$  s и бесконечно длинном времени  $\tau_p$  (что соответствует случаю, показанному на Рис.5.4а). Это связано с эволюцией когерентностей в ходе периода приготовления. При выбранных параметрах расчета расщепление двух антипересекающихся уровней при  $B_{pol}=0.295$  T составляет примерно 1.43 Hz, таким образом, когерентность между ними не может полностью усредняться при временах приготовления ГП, меньших 1 s. Время, требуемое для формирования особенности в поле антипересечения уровней (обратное значение расщепления между ними) существенно длиннее времени, необходимого для переноса ГП в слабом поле (фактически, обратного значения спин-спиновых констант). Действительно, при  $\tau_p = 0.1$  s перенос ГП уже весьма эффективен (примерно 50-55 % начальной поляризации первого спина перераспределяется на другие два спина, Рис.5.6а-в), но особенность на 0.295 T еще не явно выражена (Рис.5.6в).

На “крыльях” пиков появляется дополнительная структура, которая также имеет когерентную природу. С ростом времени  $\tau_e$ , по мере того, как эволюционируют коге-

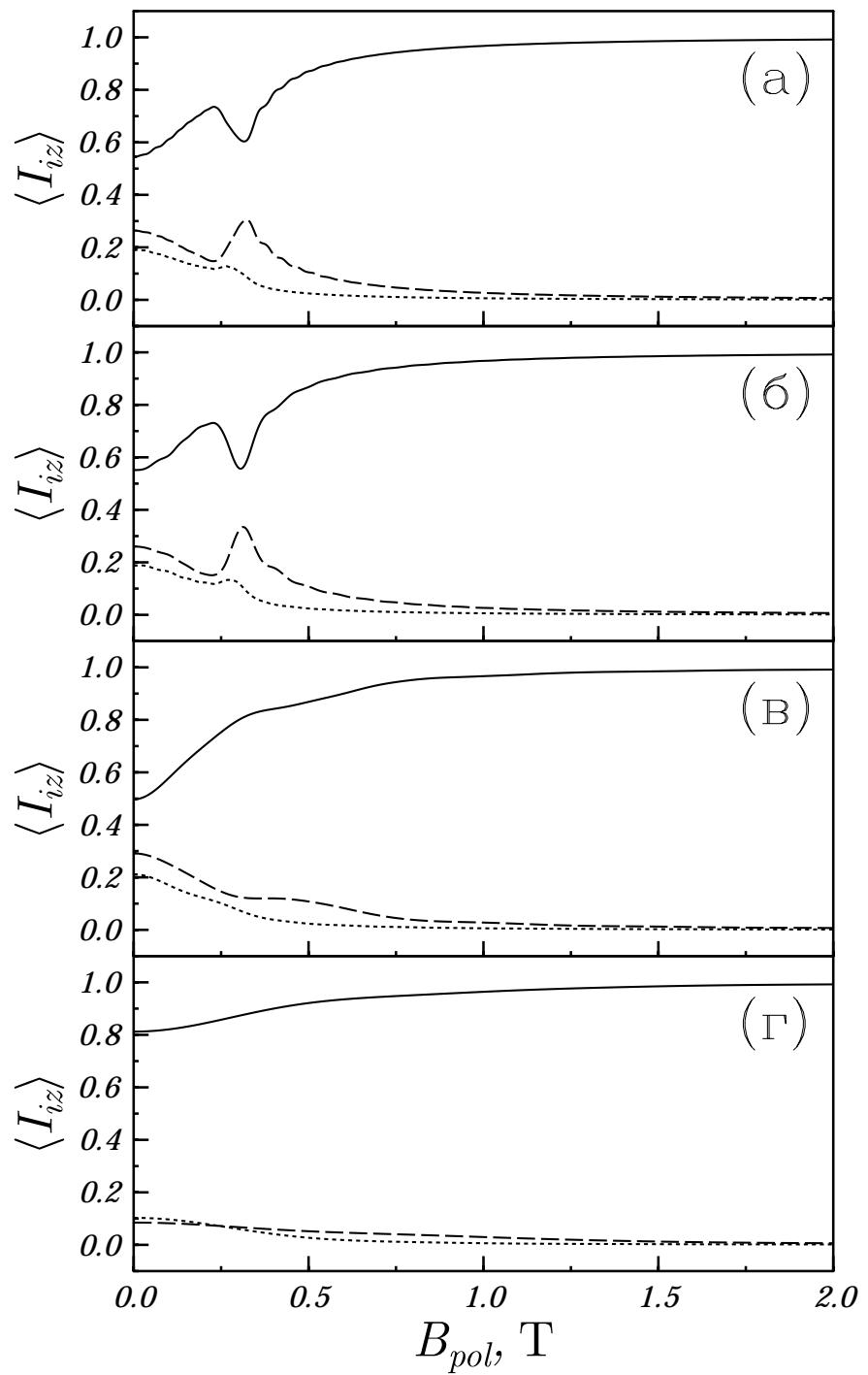


Рис. 5.6: Зависимость ГП от поля  $B_{pol}$  при разных временах  $\tau_p$ . Напрямую поляризован только 1-й спин (сплошная линия), а 2-й (пунктирная линия) и 3-й (точечная линия) – за счет переноса ГП; переключение поля  $B_{pol} \rightarrow B_0$  – внезапное. Времена приготовления  $\tau_p$  равны 1 с (а); 0.5 с (б); 0.1 с (в); 0.03 с (г), время эволюции  $\tau_e = 0$ . Параметры спиновой системы те же, что и для Рис.5.4.

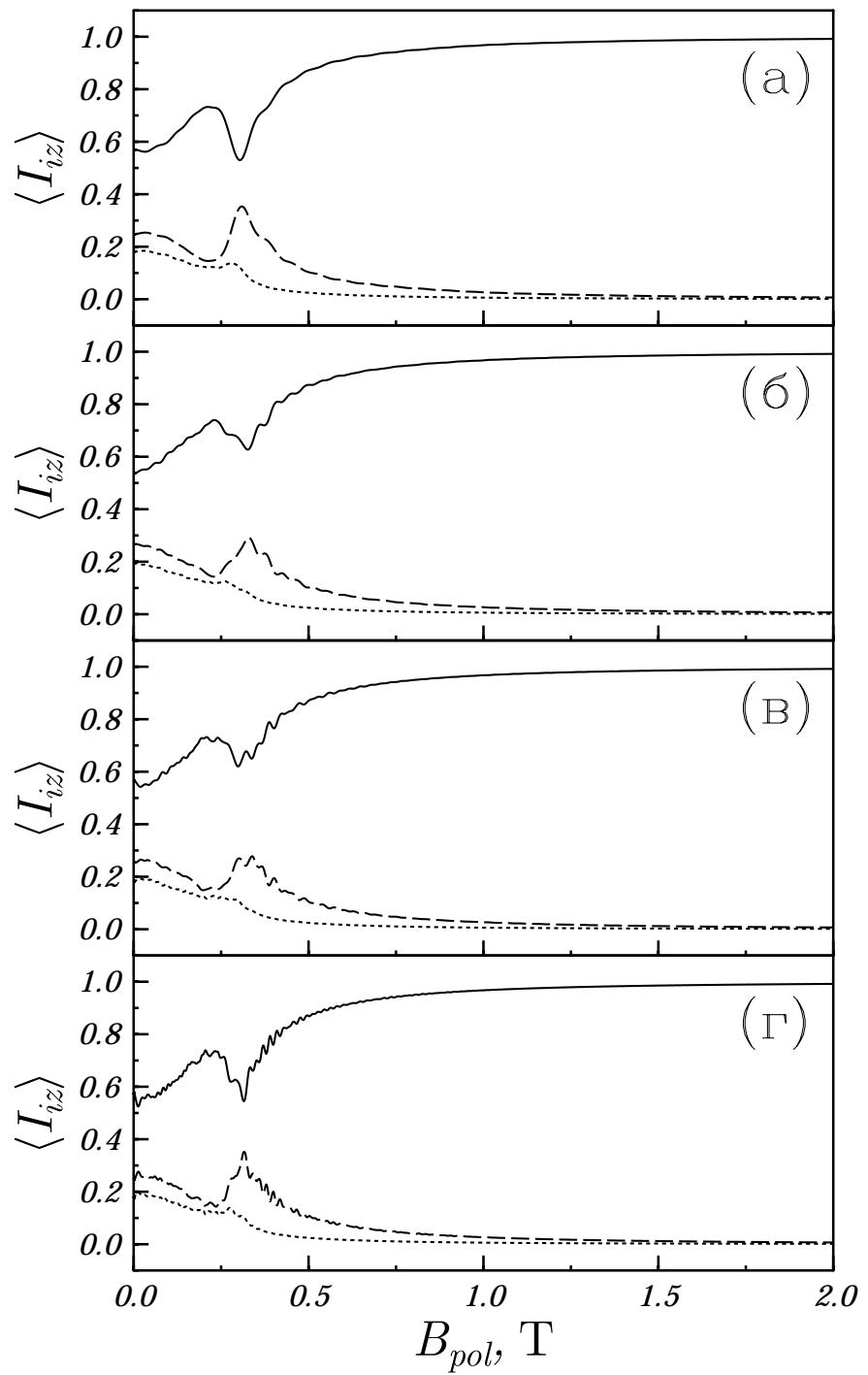


Рис. 5.7: Зависимость ГП от поля  $B_{pol}$  при разных временах  $\tau_e$ . Напрямую поляризован только 1-й спин (сплошная линия), а 2-й (пунктирная линия) и 3-й (точечная линия) – за счет переноса ГП; переключение поля  $B_{pol} \rightarrow B_0$  – внезапное. Времена эволюции  $\tau_e$  равны 0.1 с (а); 0.5 с (б); 1 с (в); 2 с (г), время приготовления  $\tau_p = 0.5$  с. Параметры спиновой системы те же, что и для 5.4.

рентности (Рис.5.7), эта структура становится более ярковыраженной, по сравнению с результатами, приведенными на Рис.5.6, поскольку в последнем случае когерентности частично подавляются с ростом времени  $\tau_p$ . Пики и провалы в полевой зависимости ГП приобретают “тонкую структуру”. Она объясняется тем, что частоты  $\nu_{ij}$  изменяются при изменении поля приготовления поляризации  $B_{pol}$ , в результате в разных полях когерентности приобретают разные амплитуды непосредственно перед переключением поля, что приводит к появлению дополнительной структуры в зависимостях ГП от  $B_{pol}$ .

Непрямой перенос ГП в трехспиновой системе. Рассмотрим непрямой перенос поляризации. Если два спина не имеют прямого спин-спинового взаимодействия, но связаны посредством цепочки спинов, каждый из которых сильно связан со своими соседями, вся спиновая система является сильно связанный. Тогда ее собственные состояния являются не индивидуальными, а коллективными спиновыми состояниями. В случае, когда разницы зеемановых взаимодействий всех спинов с внешним магнитным полем являются пренебрежимо малыми, ситуация соответствует условиям TOCSY, для которых известно, что неравновесная спиновая поляризация может мигрировать по всей спиновой системе и перераспределяться даже между спинами, не связанными прямым взаимодействием [286, 287, 288, 289]. Здесь мы проверим для трехспиновой системы, возможен ли перенос ГП в отсутствии прямого взаимодействия между спинами, положив одну из констант взаимодействия (для определенности,  $J_{13}$ ) равной нулю, оставив две других ненулевыми. Тогда второй спин сильно связан с первым и третьим, таким образом, сильно связана вся спиновая система. На Рис.5.8 показано, что в этом случае действительно имеет место эффективный перенос ГП с первого спина не только на второй, но и на третий спин. В данном случае в полевых зависимостях также имеется особенность в поле антипересечения уровней, которая проявляется как ступенька или пик/провал в зависимости от режима (адиабатического и внезапного соответственно) переключения поля. Таким образом, в слабых полях действительно возможен перенос ГП даже при отсутствии прямого взаимодействия спинов.

Для осуществления такого переноса ГП требуется конечное время, что проиллюстрировано Рис.5.9. Когда оба времени  $\tau_p$  и  $\tau_e$  короткие, поляризован только первых спин, а для двух других требуется время на приобретение ГП. При изменении вре-

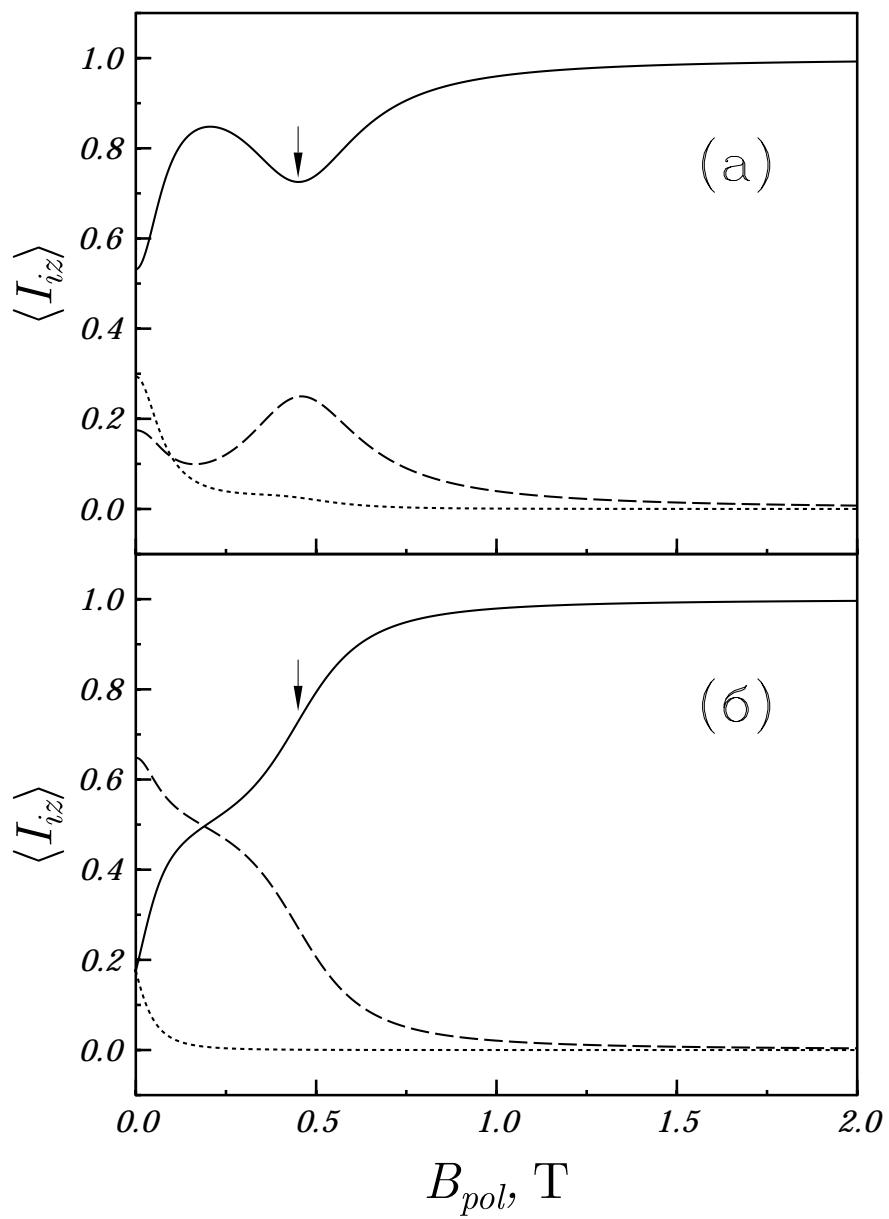


Рис. 5.8: Зависимость ГП от поля  $B_{pol}$  при внезапном (а) и адиабатическом (б) переключении  $B_{pol} \rightarrow B_0$  в отсутствие взаимодействия  $J_{13} = 0$ . ГП 1-го спина – сплошная линия, 2-го – пунктирная, 3-го – точечная линия. В поле  $B_{pol}$  считалось, что  $\rho_{ij} = 0$  ( $i \neq j$ ). Параметры расчета:  $\sigma_1 = 3.0$  ppm;  $\sigma_2 = 3.5$  ppm;  $\sigma_3 = 4.5$  ppm;  $J_{12} = 5$  Hz,  $J_{23} = 15$  Hz,  $J_{13} = 0$ . Стрелка указывает на антипесечение уровней в поле 0.454 Т.

мени  $\tau_e$  в интенсивностях ГП появляются характерные квантовые биения (как и в случае TOCSY), которые демонстрируют когерентную природу процесса (Рис.5.9а). ГП как функция времени приготовления  $\tau_p$  также имеет биения, но их амплитуда падает с ростом  $\tau_p$  (Рис.5.9б). Это подтверждает, что для переноса ГП требуется время, чтобы спин-спиновые взаимодействия успели оказать влияние на наблюдаемые величины системы.

Перенос ПИП. Развитая здесь теория также применима для описания эффектов ПИП, которые мы рассмотрим для трехспиновой системы. В случае двухспиновой системы эффекты ПИП хорошо изучены, известна форма спектра ПИП в условиях экспериментов ALTADENA [247] и PASADENA [248], где приготовление ГП осуществляется в слабом и сильном полях, соответственно. Также известно, что ПИП может эффективно переноситься с протонов, изначально принадлежавших молекуле параводорода  $p\text{-H}_2$ , на другие спины [62, 63, 276, 285]. Как отмечалось в разделе 5.1.1., исключительно важным применением ПИП является перенос ГП с протонов на гетероядра. Здесь, однако, будут рассмотрены только эффекты переноса ПИП между протонами, для этого рассмотрим систему трех протонов, где два протона изначально (до проведения реакции гидрирования) принадлежали молекуле параводорода, а третий спин имел лишь незначительную термическую поляризацию. Тогда приготовленная в системе поляризация описывается матрицей плотности (5.2.19).

Полевые зависимости интегральных намагниченностей  $\langle I_{iz} \rangle$  протонов показаны на Рис.5.10. Они нормированы на начальную населенность синглетного состояния молекулы параводорода. В обоих предельных режимах переключения поля – внезапном (Рис.5.10а) и адиабатическом (Рис.5.10б) – наблюдается эффективный перенос ПИП в слабых полях, где выполняется условие сильной связи спинов. Здесь также считалось, что время  $\tau_p$  было настолько длинным, что все когерентности в поле поляризации системы усреднялись до нуля. Несмотря на то, что ГП изначально принадлежала только паре спинов, для выбранной временной схемы эксперимента поляризация эффективно распределяется по сильно связанной системе спинов в слабом поле. Как и в рассмотренных выше случаях, в полевых зависимостях имеются особенности и в поле антипересечения уровней (0.454 Т), предсказываемые для обоих режимов переключения поля. Так же в случае ПИП формируются не только интегральные ГП спинов, но и мультиплетная поляризация, т.е. 2-спиновые порядки

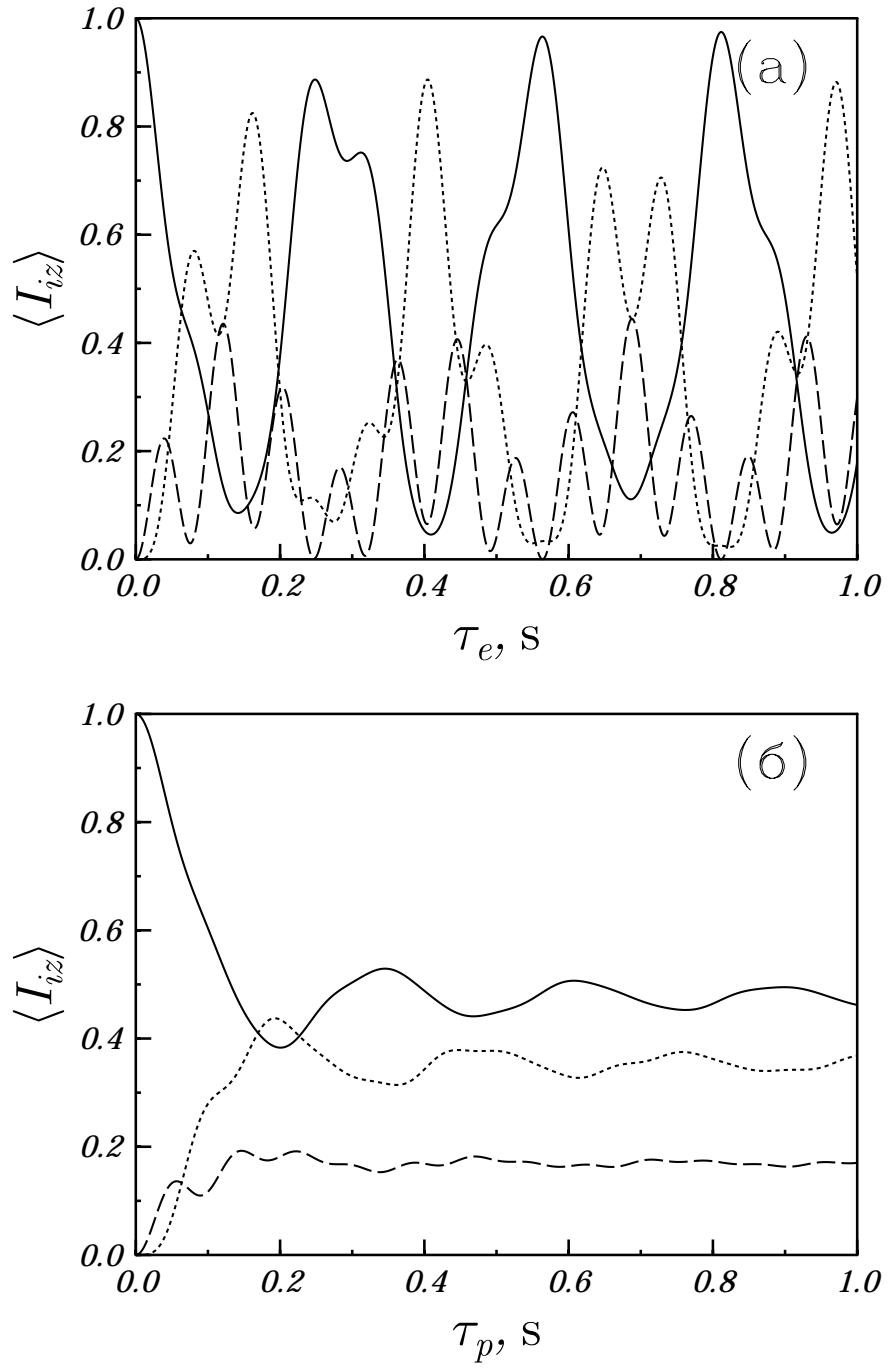


Рис. 5.9: Зависимость ГП от времени  $\tau_e$  (а) и  $\tau_p$  (б) в отсутствие взаимодействия  $J_{13}$ . Напрямую поляризован только 1-й спин (сплошная линия), а 2-й (пунктирная линия) и 3-й (точечная линия) – за счет переноса ГП; переключение поля  $B_{pol} \rightarrow B_0$  – внезапное. Для (а)  $\tau_p$  считается очень малым, для (б)  $\tau_e = 0$ . Параметры расчета:  $J_{12}=6$  Hz,  $J_{13}=0$  Hz,  $J_{23}=10$  Hz, в поле  $B_{pol}$  величины  $\delta\nu_{ij}$  считались пренебрежимо малыми.

$\langle I_{iz}I_{jz} \rangle$  (здесь его полевая зависимость не приводится), в то время как 3-спиновый порядок  $\langle I_{1z}I_{2z}I_{3z} \rangle$  равен нулю. Таким образом, в случае ПИП также возможен перенос неравновесной поляризации пары спинов, приготовленных в синглетном состоянии, на остальные спины. Для этого требуется выполнение условия сильной связи спинов и критерия переноса ГП (5.2.35).

Развитый формализм позволяет моделировать экспериментальные результаты для ПИП, в частности, ALTADENA-спектры (т.е.  $B_{pol} = 0$ ), полученные в работе [62] для трехспиновой системы, а также спектры ПИП на протонах этилбензола, образующегося при пара-гидрировании стирола в произвольных полях  $B_{pol}$  в диапазоне 0-7 Т (данные получены в Свободном университете Берлина С. Е. Корчаком, А. В. Юрковской и Х.-М. Фитом). Детальный анализ спектров ПИП, однако, находится за рамками данной работы и здесь приводиться не будет.

Полученные в данном разделе общие результаты будут применены в следующем разделе для описания и объяснения ХПЯ-экспериментов, проведенных в Свободном университете Берлина Х.-М. Фитом, А. В. Юрковской и др.

#### 5.2.4 Сравнение с экспериментом

Здесь будет проведено сравнение с экспериментальными данными, полученными исследователями из МТЦ СО РАН и Свободного университета Берлина (Германия) по ХПЯ аденоzin-монофосфата (АМФ, эксперименты проводились С. Е. Корчаком, А. С. Кирютиным, А. В. Юрковской, Х.-М. Фитом), триптофана (эксперименты проводились К. Мизелем, А. В. Юрковской, Х.-М. Фитом) и циклоундеканона (С-11, эксперименты проводились С. Е. Корчаком, А. В. Юрковской, Х.-М. Фитом). Здесь мы не будем подробно останавливаться на фотохимии процессов, приводящих к формированию ХПЯ, и на особенностях спиновой динамики РП, а будем рассматривать только процессы переноса ГП в диамагнитных молекулах.

Фото-ХПЯ аденоzin-монофосфата. При проведении ХПЯ исследований АМФ, оказывается, что при проведении фотопреакций с дейтерированным дипиридином в спектрах поляризованными оказываются только два протона в положениях Н2 и Н8 пуринового основания. Как видно из спектров ХПЯ в сильном поле (спектр 2 на Рис.5.11), в радикале Н8 протон имеет гораздо большую константу СТВ, чем Н2 протон. Поэтому систему можно рассматривать как двухспиновую, в которой

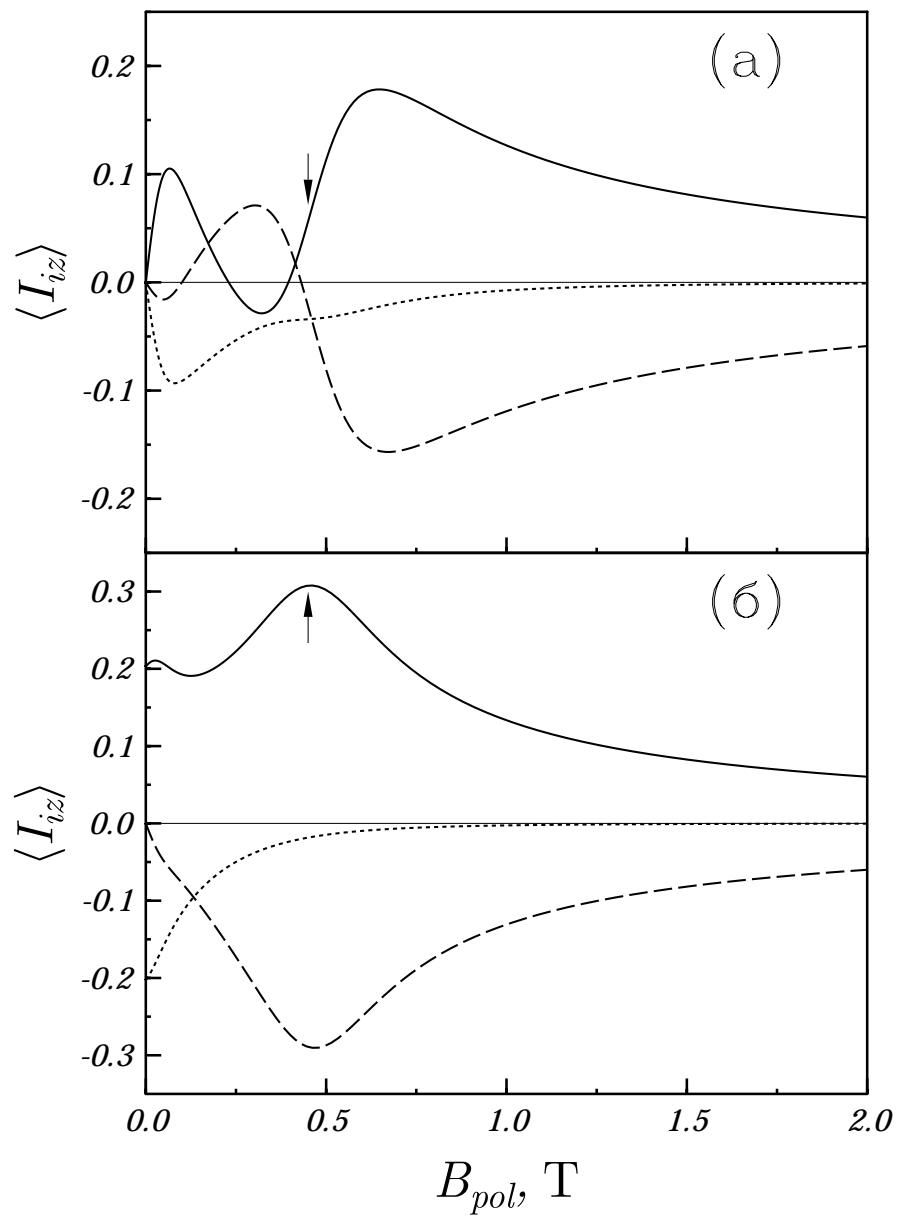


Рис. 5.10: Зависимости ПИП от  $B_{pol}$  при внезапном (а) и адиабатическом (б) переключения поля. Здесь 1-й (сплошная линия) и 2-й (пунктирная линия) спины изначально принадлежали  $p\text{-H}_2$ , а 3-й (точечная линия) поляризован за счет переноса ГП. Здесь  $\rho_{ij}(t = \tau_p + \tau_e) = 0$  ( $i \neq j$ ), параметры расчета те же, что и для Рис.5.8, антипересечение уровней в поле 0.454 Т показано стрелкой.

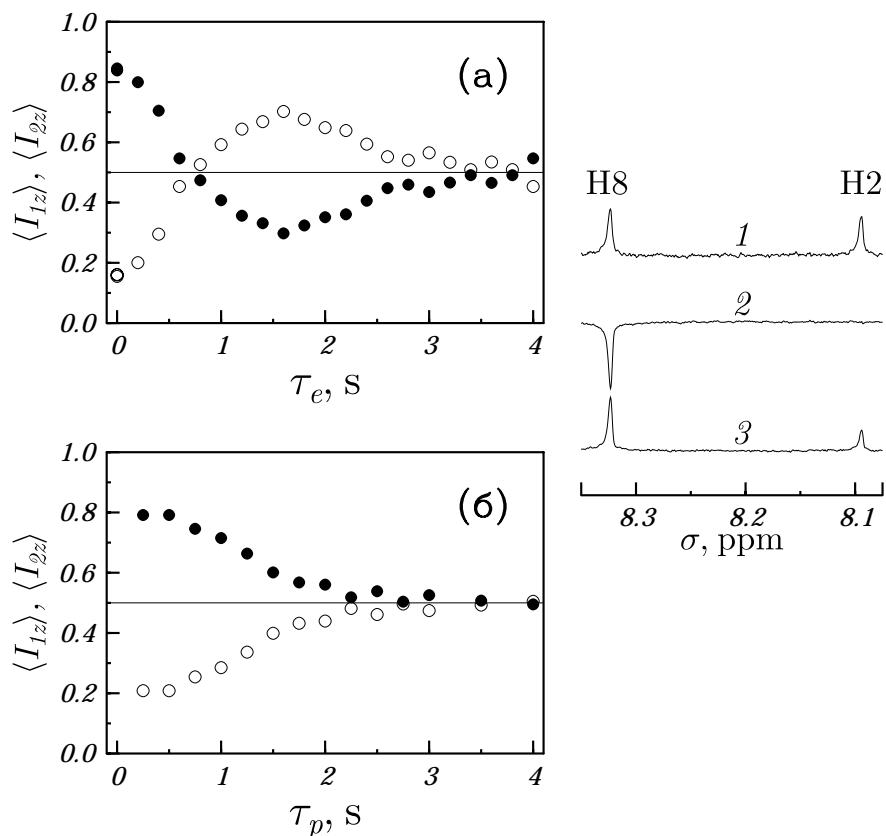


Рис. 5.11: Кинетика переноса ХПЯ между H2 (○) и H8 (●) протонами АМФ как функция (а) времени  $\tau_e$  при  $\tau_p=0.2$  с и (б) времени  $\tau_p$  при  $\tau_e=0$ . Также показаны  $^1\text{H}$  спектры ЯМР АМФ в 7 Т (1) и ХПЯ при  $B_{pol}=7$  Т (2) и при  $B_{pol}=1$  мТ (3), записанные для  $\tau_p=0.2$  с,  $\tau_e=0$ ,  $\tau_{fv}=0.3$  с, и угла РЧ-импульса  $90^\circ$ . Амплитуды ХПЯ нормированы на полную ГП  $\langle I_z \rangle$ .

только один протон существенно поляризован напрямую вследствие существенного СТВ на радикальной стадии. В слабых полях интенсивности ХПЯ сравнимы и их отношение (здесь не показано) в слабых полях (меньше 20 mT) является практически постоянным. Это может говорить о том, что имеет место перенос ГП, который стремится уравнять сигналы обоих спинов в спектре ХПЯ. Несмотря на то, что из спектров ЯМР высокого разрешения невозможно получить значение спин-спиновой константы, в спектре (где ширина линии составляет примерно 0.2 Hz) сигналы H2 и H8 имеют ширины 0.4 и 0.7 Hz, соответственно, и их форма существенно отличается от лоренцевой. Это может быть результатом взаимодействия протонов друг с другом и с протонами рибозы либо атомами дейтерия амидной группы. Из  $^1\text{H}$  COSY экспериментов, проведенных в поле 9.4 T, установлено, что небольшие прямые спин-спиновое взаимодействия H2 и H8, а также H8 с протоном H1' рибозы существует (величины взаимодействий определены не были), что может обеспечить условие сильной связи протонов в слабом поле. Эксперименты проводились в поле 1 mT, где для H2 и H8 протонов  $\delta\nu$  меньше 0.01 Hz. Для установления факта переноса ХПЯ и определения его механизма и кинетики проводились эксперименты, в которых варьировались времена приготовления и свободной эволюции ГП.

В первом эксперименте время  $\tau_p$  было постоянным и коротким (чтобы не подавлялись когерентности), а время свободной эволюции в поле  $B_{pol}$  варьировалось (Рис.5.11а). При малых  $\tau_e$  ХПЯ протона H8 гораздо интенсивнее, чем у H2, однако, на больших временах  $\tau_e$  ХПЯ H2 растет и после одной секунды становится больше, чем ХПЯ протона H8. Обе поляризации  $\langle I_{1z} \rangle / \langle I_z \rangle$  и  $\langle I_{2z} \rangle / \langle I_z \rangle$  осциллируют вокруг половины полной ХПЯ  $\langle I_z \rangle$ . Несмотря на то, что после 2.5 s биения затухают вследствие спиновой релаксации, можно разрешить один период осцилляций и определить частоту  $\nu_{23}$ , которая составляет примерно 0.3 Hz. Отсюда можно оценить значение константы спин-спинового взаимодействия между H2 и H8 протонами как 0.3 Hz, потому что при 1 mT  $\nu_{23} \gg \delta\nu$ , с использованием формулы (5.2.31) получаем  $\nu_{23} \approx J_{12}$ .

Во втором эксперименте время свободной эволюции  $\tau_e$  было равно нулю, и регистрировался спектр ХПЯ как функция времени  $\tau_p$  – в данном случае это время облучения образца лазером (Рис.5.11б). Для сохранения полного количества ХПЯ в экспериментах варьировала частота посторения лазерных импульсов с тем, чтобы иметь одинаковое число импульсов для любого значения  $\tau_p$ . Как и в предыдущем

случае при коротком времени проведения эксперимента (коротком  $\tau_p$ ) ХПЯ протона H8 гораздо интенсивнее, чем H2. С ростом  $\tau_p$  поляризация протона H8 уменьшается, а ХПЯ протона H2 – растет, и после  $\tau_p=2$  с ХПЯ обоих протонов практически равны друг другу (полное перераспределение ХПЯ). Такое время переноса ХПЯ находится в согласии с определенным выше значением  $J_{12}$ .

Обе экспериментальные зависимости на Рис.5.11 находятся в хорошем согласии с предсказаниями теории (Рис.5.3). Видно, что для переноса ХПЯ требуется время, и что ХПЯ H2 протона – это преимущественно поляризация, перенесенная с H8 протона. Из экспериментов с изменением  $\tau_e$  можно заключить, что перенос происходит по когерентному механизму за счет сильной связи спинов в слабых полях. Здесь существенно, что для таких небольших значений  $J_{12}$  переключение поля с 1 мТ до 7 Т всегда происходит внезапно. В эксперименте были предприняты попытки достичь адиабатического режима переключения поля, но они оказались безуспешными, т.к. даже для предельного времени переключения поля, ограниченного самым коротким временем релаксации в спиновой системе (около 2 секунд в слабом поле), переключение поля является внезапным. Отметим, что перенос ХПЯ с H8 на H2 протон намного эффективнее переноса поляризации на H1' протон рибозы, что объясняется большей константой спин-спинового взаимодействия (0.3 по сравнению примерно с 0.1 Hz) и меньшей разницей химсдвигов (0.2 по сравнению с 2.3 ppm) в первом случае.

Двухспиновая система является достаточно специфическим случаем, который редко встречается в экспериментах, далее рассмотрим эффекты переноса ХПЯ в молекуле триптофана, в которой имеется 8 протонов.

Фото-ХПЯ триптофана. В молекуле триптофана есть семь протонов, которые могут приобретать ХПЯ: ароматические протоны в положениях H2, H4, H5, H6 и H7, а также  $\alpha$ -CH протон и два  $\beta$ -CH<sub>2</sub>-протона. При этом можно пренебречь взаимодействиями протонов H4, H5, H6 и H7 шестичленного кольца триптофана с четырьмя остальными протонами. Взаимодействие  $\alpha$ -CH и  $\beta$ -CH<sub>2</sub> протонов с протоном в положении H2 также существенно лишь в полях, меньших 0.1 Т. Поэтому спиновая система будет разделена на две части: отдельно будут описываться H4, H5, H6 и H7 протоны и отдельно –  $\alpha$ -CH и  $\beta$ -CH<sub>2</sub> протоны. Здесь в качестве примера приводится ХПЯ, полученная в фотохимических реакциях триптофана с антрахинон-

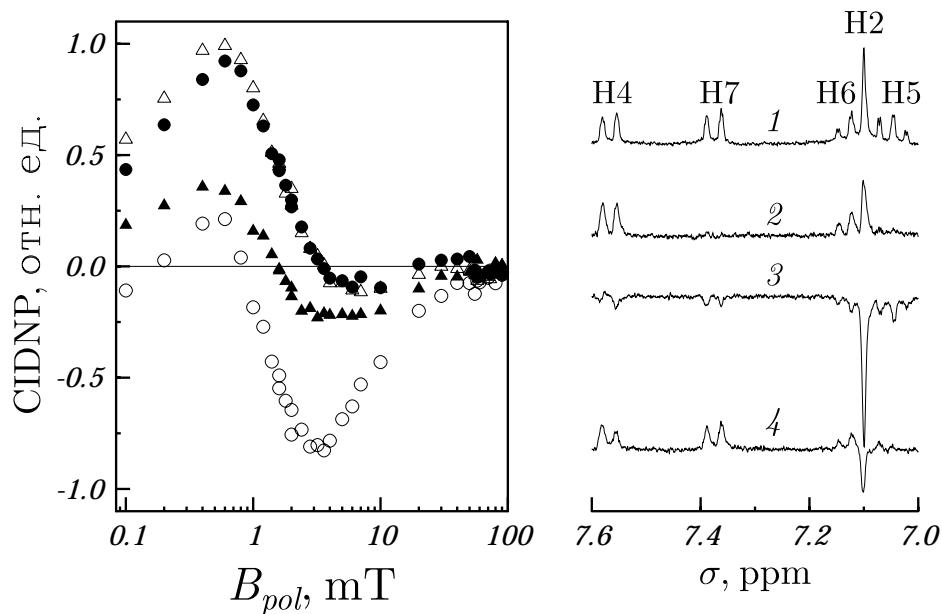


Рис. 5.12: Полевые зависимости ХПЯ протонов триптофана в положениях H4 (●), H5 (○), H6 (■) и H7 (□). Также показаны  $^1\text{H}$  спектры ЯМР в 7 Т (1) и ХПЯ при  $B_{pol}=7$  Т (2),  $B_{pol}=4$  мТ (3) and  $B_{pol}=0.6$  мТ (4). Экспериментальные условия:  $\tau_p=1$  с,  $\tau_{fv}=0.4$  с, угол РЧ-импульса  $45^\circ$ .

сульфониевой солью.

Рассмотрим ХПЯ ароматических протонов триптофана.

В сильных магнитных полях, где протоны поляризуются в соответствии с их СТВ в радикалах, эффекты ХПЯ наблюдаются только для H2, H4 и H6 протонов (спектр 2 на Рис.5.12). В слабом поле ситуация качественно иная: поляризуются все протоны шестичленного кольца (спектры 3 и 4 на Рис.5.12). Кроме того, в слабом поле полевые зависимости всех протонов ведут себя похожим образом и положения их экстремумов практически совпадают. Поскольку только два из них могут поляризоваться напрямую в результате ИКК в промежуточных РП, можно заключить, что протоны H5 и H7 поляризованы за счет переноса ХПЯ с других спинов. В данном случае кросс-релаксационный механизм не может объяснить наблюдаемые спектры, поскольку время кросс-релаксации существенно длиннее, чем полное время проведения эксперимента. Действительно: время кросс-релаксации всегда существенно длиннее времени продольной релаксации, которое равно по крайней мере 2 с для любого из протонов, что больше полного времени проведения эксперимента (1.5

s). Поэтому перенос ХПЯ здесь предлагается объяснять механизмом сильной связи протонов в слабом поле. Расчет показывает, что в полях  $B_{pol}$  меньше 0.3 Т четыре протона в положениях H4, H5, H6 и H7 сильно связаны, поскольку константы взаимодействия с соседними протонами равны примерно 7-8 Hz, а величины  $\delta\sigma_{ij}$  меньше 0.6 ppm. Таким образом, в слабых полях собственные состояния не характеризуются индивидуальными (зеемановыми) состояниями спинов, а являются коллективными состояниями. Поскольку условия проведения эксперимента соответствуют условиям (5.2.35) переноса поляризации, в слабых полях наблюдается ХПЯ H5 и H7 протонов, СТВ которых в радикалах пренебрежимо мало.

Теперь рассмотрим ХПЯ в трехспиновой системе, образованной протонами  $\alpha$ -CH,  $\beta_1$ -CH<sub>2</sub> и  $\beta_2$ -CH<sub>2</sub>. Здесь мы также будем рассматривать результаты не только для схемы постановки эксперимента, изображенной на Рис.5.1, но и для другого экспериментального протокола, использовать который было предложено автором данной работы. В данном протоколе (протокол б) ХПЯ формируется в результате: (1) облучения образца в поле  $B_{pol}$  время  $\tau_p$ ; (2) переключение поля до величины  $B_{int}$  за время  $\tau_{fv}$ ; (3) переключение поля до поля регистрации спектра  $B_0$  за время  $\tau_{fv}$ ; (4) получение импульсного ЯМР-спектра. В экспериментах для простоты всегда выбиралось поле создания поляризации  $B_{pol}$ , равное  $B_0$ , времена обоих переключений поля от величины  $B_{pol}$  до  $B_{int}$  и от  $B_{int}$  до  $B_0$  также выбирались одинаковыми. ХПЯ формировалась не только в реакциях триптофана с антрахинон-сульфониевой солью, но и с другими красителями (дипиридом, 4-карбокси-бензофеноном и 3-N-карбоксиметил-люмифлавином (флавин-1)).

Три исследуемых протона в поле регистрации ХПЯ (7 Т) формируют АВХ-систему, ее спектр показан на Рис.5.13, спектр 1).

На Рис.5.13а приводится ХПЯ  $\alpha$ -CH протона как функция магнитного поля  $B_{pol}$ . Эта поляризация может быть интерпретирована, как перенесенная с  $\beta$ -CH<sub>2</sub> протонов благодаря сильному взаимодействию спинов. В данной зависимости имеется острый пик в поле 0.32 Т, который наблюдается в реакции триптофана с любым из использовавшихся красителей. Как видно из Рис.5.13 (спектр 2), в этом поле  $\alpha$ -CH протон имеет интенсивную абсорбционную поляризацию. Появление данного пика невозможно объяснить в рамках известных механизмом синглет-триплетной конверсии в РП [30], поскольку особенности, обусловленные СТВ появляются в полях  $B_{pol} \sim a_{eff}$

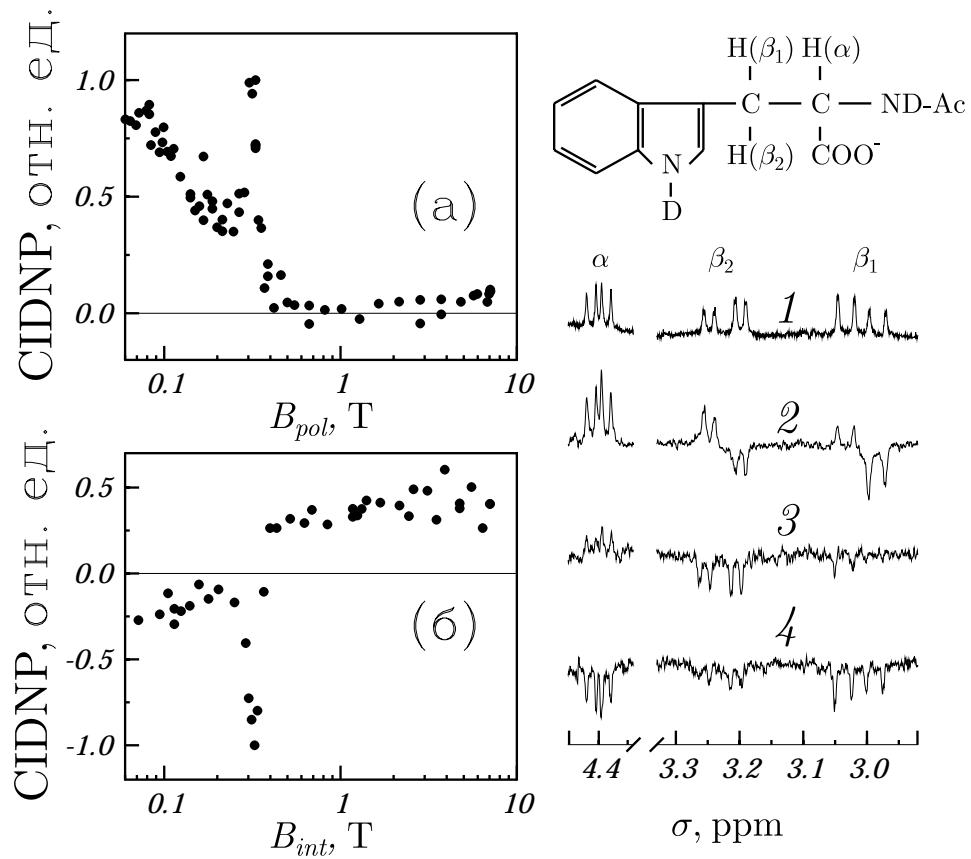


Рис. 5.13: Зависимость ХПЯ  $\alpha$ -СН протона триптофана от (а)  $B_{pol}$ , полученная при  $\tau_p=0.8$  с и  $\tau_{fv}=0.3$  с, и (б) от  $B_{int}$  (второй экспериментальный протокол, см. текст), полученная при  $\tau_p=0.4$  с и  $\tau_{fv}=0.3$  с. Также показаны спектры ЯМР  $\alpha$ -СН,  $\beta_1$ -СН<sub>2</sub> и  $\beta_2$ -СН<sub>2</sub> протонов (1) и ХПЯ для  $B_{pol}=0.32$  Т (2, где  $\varphi=45^\circ$ ),  $B_{int}=7$  Т (3) и  $B_{int}=0.32$  Т (4) для второго протокола и  $\varphi=90^\circ$ .

(т.е. в полях меньше 20 мТ), а особенности, вызванные совместным действием СТВ и разницей *g*-факторов радикалов – в полях, где  $\Delta g B_{pol} \sim a_{eff}$  (т.е. в полях порядка нескольких Т). Поэтому требуется другое объяснения пика в полевой зависимости, отметим, что его появление сопровождается провалом в полевой зависимости  $\beta\text{-CH}_2$  протонов (здесь не показанного).

Чтобы проверить, вызван ли пик в поле 0.32 Т особенностями спиновой эволюции в радикалах или диамагнитных продуктах реакции, также использовался экспериментальный протокол (б): образец облучался в поле  $B_0=7$  Т, далее производилось переключение поля до варьируемого промежуточного значения  $B_{int}$  и затем система возвращалась в поле  $B_0$ . Если  $B_{int} = B_0$ , в спектре ХПЯ оба  $\beta\text{-CH}_2$  протона имеют эмиссионную поляризацию, а  $\alpha\text{-CH}$  – небольшую абсорбционную (Рис.5.13, спектр 3). Если, однако,  $B_{int}=0.32$  Т (поле, в котором наблюдалась особенность в зависимости ХПЯ от  $B_{pol}$ ), вид спектра полностью меняется и поляризация  $\alpha\text{-CH}$  протона меняет знак (можно сравнить спектры 3 и 4 на Рис.5.13). Из Рис.5.13б видно, что в зависимости ХПЯ  $\alpha\text{-CH}$  протона от  $B_{int}$  имеется острый минимум в поле 0.32 Т, он сопровождается появлением пика в зависимости от  $B_{int}$  интенсивности сигналов  $\beta\text{-CH}_2$  протонов (здесь не показанного). Таким образом, происходит перенос ХПЯ с  $\beta\text{-CH}_2$  протонов на  $\alpha\text{-CH}$  протон. Это позволяет заключить, что наблюдение особенности в поле 0.32 Т связано со спиновой эволюцией в диамагнитных молекулах, а не в радикалах.

Для понимания такого поведения спиновой системы, рассмотрим ее гамильтониан, общий вид которого для  $K$  спинов дается выражением (5.2.15). Как отмечалось выше, в магнитном поле  $B$  спиновые состояния разбиваются на подансамбли с определенным значением  $I_z$ , которое является “хорошим” квантовым числом и может быть равно:  $\frac{3}{2}$  (одно состояние),  $\frac{1}{2}$  (три состояния),  $-\frac{1}{2}$  (три состояния),  $-\frac{3}{2}$  (одно состояние). Состояния, характеризующиеся значением  $I_z = \pm\frac{1}{2}$ , имеют дополнительные расщепления, который возникают из-за разницы химсдвигов спинов и наличия спин-спиновых взаимодействий. Для рассматриваемой здесь системы (здесь также важно правильно учитывать знаки констант спин-спиновых взаимодействий) для уровня из подансамбля с  $I_z = -\frac{1}{2}$  сближаются (антимересекаются) в поле 0.32 Т (Рис.5.14) – там, где находятся особенности на Рис.5.13. Таким образом, особенности в полевых зависимостях ХПЯ, равно как и предсказанные в разделе 5.2.3, вызваны спиновой

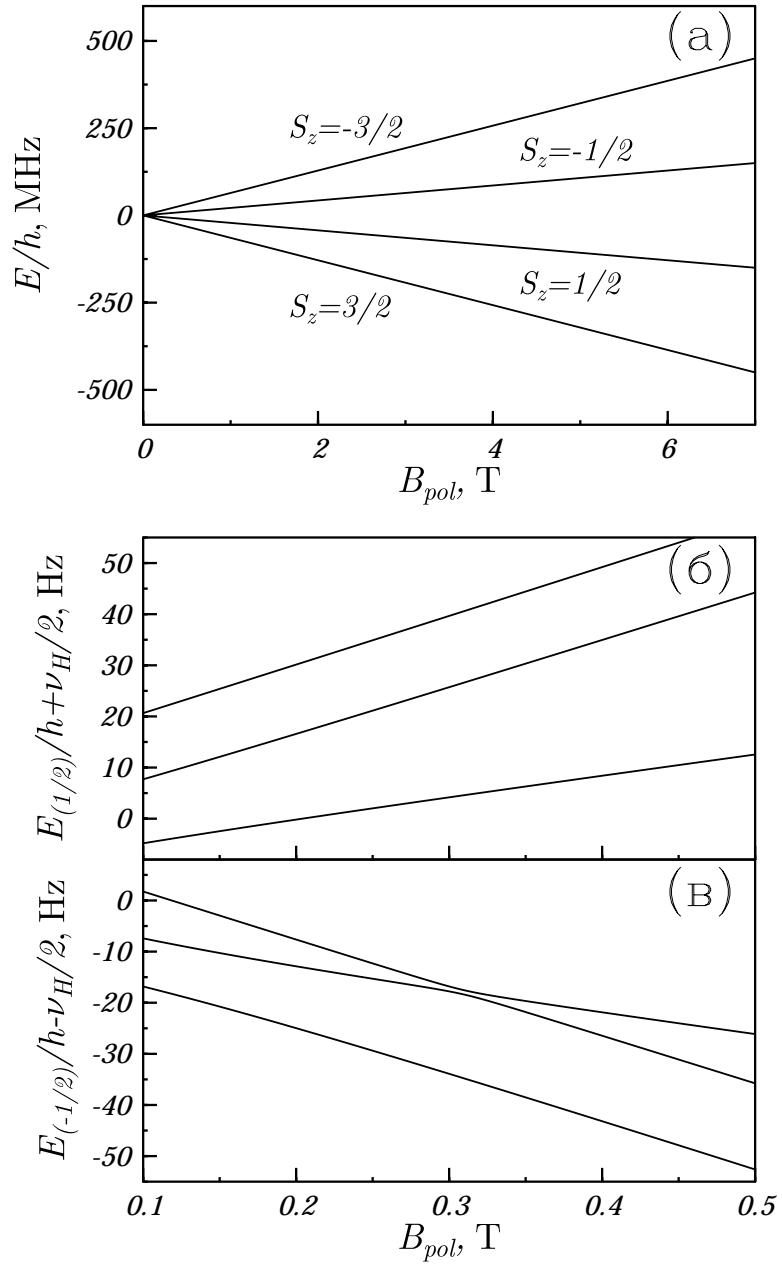


Рис. 5.14: Собственные состояния 3-спиновой системы (протоны  $\alpha$ -CH<sub>3</sub>,  $\beta_1$ -CH<sub>2</sub> и  $\beta_2$ -CH<sub>2</sub>). Параметры расчета:  $\sigma_\alpha = 4.43$  ppm,  $\sigma_{\beta_1} = 3.05$  ppm,  $\sigma_{\beta_2} = 3.26$  ppm;  $J_{\alpha\beta_1} = 4.8$  Hz,  $J_{\alpha\beta_2} = 7.9$  Hz,  $J_{\beta_1\beta_2} = -14.8$  Hz. График (а) – уровни с разным значением  $I_z$ , графики (б) и (в) – расщепления уровней для  $I_z$ , равного  $\frac{1}{2}$  и  $-\frac{1}{2}$ , соответственно. Для (б) и (в) от полной энергии отнимается величина  $-h\nu_H I_z$ . Имеется антипересечение уровней при  $B=0.32$  T (в).

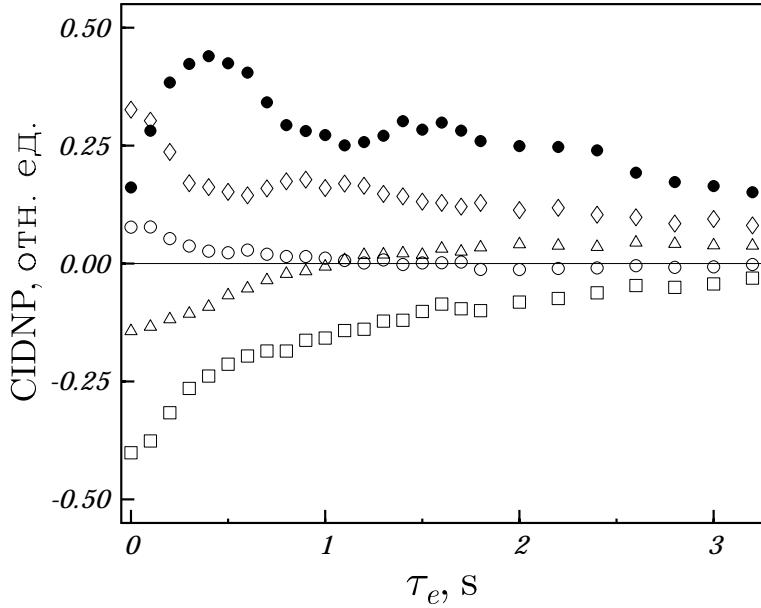


Рис. 5.15: Интенсивности сигналов ХПЯ  $\alpha$ -CH,  $\beta_1$ -CH<sub>2</sub> и  $\beta_2$ -CH<sub>2</sub> протонов в зависимости от времени  $\tau_e$ , полученные при  $\tau_p=0.2$  с,  $\tau_{fv}=0.3$  с, угол РЧ-импульса  $\varphi = 135^\circ$ . Здесь показаны сигналы  $\alpha$ -CH (●) и дублетов  $\beta_1$ -CH<sub>2</sub> протона (○) и  $\beta_2$ -CH<sub>2</sub> протона (□).

эволюцией продуктов реакции, а именно, являются проявлениями антипересечений спиновых подуровней. Данный результат важен с точки зрения интерпретации экспериментов по фото-ХПЯ, где такие особенности не следует объяснять специфическими взаимодействиями и механизмами синглет-триплетной конверсии в РП.

При варьировании времени  $\tau_e$  свободной эволюции в поле  $B_{pol} = 0.32$  Т интенсивности линий в спектре ХПЯ ведут себя немонотонным образом: наблюдаются биения в их зависимости от времени  $\tau_e$  (Рис.5.15). Это свидетельствует о том, что в области антипересечения уровней формируются когерентности между ядерными спиновыми подуровнями, это вызвано тем, что собственные ядерные состояния реагентов (радикалов) и продуктов не совпадают [64, 65, 66]. Выбор достаточно короткого времени облучения образца (времени приготовления поляризации  $\tau_p$  (Рис.5.15) приводит к тому, что когерентности не усредняются до нуля и осциллируют в ходе периода свободной эволюции. Частота квантовых биений на Рис.5.15 хорошо согласуется с расчетным расщеплением антипересекающихся уровней, равным примерно 1 Hz. Данные результаты находятся в хорошем качественном согласии с результатами раздела 5.2.3 (см. Рис. 5.6 и 5.7).

Фото-ХПЯ циклоундеканона. Теперь рассмотрим спиновую систему с большим числом ядер, в которой имеет место непрямой перенос ХПЯ по цепочке взаимодействующих спинов, для этого в качестве примера молекулу кетона ундецианона  $C_{11}H_{20}O$ , имеющего 20 протонов. При его фотолизе в сильном магнитном поле только протоны в  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> и  $\beta$ -CH<sub>2</sub> положениях приобретают ХПЯ напрямую [291], в реакции Норриша первого типа, остальные протоны не поляризованы ввиду их малого СТВ и могут приобретать неравновесную поляризацию только за счет ее переноса с других ядер.

Существенная ХПЯ  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> и  $\beta$ -CH<sub>2</sub> протонов объясняется их значительными СТВ на радикальной стадии ( $-2.2$  мT и  $2.8$  мT, соответственно [246]), знаки ХПЯ  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> и  $\beta$ -CH<sub>2</sub> протонов соответственно эмиссионный и абсорбционный, что находится в соответствии с правилами Каптейна [30, 250]. Остальные протоны (в положениях  $\gamma$ ,  $\delta$  и  $\varepsilon$ -циклического кетона) находятся далеко от радикального центра, имеют небольшие СТВ в радикалах (меньше  $0.1$  мT) [246] и поэтому не поляризуются при  $B_{pol}=7$  Т (спектр 2 на Рис.5.8). При  $B_{pol}=30$  мT (спектр 3) и 2 мT (спектр 4) спектры поляризации ведут себя качественно иным образом: существенная ХПЯ наблюдается для всех протонов молекулы, и ее интенсивности не согласуются с СТВ отдельных ядер на радикальной стадии. Поскольку из данных для сильного поля известно, что напрямую поляризуются только протоны  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> и  $\beta$ -CH<sub>2</sub> групп, мы объясняем ХПЯ протонов в положениях  $\gamma$ ,  $\delta$  и  $\varepsilon$  как непрямую, образованную при переносе поляризации с  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>  $\beta$ -CH<sub>2</sub> протонов.

Несмотря на отсутствие прямого спин-спинового взаимодействия между, например, протонами в  $\beta$  и  $\varepsilon$  положениях, в данном случае возможен перенос поляризации на далекие спины ввиду наличия цепочки спинов, каждый из которых связан с ближайшими соседями. Действительно, протоны каждой группы ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  и  $\varepsilon$  протоны) в слабом поле сильно связаны с ближайшими соседями:  $\beta$ -CH<sub>2</sub> протоны – с  $\gamma$ -CH<sub>2</sub> протонами,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub> протоны – с  $\delta$ -CH<sub>2</sub> протонами и тд. В результате, сильно связанной оказывается вся спиновая система. Тогда ее собственные состояния – коллективные состояния спинов, представляющие из себя сложные комбинации индивидуальных состояний. Возможность непрямого переноса была исследована в разделе 5.2.3 (см. Рис.5.8, Рис.5.9), он осуществим при наличии промежуточных спинов, сильно связанных с соседями, при этом перенос ХПЯ требует конечного

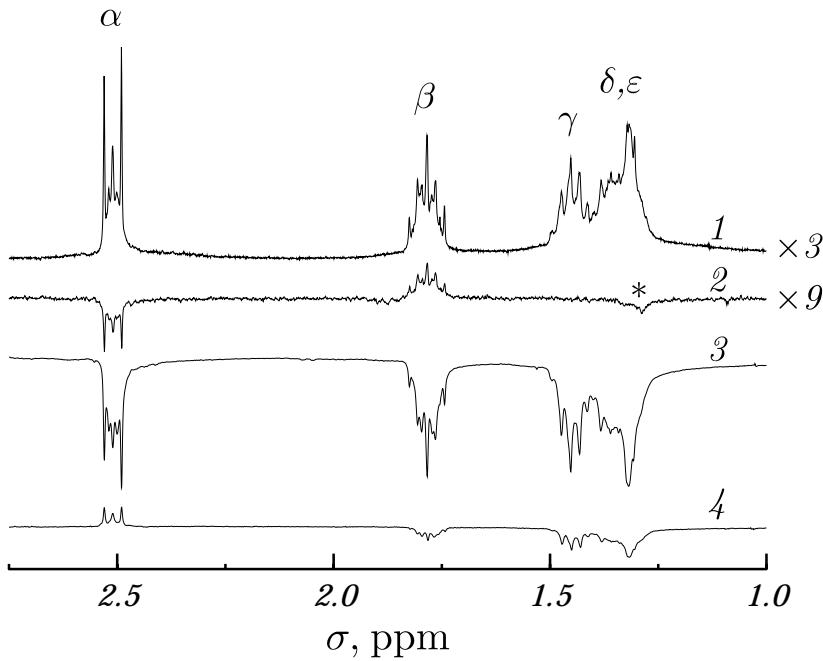


Рис. 5.16:  $^1\text{H}$  NMR циклоундеканона (С-11) в 7 Т (1) и фото-ХПЯ С-11 при  $B_{pol}=7$  Т (2), 30 мT (3) и 2 мT (4). Сигналы, отмеченные \*, соответствуют побочным продуктам реакции. Здесь  $\tau_p=1$  s,  $\tau_{fv}=0.3$  s, угол РЧ-импульса  $90^\circ$ .

времени. Для ундинеканона можно оценить из характерных значений химсдвигов протонов (разницы химсдвигов для соседних протонов  $\Delta\sigma_{ij}$  не превышают 0.7 ppm) и констант спин-спиновых взаимодействий (порядка 7 Hz) между ними, что все протоны системы сильно связаны со своими соседями в молекуле в полях меньше 0.25 Т. Значения констант спин-спиновых взаимодействий, как следует из критерия (5.2.35), также достаточны для обеспечения эффективного переноса на характерных временах проведения эксперимента.

### 5.3 Двумерный нутационный ЯМР анализ неравновесной поляризации в системе связанных спинов

В данном разделе будет предложен новый метод разделения спиновых порядков в спектрах ЯМР многоспиновых систем при наличии неравновесной спиновой поляризации. Сначала в деталях будут рассмотрены принципы метода для случая трехспи-

новой системы, затем будет обсуждено его применение к общей системе  $N$  спинов, наконец, будет рассмотрена ХПЯ, возникающая при фотолизе циклических кетонов в слабых магнитных полях, экспериментальные данные для которых были получены в Свободном университете Берлина (Германия) А. В. Юрковской, К. Мизелем и Х.-М. Фитом.

### 5.3.1 Общий случай $N$ взаимодействующих спинов

Рассмотрим нутационные кривые – зависимости интенсивности линия ЯМР-спектров от угла поворота намагниченности  $\varphi$  – для системы  $N$  слабо связанных в поле регистрации ЯМР-спектра спинов  $\frac{1}{2}$ . Здесь будут исследоваться только неравновесные состояния первого рода по классификации Эрнста [135], для которых отсутствуют когерентности между собственными состояниями системы, так что ее матрица плотности  $\hat{\rho}$  диагональна в базисе собственных состояний гамильтонина спиновой системы. В общем случае ГП (неравновесные населенности состояний)  $N$ -спиновой системы определяется не только набором интегральных поляризаций всех ядер

$$\langle \hat{I}_{\alpha z} \rangle = \text{Tr}\{\hat{I}_{\alpha z} \hat{\sigma}\}, \quad (\alpha = 1, \dots, N) \quad (5.3.1)$$

и взаимной ориентацией для каждой пары спинов (мультиплетная ГП)

$$\langle \hat{I}_{\alpha z} \hat{I}_{\beta z} \rangle = \text{Tr}\{\hat{I}_{\alpha z} \hat{I}_{\beta z} \hat{\sigma}\} \quad (\alpha, \beta = 1, \dots, N, \alpha \neq \beta), \quad (5.3.2)$$

но и неравновесной взаимной ориентацией большего числа спинов. Здесь  $\hat{I}_{\alpha z}$  – оператор проекции  $\alpha$ -го спина на ось  $Z$ . Таким образом, кроме  $\langle \hat{I}_{\alpha z} \rangle$  и  $\langle \hat{I}_{\alpha z} \hat{I}_{\beta z} \rangle$  следует также определить следующие величины:

$$\begin{aligned} \langle \hat{I}_{\alpha z} \hat{I}_{\beta z} \hat{I}_{\gamma z} \rangle &= \text{Tr}\{\hat{I}_{\alpha z} \hat{I}_{\beta z} \hat{I}_{\gamma z} \hat{\sigma}\}, \quad \alpha, \beta, \gamma = 1, \dots, N, \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma \\ \langle \hat{I}_{\alpha z} \hat{I}_{\beta z} \hat{I}_{\gamma z} \hat{I}_{\delta z} \rangle &= \text{Tr}\{\hat{I}_{\alpha z} \hat{I}_{\beta z} \hat{I}_{\gamma z} \hat{I}_{\delta z} \hat{\sigma}\}, \quad \alpha, \beta, \gamma, \delta = 1, \dots, N, \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \delta, \\ &\dots \\ \langle \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} \dots \hat{I}_{Nz} \rangle &= \text{Tr}\{\hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} \dots \hat{I}_{Nz} \hat{\sigma}\}. \end{aligned} \quad (5.3.3)$$

Для мультиплетного эффекта  $k$ -го порядка (взаимная ориентация  $k$  спинов) существует  $C_N^k$  различных комбинаций вида (5.3.3) (здесь  $C_N^k$  – биномиальные коэффициенты). Метод определения величин (5.3.1), (5.3.2), (5.3.3) в экспериментах будет приведен ниже.

Для систем слабо связанных спинов  $\frac{1}{2}$  собственные состояния гамильтониана могут быть охарактеризованы набором квантовых чисел индивидуальных ядер (а именно, их проекциями на ось  $Z$ ). Здесь также будет считаться, что возбуждение системы РЧ-импульсом неселективно для всех ядерных спиновых переходов  $\Delta\langle I_z \rangle = \pm 1$ . Для системы  $N$  слабо связанных спинов  $\frac{1}{2}$ , возбуждающихся неселективным импульсом, интенсивность линии, соответствующей переходу  $|i\rangle \rightarrow |j\rangle$  дается выражением (5.1.1) [135, 242]. Согласно этой формуле, интенсивность зависит не только от разности населенностей уровней  $|i\rangle$  и  $|j\rangle$ , но и от разностей населенностей для всех “параллельных” переходов. Можно показать, что выражение (5.1.1) для случая  $N$ -спиновой системы может быть записано как ряд Фурье, содержащий  $N$  синусоидальных членов:

$$L_{i \rightarrow j}(\varphi) = \sum_{n=1}^N A_{i \rightarrow j}^{(n)} \sin n\varphi. \quad (5.3.4)$$

Амплитуды гармоник  $A_{i \rightarrow j}^{(n)}$  можно найти как коэффициенты разложения Фурье для периодичной функции  $L_{i \rightarrow j}(\varphi)$ . Выражения для интенсивности ЯМР-линии на  $n$ -й гармонике –  $A_{i \rightarrow j}^{(n)}$  – приводится в Приложении Е. Зависимость спектров от угла поворота намагниченности (5.3.4) для неравновесных систем можно представить как двумерную: первой координатой является частота в спектре ЯМР, а второй – номер гармоники  $n$ . Таким образом, начальный зависящий от  $\varphi$  спектр  $N$ -спиновой системы можно разложить в набор  $N$  спектров на разных гармониках. Здесь важным моментом является то, что мультиплетная ГП  $k_1$ -го порядка (5.3.3) не дает вкладов в  $k_2$ -ю гармонику, если  $k_2 > k_1$ . Поэтому  $N$ -ая гармоника содержит вклады только от мультиплетной поляризации  $N$ -го порядка  $\langle \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} \dots \hat{I}_{Nz} \rangle$ , поляризация  $(N-1)$ -го порядка, таким образом, может быть определена из спектра на  $(N-1)$ -й гармонике, поляризация  $(N-2)$ -го порядка определяется из спектра на  $(N-2)$ -й гармонике и тд. В результате, средние значения всех спиновых порядков можно разрешить за счет перехода во второе измерение. Таким образом, из анализа спектров на всех гармониках  $1 \leq n \leq N$  можно определить все величины (5.3.1), (5.3.2), (5.3.3), которые позволяют полностью охарактеризовать спектры ГП. Например, в случае ХПЯ это может быть полезно для определения констант СТВ,  $g$ -факторов и обменных взаимодействий в короткоживущих радикалах.

Разделение спиновых порядков также возможно при помощи методов, предло-

женных Фишером и соавторами [243] и Каптейном и соавторами [283] для двухспиновой системы. К сожалению, данные методы, в отличие от развивающегося здесь подхода, не являются общими и с трудом могут быть обобщены на системы с большим числом спинов (этот вопрос обсуждается в разделе 5.1.2).

### 5.3.2 Система трех связанных спинов

В качестве примера применения метода рассмотрим двумерное представление зависящих от угла  $\varphi$  ЯМР-спектров для системы трех спинов  $\frac{1}{2}$  (AMX-система). В термическом равновесии ее ЯМР спектр (Рис.5.17а) состоит из трех квартетов на частотах  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ , где  $\sigma_i$  – химсдвиги ядер. Система собственных состояний системы приведена на Рис.5.17б, в ней сплошной, пунктирной и точечной линиями отмечены три группы “параллельных” переходов. Здесь были выбраны следующие для собственных состояний:

$$\begin{aligned} |1\rangle &= |\alpha_1\alpha_2\alpha_3\rangle, \quad |2\rangle = |\alpha_1\alpha_2\beta_3\rangle, \quad |3\rangle = |\alpha_1\beta_2\alpha_3\rangle, \quad |4\rangle = |\alpha_1\beta_2\beta_3\rangle, \\ |5\rangle &= |\beta_1\alpha_2\alpha_3\rangle, \quad |6\rangle = |\beta_1\alpha_2\beta_3\rangle, \quad |7\rangle = |\beta_1\beta_2\alpha_3\rangle, \quad |8\rangle = |\beta_1\beta_2\beta_3\rangle. \end{aligned} \quad (5.3.5)$$

Рассмотрим интенсивности ЯМР-линий, соответствующих переходам (переворотам) третьего спина. Выражение для, например, интенсивности линии при переходе  $|\alpha_1\alpha_2\alpha_3\rangle \rightarrow |\alpha_1\alpha_2\beta_3\rangle$  ( $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ ) имеет вид [135]:

$$\begin{aligned} L_{1 \rightarrow 2} &= \frac{1}{2} \sin \varphi \\ &\times \left( \cos^4 \frac{\varphi}{2} (P_1 - P_2) + \cos^2 \frac{\varphi}{2} \sin^2 \frac{\varphi}{2} (P_3 - P_4 + P_5 - P_6) + \sin^4 \frac{\varphi}{2} (P_7 - P_8) \right). \end{aligned} \quad (5.3.6)$$

Отметим, что в оригинальной работе [135] в этой формуле имеется опечатка (есть “лишний”  $\cos^2 \frac{\varphi}{2}$ ). В соответствии с общим результатом (5.1.1) интенсивность линии, которая соответствует переходу  $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ , зависит не только от разности населенностей  $P_1 - P_2$ , но и от разностей населенностей для переходов  $3 \rightarrow 4, 5 \rightarrow 6, 7 \rightarrow 8$  [135]. Формулу (5.3.6) можно переписать как сумму Фурье-гармоник:

$$L_{1 \rightarrow 2} = A_{1 \rightarrow 2}^{(1)} \sin \varphi + A_{1 \rightarrow 2}^{(2)} \sin 2\varphi + A_{1 \rightarrow 2}^{(3)} \sin 3\varphi. \quad (5.3.7)$$

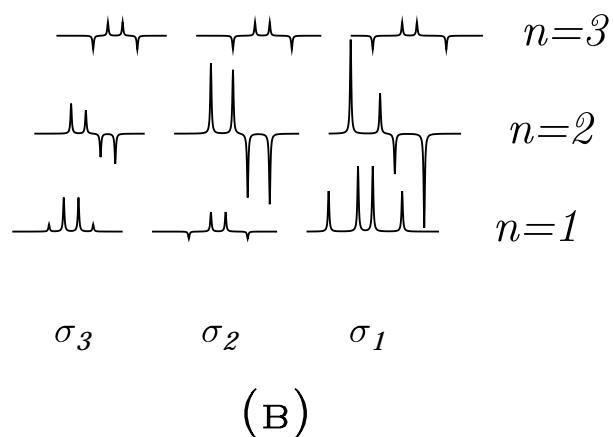
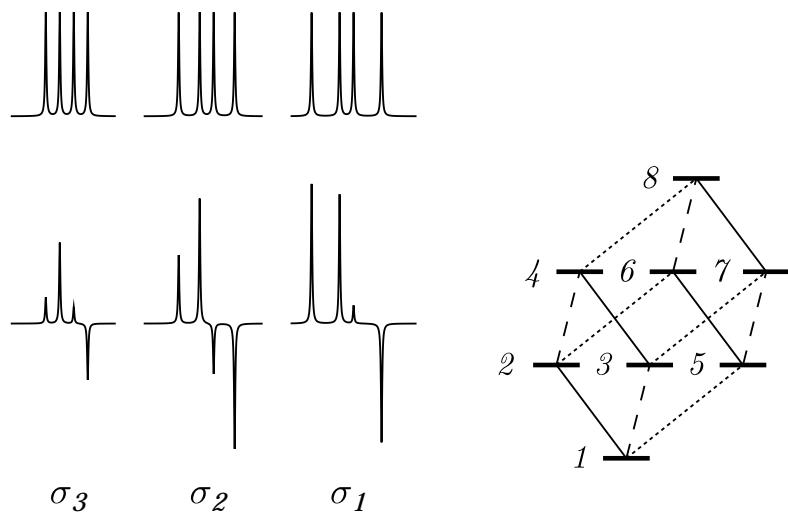


Рис. 5.17: Двумерный анализ спектров 3-спиновой системы. Здесь (а) – равновесный ЯМР спектр (вверху) и спектр ХПЯ (внизу) при  $\varphi = \pi/6$ ; (б) – система состояний системы, нумерация (5.3.5); сплошные, пунктирные и точечные линии показывают “параллельные” переходы; (в) – спектры на гармониках  $n = 1, 2, 3$ .

Интенсивности гармоник  $A_{1 \rightarrow 2}^{(n)}$  следующие:

$$\begin{aligned} A_{1 \rightarrow 2}^{(1)} &= \frac{5(P_1 - P_2 + P_7 - P_8) + 3(P_3 - P_4 + P_5 - P_6)}{32}, \\ A_{1 \rightarrow 2}^{(2)} &= \frac{P_1 - P_2 - P_7 + P_8}{8}, \\ A_{1 \rightarrow 2}^{(3)} &= \frac{P_1 - P_2 - P_3 + P_4 - P_5 + P_6 + P_7 - P_8}{32}, \end{aligned} \quad (5.3.8)$$

Интересующие нас операторы для третьего спина в АМХ-системе следующие:

$$\begin{aligned} \hat{I}_{3z} &= \frac{1}{2}\text{Diag}\{1, -1, 1, -1, 1, -1, 1, -1\}, \\ \hat{I}_{1z}\hat{I}_{3z} &= \frac{1}{4}\text{Diag}\{1, -1, 1, -1, -1, 1, -1, 1\}, \\ \hat{I}_{2z}\hat{I}_{3z} &= \frac{1}{4}\text{Diag}\{1, -1, -1, 1, 1, -1, -1, 1\}, \\ \hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}\hat{I}_{3z} &= \frac{1}{8}\text{Diag}\{1, -1, -1, 1, -1, 1, 1, -1\}. \end{aligned} \quad (5.3.9)$$

Здесь обозначения для состояний те же, что и в (5.3.5). Средние значения принимают вид:

$$\begin{aligned} \langle \hat{I}_{3z} \rangle &= \frac{P_1 - P_2 + P_3 - P_4 + P_5 - P_6 + P_7 - P_8}{2}, \\ \langle \hat{I}_{1z}\hat{I}_{3z} \rangle &= \frac{P_1 - P_2 + P_3 - P_4 - P_5 + P_6 - P_7 + P_8}{4}, \\ \langle \hat{I}_{2z}\hat{I}_{3z} \rangle &= \frac{P_1 - P_2 - P_3 + P_4 + P_5 - P_6 - P_7 + P_8}{4}, \\ \langle \hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}\hat{I}_{3z} \rangle &= \frac{P_1 - P_2 - P_3 + P_4 - P_5 + P_6 + P_7 - P_8}{8}. \end{aligned} \quad (5.3.10)$$

Подставляя 5.3.10, можно переписать (5.3.8) в виде:

$$A_{1 \rightarrow 2}^{(1)} = \frac{\langle \hat{I}_{3z} \rangle + \langle \hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}\hat{I}_{3z} \rangle}{4}, \quad A_{1 \rightarrow 2}^{(2)} = \frac{\langle \hat{I}_{1z}\hat{I}_{3z} \rangle + \langle \hat{I}_{2z}\hat{I}_{3z} \rangle}{4}, \quad A_{1 \rightarrow 2}^{(3)} = \frac{\langle \hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}\hat{I}_{3z} \rangle}{4}. \quad (5.3.11)$$

Как и следовало ожидать, интенсивности третьей гармоники определяются только мультиплетной ГП трех спинов  $\langle \hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}\hat{I}_{3z} \rangle$ . Как и в случае двух спинов, интенсивность второй гармоники определяется мультиплетной ГП пар спинов – величинами  $\langle \hat{I}_{1z}\hat{I}_{3z} \rangle$  и  $\langle \hat{I}_{2z}\hat{I}_{3z} \rangle$ . Интенсивность первой Фурье-гармоники, очевидно, зависит от интегральной поляризации третьего спина, однако, в нее дает вклад также мультиплетная ГП третьего порядка. Этот вклад не является существенными и может быть легко исключен суммированием интенсивностей переходов  $|1\rangle \rightarrow |2\rangle, |3\rangle \rightarrow |4\rangle, |5\rangle \rightarrow |6\rangle, |7\rangle \rightarrow |8\rangle$  (переходы третьего спина, см. ниже). Знаки мультиплетной ГП  $\langle \hat{I}_{1z}\hat{I}_{3z} \rangle$

и  $\langle \hat{I}_{2z} \hat{I}_{3z} \rangle$  для каждой линии на второй гармонике зависят от проекций первого и второго спинов. Аналогичный анализ легко провести и для других переходов третьего спина:  $|3\rangle \rightarrow |4\rangle, |5\rangle \rightarrow |6\rangle, |7\rangle \rightarrow |8\rangle$ . Для них интенсивности гармоник равны:

$$\begin{aligned} A_{3 \rightarrow 4}^{(1)} &= \frac{\langle \hat{I}_{3z} \rangle - \langle \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} \hat{I}_{3z} \rangle}{4}, \quad A_{3 \rightarrow 4}^{(2)} = \frac{\langle \hat{I}_{1z} \hat{I}_{3z} \rangle - \langle \hat{I}_{2z} \hat{I}_{3z} \rangle}{4}, \quad A_{3 \rightarrow 4}^{(3)} = -\frac{\langle \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} \hat{I}_{3z} \rangle}{4} \quad (5.3.12) \\ A_{5 \rightarrow 6}^{(1)} &= \frac{\langle \hat{I}_{3z} \rangle - \langle \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} \hat{I}_{3z} \rangle}{4}, \quad A_{5 \rightarrow 6}^{(2)} = -\frac{\langle \hat{I}_{1z} \hat{I}_{3z} \rangle - \langle \hat{I}_{2z} \hat{I}_{3z} \rangle}{4}, \quad A_{5 \rightarrow 6}^{(3)} = -\frac{\langle \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} \hat{I}_{3z} \rangle}{4}, \\ A_{7 \rightarrow 8}^{(1)} &= \frac{\langle \hat{I}_{3z} \rangle + \langle \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} \hat{I}_{3z} \rangle}{4}, \quad A_{7 \rightarrow 8}^{(2)} = -\frac{\langle \hat{I}_{1z} \hat{I}_{3z} \rangle + \langle \hat{I}_{2z} \hat{I}_{3z} \rangle}{4}, \quad A_{7 \rightarrow 8}^{(3)} = \frac{\langle \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} \hat{I}_{3z} \rangle}{4}, \end{aligned}$$

Таким образом, интенсивность третьей гармоники отражает мультиплетную ГП третьего порядка  $\langle \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} \hat{I}_{3z} \rangle$ . Из второй гармоники можно определить величины  $\langle \hat{I}_{1z} \hat{I}_{3z} \rangle$  и  $\langle \hat{I}_{2z} \hat{I}_{3z} \rangle$ :

$$\begin{aligned} \langle \hat{I}_{1z} \hat{I}_{3z} \rangle &= 2 \left( A_{1 \rightarrow 2}^{(2)} + A_{3 \rightarrow 4}^{(2)} \right) = 2A_{\alpha_1 \alpha_3 \rightarrow \alpha_1 \beta_3}^{(2)}, \\ \langle \hat{I}_{2z} \hat{I}_{3z} \rangle &= 2 \left( A_{1 \rightarrow 2}^{(2)} + A_{5 \rightarrow 6}^{(2)} \right) = 2A_{\alpha_2 \alpha_3 \rightarrow \alpha_2 \beta_3}^{(2)}. \end{aligned} \quad (5.3.13)$$

Такой способ определения величин является по сути дела усреднением по состояниям “лишнего” спина. Полная интенсивность спектра при  $n = 1$  позволяет определить интегральную ГП соответствующего спина. Например, суммируя интенсивности всех ЯМР-линий третьего спина при  $n = 1$ , мы получаем  $\langle \hat{I}_{3z} \rangle$ :

$$\langle \hat{I}_{3z} \rangle = A_{1 \rightarrow 2}^{(2)} + A_{3 \rightarrow 4}^{(2)} + A_{5 \rightarrow 6}^{(2)} + A_{7 \rightarrow 8}^{(2)}. \quad (5.3.14)$$

Этот результат не зависит от мультиплетной ГП любого порядка.

Интенсивности остальных восьми линий спектра можно проанализировать аналогичным образом и определить оставшиеся три интересующих нас величины  $\langle \hat{I}_{1z} \rangle$ ,  $\langle \hat{I}_{2z} \rangle$ ,  $\langle \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} \rangle$ .

Спектр ГП трех спинов  $\frac{1}{2}$  при  $\varphi = \pi/6$  также показан на Рис.5.17а (нижний спектр). В это примере считалось, что неравновесные населенности состояний считались равными (5.3.5):  $P_1 = P_{\alpha\alpha\alpha} = \sqrt{7}$ ,  $P_2 = P_{\alpha\alpha\beta} = \sqrt{5}$ ,  $P_3 = P_{\alpha\beta\alpha} = \sqrt{3}$ ,  $P_4 = P_{\alpha\beta\beta} = 1$ ,  $P_5 = P_{\beta\alpha\alpha} = 1$ ,  $P_6 = P_{\beta\alpha\beta} = 1$ ,  $P_7 = P_{\beta\beta\alpha} = \sqrt{3}$  и  $P_8 = P_{\beta\beta\beta} = \sqrt{5}$ . Это соответствует случаю ХПЯ в сильном поле, образующейся при геминальной рекомбинации РП в жидкости. Здесь считалось, что (1) в РП все ядра принадлежали одному радикалу, (2) отношение их констант СТВ  $a_1 = 3a_3, a_2 = 2a_3$ , (3) внешнее магнитное поле  $B_{pol}$  было гораздо больше  $a_1, a_2, a_3$  и (4)  $2(g_1 - g_2)B_{pol} = a_3$  (где  $g_1, g_2$  –

$g$ -факторы радикалов). Населенности состояний  $P_i$  рассчитывались в рамках модели Адриана [139]. Двумерные спектры ЯМР системы показаны на Рис.5.17в. Суммарная интенсивность всех линий каждого спина при  $n = 1$  равна его интегральной ХПЯ (5.3.14), спектры для  $n = 2$  дают мультиплетную ХПЯ второго порядка (5.3.13) – три величины  $\langle \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} \rangle$ ,  $\langle \hat{I}_{1z} \hat{I}_{3z} \rangle$  и  $\langle \hat{I}_{2z} \hat{I}_{3z} \rangle$ . При  $n = 3$  получается чистый спектр мультиплетной поляризации трех спинов (5.3.11).

Системы с большим числом спинов можно анализировать аналогичным образом. Мультиплетный эффект  $k$ -го порядка не проявляется в гармониках более высокого, чем  $k$ , порядка. Последовательно анализируя спектры на  $N$  гармониках от  $n = N$  до  $n = 1$ , можно определить величины мультиплетной ГП всех порядков и интегральные поляризации спинов. От вкладов мультиплетной ГП более высокого порядка в гармоники более низкого порядка легко избавиться, проводя усреднение по соответствующим линиям в спектрах, как показано в (5.3.14).

Дополнительного разделения спиновых порядков можно добиться, если прикладывать к системе не один РЧ-импульс, а последовательность спинового эха – два неселективных импульса (с фазой  $X$  во вращающейся системе отсчета) с варьируемой задержкой между ними  $\tau$  и углами поворота намагниченности  $\varphi \in [0, 2\pi]$  и  $\pi$ . Для двухспиновой системы известно, что сигналы эха – намагниченности спиновой системы в момент времени  $2\tau$  – “в фазе” (т.е., вдоль оси  $Y$ ) и “вне фазы” (вдоль оси  $X$ ) содержат вклады только интегральной ГП и только мультиплетной поляризации двух спинов, соответственно. Можно показать (здесь эти расчеты не приводятся), что для системы с большим числом спинов все вклады от порядков нечетного числа спина (интегральная ГП, мультиплетная ГП 3, 5 и тд. спинов) дают вклад только в сигнал эха “в фазе”, а от порядка четного числа спинов (мультиплетная ГП 2, 4, 6 и тд. спинов) – только в сигнал “вне фазы”. При этом разложение сигналов эха в ряд Фурье по углу  $\varphi$  позволяет полностью разделить вклады различных порядков, как и в простом случае двухспиновой системы [292, 293, 294, 295].

Рассмотрим экспериментальный пример анализа спиновых порядков в многоядерных системах.

### 5.3.3 Двумерный нутационный анализ спектров ХПЯ в многоспиновых системах

Здесь мы рассмотрим ХПЯ, образующуюся при фотолизе циклического кетона циклодеканона  $C_{10}H_{18}O$  в нулевом поле  $B_{pol}$ . ХПЯ эксперимент проводился в соответствии с протоколом 5.1, характерные времена проведения эксперимента  $\tau_p + \tau_e + \tau_{fv}$  выбирались достаточно длинными (порядка 1.5 секунды), так что в системе имел место эффективный перенос поляризации с напрямую поляризовавшихся протонов, на остальные протоны. Схема реакции, приводившей к образованию ХПЯ – реакции Норриша первого типа [291] – приведена на Рис.5.18. В данном случае образуются два поляризованных продукта – в реакции частично восстанавливается исходный кетон (продукт I), кроме того, образуется альдегид (продукт II) [296]. Как и в случае ундеканона (С-11, см. Рис.5.16) в кетоне напрямую поляризованы только две группы ядер в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениях [291]. Остальные спины приобретают ХПЯ за счет ее перераспределения в молекуле, в данном случае выполняются условия эффективного переноса ГП за счет сильной связи спинов.

Для анализа спиновых порядков в поляризованных спектрах были измерены спектры ХПЯ для большого числа углов  $\varphi$ . Далее были рассчитаны интенсивности всех Фурье-гармоник в спектрах, которые приведены на Рис.5.19 и Рис.5.20 для  $\alpha\text{-CH}_2$  протонов продукта I и  $=\text{CH}_2$  протонов продукта II, соответственно.

На Рис.5.19 для  $\alpha\text{-CH}_2$  протонов приведены спектры, соответствующие гармоникам с первой по шестую. Видно, что даже для шестой гармоники наблюдается достаточно интенсивная ХПЯ, это свидетельствует о том, что в спиновой системе имеет место не только перенос ГП, приводящий к непрямой поляризации спинов, но и мультиплетная ХПЯ высокого порядка, т.е. неравновесная взаимная ориентация большого числа спинов – спиновая запутанность. В то время как вид спектра  $\alpha\text{-CH}_2$  протонов при  $n = 1$  (спектр их интегральной ХПЯ) практически совпадает с их спектром в равновесных условиях, при  $n > 1$  спектры выглядят иначе: они отражают взаимную ориентацию спинов и имеют “антифазный” характер. Аналогичным образом ведут себя и протоны  $=\text{CH}_2$  группы продукта II, для которых наблюдается существенная мультиплетная ХПЯ при  $n \leq 3$  и несколько меньшая поляризация при  $3 < n \leq 5$ . Таким образом, перенос поляризации в слабом поле в системе большого

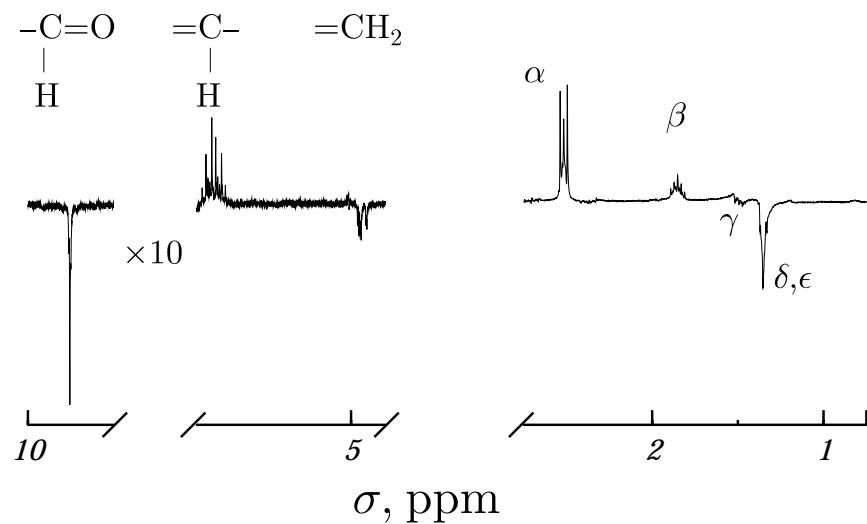
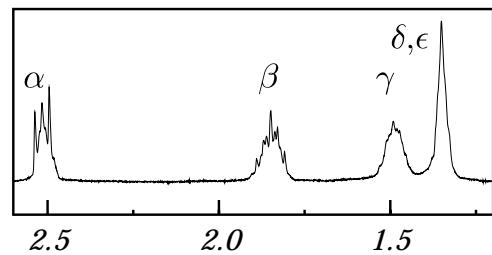
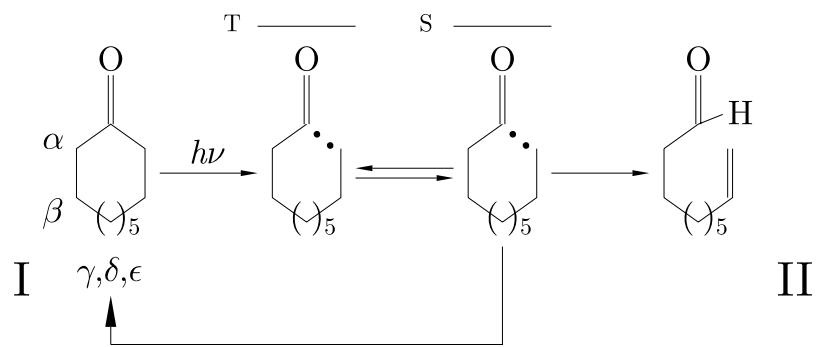


Рис. 5.18: Фотолиз циклодеканона (С-10): схема реакции (вверху), спектр ЯМР (вставка) и ХПЯ при  $\varphi = \pi/4$  и  $B_{pol} = 20$  мТ (внизу). Линии продуктов I и II находятся в правой и левой частях спектров.  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  и  $\epsilon$  обозначают группы протонов кетона I.

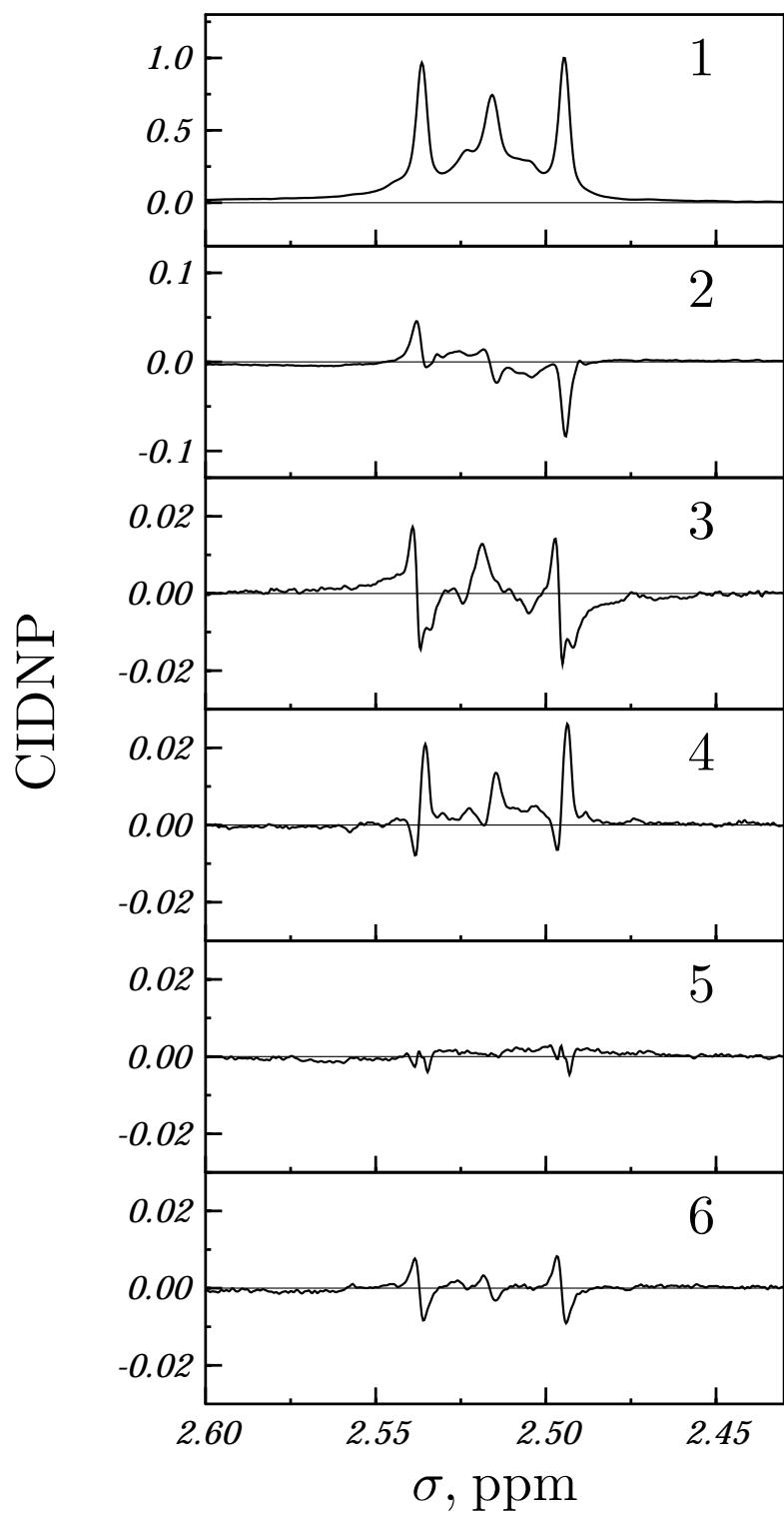


Рис. 5.19: Спектры ХПЯ  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> протонов циклодеканона на различных гармониках (пронумерованы числами).

числа связанных спинов сопровождается возникновением интенсивной мультиплетной ГП, которую здесь предлагается объяснить сильной связью спинов в системе, в результате которой начальная поляризация эффективно распределяется по коллективным собственным состояниям системы.

## 5.4 Эффекты спиновой релаксации в системе сильно связанных спинов

В данном разделе будут исследованы эффекты продольной спин-спиновой релаксации в системе связанных спинов. Это исследование приобретает особый интерес в связи с изучавшимися здесь эффектами переноса ГП между сильно связанными спинами в слабых магнитных полях. Поскольку в случае релаксации собственные состояния системы также представляют из себя коллективные состояния спинов, представляет интерес выяснение вопроса о том, как релаксируют их населенности в слабом поле. Во-первых, в этом случае может иметь место взаимное влияние спинов друг на друга, например, в системе быстро и медленно релаксирующих спинов. Во-вторых, представляет интерес, как антипересечения спиновых уровней проявляются в зависимости скорости релаксации от внешнего магнитного поля. Ответы на эти вопросы будут получены в данном разделе, где также будет проведено сравнение расчетов полевой зависимости продольной релаксации с экспериментальными данными для молекулы гистидина, которые были получены С. Е. Корчаком, А. В. Юрковской и Х.-М. Фитом в Свободном университете Берлина.

Исследования спиновой релаксации, в особенности, их зависимости от внешнего магнитного поля, позволяют получать информацию о механизмах и характерных временах молекулярной подвижности и определять времена корреляции движений. В простейшем случае спина, релаксирующего благодаря флуктуациям локального магнитного поля, скорость его продольной ( $T_1$ ) релаксации  $R_1$  дается выражением [177]:

$$R_1 = \frac{1}{T_1} = (\delta B)^2 \frac{\tau_C}{1 + (\omega \tau_C)^2} \quad (5.4.1)$$

Здесь  $\tau_C$  – время корреляции движения,  $\omega$  - частота ларморовой прецессии спина, пропорциональная внешнему магнитному полю  $B$ ,  $\delta B$  – амплитуда флуктуаций ло-

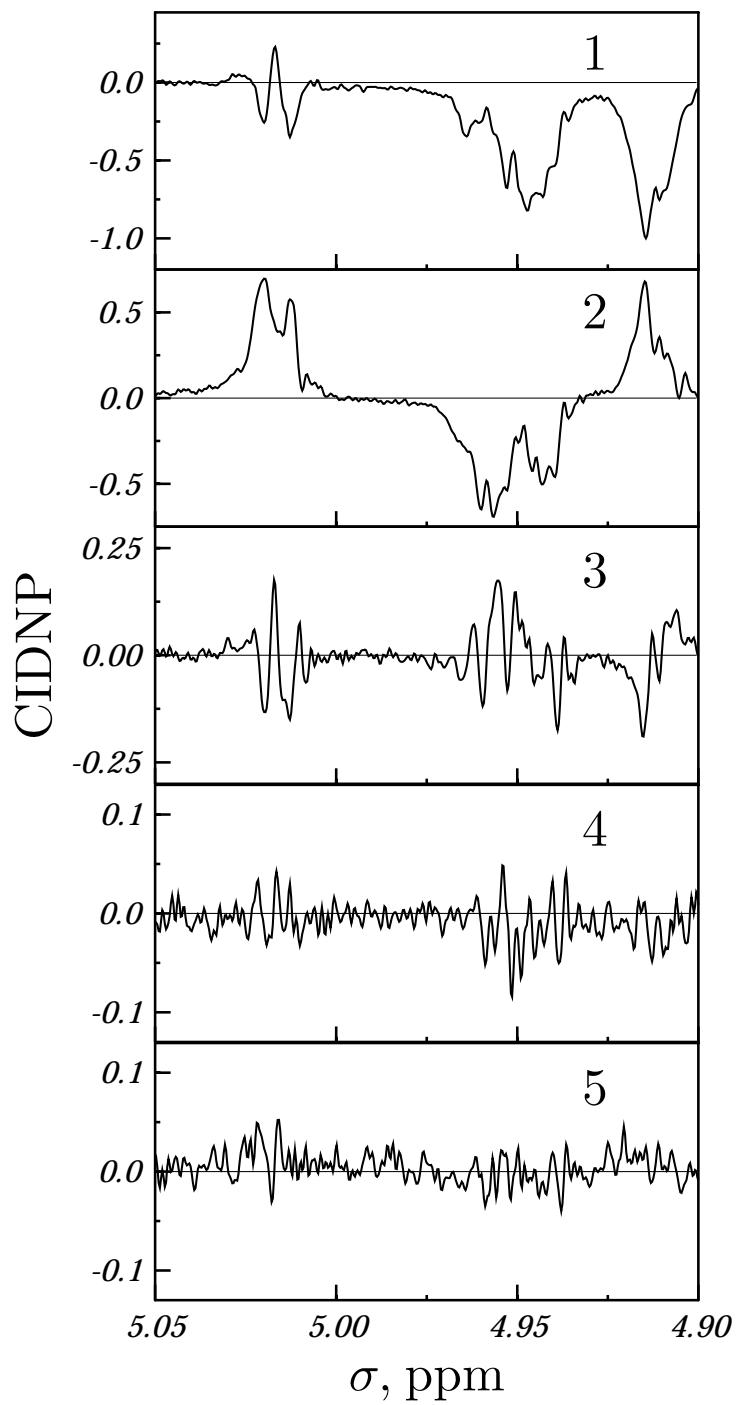


Рис. 5.20: Спектры ХПЯ  $=\text{CH}_2$  протонов продукта II на различных гармониках (пронумерованы числами).

кального поля. Скорости релаксации зависят от величины внешнего магнитного поля либо из-за зависимости  $\delta B$  от  $B$ , либо из-за знаменателя в формуле (5.4.1). Величина  $\delta B$  может зависеть от  $B$ , например, в случае релаксации, вызванной модуляцией анизотропии химического сдвига. Зависимость от  $\omega$  (т.е. от внешнего магнитного поля) возникает при переходе от ситуации быстрых движений ( $\omega\tau_C \ll 1$ ) к ситуации медленных движений ( $\omega\tau_C \gg 1$ ): в первом случае  $R_1$  не зависит от  $\omega$ , а во втором  $R_1$  пропорциональна  $1/\omega^2$ . Таким образом, при  $\omega\tau_C \sim 1$  в полевой зависимости  $R_1$  возникает ступенчатая особенность, из ее положения можно определить величину  $\tau_C$  из экспериментальных данных для зависимости скорости продольной релаксации от магнитного поля.

Измерения релаксационной дисперсии – зависимости скорости ядерной спиновой релаксации от магнитного поля, основанные на быстром переключении полей, являются эффективным методом определения подвижности молекул, в том числе, биологических макромолекул [297, 298, 299, 300]. К сожалению, во всех работах исследуется только релаксация намагниченности всего образца, а не отдельных спинов, таким образом, не удается комбинировать быстрое переключение поля с достижением высокого разрешения в спектре ЯМР.

Исследования спиновой релаксации с получением информации для индивидуальных протонов стали возможны с использованием механического устройства переключения поля, созданного в Свободном университете Берлина, в котором весь датчик ЯМР-спектрометра перемещается при помощи шагового двигателя между полями в диапазоне 0-7 Т [43, 44]. Это позволило получать информацию для отдельных спинов и исследовать специфические особенности их релаксации в широком диапазоне магнитных полей.

В связи с результатами недавних экспериментов, проведенных в Свободном университете Берлина, возникает необходимость уточнения теории продольной релаксации в слабых магнитных полях. Поскольку в экспериментах изучалась продольная спиновая релаксация протонов небольших молекул, из формулы (5.4.1) следует ожидать отсутствие зависимости времени релаксации  $T_1$  от поля. Действительно, для протонов основным механизмом релаксации является диполь-дипольный, в котором фактор  $\delta B$  не зависит от поля (модуляции химсдвига для протонов несущественны), кроме того, в экспериментах изучались малые молекулы, для которых  $\tau_C \sim 100$  ps,

что дает  $\omega\tau_C \ll 1$  во всем диапазоне полей 0-7 Т. Тем не менее, в экспериментах была обнаружена существенная зависимость скорости релаксации индивидуальных протонов от магнитного поля  $B$ . Для их объяснения требуется соответствующее развитие теории, которое будет проведено в данной работе. Здесь мы будем рассматривать наличие спин-спиновых взаимодействий как основной фактор, влияющий на зависимость скорости релаксации от внешнего магнитного поля. Таким образом, влияние спин-спиновых взаимодействий на релаксационные процессы будет рассматриваться как явление, родственное изученным выше эффектам переноса ГП за счет сильной связи спинов. Несмотря на то, что релаксация является стохастическим процессом, а перенос ГП – когерентным динамическим, оба явления имеют близкую природу.

Измерения релаксации проводились следующим образом. Сначала спиновая система релаксировала время  $\tau_R$  к равновесию в поле  $B_R$ , где она приобретала начальную продольную намагниченность (шаг 1); затем за время  $\tau_{fv}$  магнитное поле переключалось с начальной величины  $B_R$  до промежуточной  $B_{int}$  (шаг 2); где системы релаксировала к термическому равновесию при  $B = B_{int}$  в ходе времени  $\tau$  (шаг 3); далее за время  $\tau_{fv}$  поле переключалось от  $B_{int}$  до поля ЯМР-спектрометра  $B_0$  (шаг 4); где регистрировался импульсный ЯМР-спектр (шаг 5). Зависимость интенсивности сигналов ЯМР отдельных спинов от варьируемой задержки  $\tau$  дает кинетику релаксации, из которой можно определить времена  $T_1$  для отдельных спинов. Зависимость  $T_1$  от поля  $B_{int}$  является релаксационной дисперсией. Выбор начального поля  $B_R$  определяется оптимизацией соотношения сигнал/шум: поскольку амплитуда изменения сигналов ЯМР в зависимости от  $\tau$  пропорциональна  $|B_R - B_{int}|$ , для полей, меньших  $B_0/2$  следует использовать  $B_R = B_0$ , в противном случае следует выбрать  $B_R = 0$ . В экспериментах результаты, полученные для разных значений  $B_R$ , совпадают в пределах точности измерений. Для определенности все расчеты будут проводиться для  $B_R = B_0$ . Для описания релаксации в произвольном магнитном поле будет использоваться теория Рэдфильда [301], здесь мы будем полностью пренебречь процессами релаксации в ходе переключения поля, происходящего за время  $\tau_{fv}$ .

### 5.4.1 Метод расчета релаксационных эффектов

Не зависящий от времени гамильтониан системы  $K$  спинов, связанных скалярными спин-спиновыми взаимодействиями, который определяет ее динамическое поведение,дается формулой (5.2.15). В зависимости от величины внешнего магнитного поля величины констант  $|J_{ij}|$  могут быть меньше или порядка  $|\nu_i - \nu_j|$  либо намного больше, тогда реализуются случаи соответственно сильно и слабо связанных спинов. Эффекты релаксации вызываются случайными флуктуациями зависящей от времени части полного гамильтониана  $\hat{\mathcal{H}}_s$ . Здесь будет рассматриваться простейший механизм релаксации спинов, вызванной взаимодействием со случайными локальными полями  $\mathbf{B}_i$ , амплитуда которых не зависит от величины внешнего магнитного поля. Для упрощения задачи изменения локальных полей для разных спинов будут считаться статистически независимыми. Тогда зависящую от времени часть гамильтониана можно записать в виде [302]:

$$\hat{\mathcal{H}}_s(t) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^K \left( B_{i+}\hat{I}_{i+} + B_{i-}\hat{I}_{i-} + B_{iz}\hat{I}_{iz} \right), \quad (5.4.2)$$

Здесь  $B_{i+}$ ,  $B_{i-}$  и  $B_{iz}$  – компоненты случайного локального поля для  $i$ -го спина, которые считаются независимыми от магнитного поля. Здесь будет рассмотрен только случай быстрых движений (коротких времен корреляции  $\tau_C$ ), когда скорость релаксационного перехода между двумя собственными состояниями  $\mu$  и  $\nu$  ( $\mu \neq \nu$ ) системы имеет вид [177, 302]:

$$R_{\mu\nu} = 2\tau_C \left\{ |\langle \mu | \hat{\mathcal{H}}_s(t) | \nu \rangle| \right\}_{Av} \quad (5.4.3)$$

Здесь  $\{\dots\}_{Av}$  означает усреднение по времени. При этом средние значения полей связаны с обычными временами релаксации следующим образом [177, 302]:

$$\tau_C\{B_{i+}^2\}_{Av} = \tau_C\{B_{i-}^2\}_{Av} = 2\tau_C\{B_{iz}^2\}_{Av} = \frac{1}{T_1^i}, \quad (5.4.4)$$

где  $T_1^i$  – время продольной релаксации изолированного  $i$ -го спина. Если предположить, что спины связаны слабо, приведенные выше формулы описывают систему независимо релаксирующих спинов, для которых времена  $T_1$ -релаксации равны  $T_1^i$ . При произвольной величине магнитного поля поведение спиновой системы сложнее, поскольку релаксация идет между собственными состояниями системы, которые не характеризуются квантовыми числами отдельных спинов. Поэтому можно ожидать

взаимного влияния спинов на их релаксацию и особенностей в полях антипересечения спиновых подуровней (см. ниже).

Для расчета релаксационной дисперсии поступим следующим образом. Предположим, что система приобретает начальную (равновесную) поляризацию в поле  $B_0$ , тогда элементы ее матрицы плотности  $\hat{\rho}$  имеют вид:

$$\rho_{\mu\nu} = p_\mu^0 \delta_{\mu\nu}, \quad (5.4.5)$$

где населенность  $\mu$ -го собственного состояния  $p_\mu^0$  определяется значением  $Z$ -проекции полного спина  $I_z^\mu$  в этом состоянии:

$$p_\mu^0 = \frac{1}{Z_0} \exp\left(-\frac{h\nu_0(B_0)I_z^\mu}{k_B T}\right) \approx \frac{1}{Z_0} \left(1 + \frac{h\nu_0(B_0)I_z^\mu}{k_B T}\right). \quad (5.4.6)$$

Здесь  $Z_0$  – статистическая сумма (обеспечивающая  $\text{Tr}\{\hat{\rho}\} = 1$ ), все формулы приведены для высокотемпературного приближения:  $k_B T \gg h\nu_0$ . Далее, мы считаем, что переключение поля  $B_0 \rightarrow B_{int}$  происходит мгновенно, пренебрегая эффектами релаксации в ход переключения. При этом динамическое смешивание состояний также несущественно, поскольку смешиваться могут только состояния с одинаковым значением  $I_z^\mu$ , которые изначально имеют равные населенности в соответствии с формулой (5.4.6) и сохраняют их в ходе переключении поля. Также мы полностью исключаем из рассмотрения фазовую релаксацию, считая, что элементы матрицы плотности  $\hat{\rho}$  в собственном базисе равны нулю во все моменты времени. Благодаря этому можно рассматривать релаксационное уравнение не для полной матрицы плотности, а только для ее диагональных элементов в собственном базисе гамильтониана. Поэтому заменим матрицу плотности  $\hat{\rho}$  вектором-столбцом  $\mathbf{p}$ , составленным из населенностей собственных состояний:

$$\mathbf{p} = \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ \vdots \\ p_{2^K} \end{pmatrix}. \quad (5.4.7)$$

Для него можно записать следующее уравнение [177, 303]:

$$\frac{d\mathbf{p}(t)}{dt} = \hat{R}(\mathbf{p}(t) - \mathbf{p}_{int}), \quad \mathbf{p}(t=0) = \mathbf{p}_0. \quad (5.4.8)$$

Недиагональные элементы  $R_{\mu\nu}$  релаксационной матрицы  $\hat{R}$  заданы формулой (5.4.3), а диагональные имеют вид:

$$R_{\mu\mu} = - \sum_{\nu \neq \mu} R_{\mu\nu} = - \sum_{\nu \neq \mu} R_{\nu\mu}. \quad (5.4.9)$$

Стационарное значение  $\mathbf{p}$  – столбец равновесных населенностей в поле  $B = B_{int}$ :

$$p_\mu^{int} = \frac{1}{Z_0} \exp \left( -\frac{h\nu(B_{int})I_z^\mu}{k_B T} \right) \approx \frac{1}{Z_0} \left( 1 + \frac{h\nu(B_{int})I_z^\mu}{k_B T} \right) \quad (5.4.10)$$

Уравнение для  $\mathbf{p}$  решалось численно, наконец, для получения времен  $T_1^i$  рассматривалась эволюция  $Z$ -намагниченности каждого ядра  $\langle I_{iz} \rangle = \text{Tr}\{\hat{\rho}\hat{I}_{iz}\}$  как функция задержки  $\tau$  после переключения поля  $B_{int} \rightarrow B_0$ . Здесь рассматривались две предельных ситуации адиабатического и внезапного для этого скачка поля, данные приближения подробно обсуждались в разделе 5.2. В первом случае населенности собственных состояний не изменяются с ходом переключения поля, а во втором средние значения спиновых операторов до переключения поля и после него совпадают. В общем случае произвольной скорости изменения поля следует численно решать уравнение Лиувилля для матрицы плотности  $\hat{\rho}$  с зависящим от времени гамильтонианом системы. Намагниченности всех спинов  $\langle I_{iz} \rangle$  релаксируют от начального значения

$$M_0 = \sum_{I_z^\mu = -K/2}^{K/2} I_z^\mu p_\mu^0 f(I_z^\mu) \approx \frac{1}{Z_0} \sum_{I_z^\mu = -K/2}^{K/2} I_z^\mu f(I_z^\mu) \left( 1 + \frac{h\nu_0(B_0)I_z^\mu}{k_B T} \right). \quad (5.4.11)$$

до конечного

$$M_{int} = \sum_{I_z^\mu = -K/2}^{K/2} I_z^\mu p_\mu^{int} f(I_z^\mu) \approx \frac{1}{Z_0} \sum_{I_z^\mu = -K/2}^{K/2} I_z^\mu f(I_z^\mu) \left( 1 + \frac{h\nu_0(B_{int})I_z^\mu}{k_B T} \right). \quad (5.4.12)$$

Здесь  $f(I_z^\mu)$  – статистический вес  $\mu$ -го состояния.

Эффективные времена  $T_1$  рассчитывались по формуле:

$$T_1^i = \frac{1}{M_0 - M_{int}} \int_0^\infty \{ \langle I_{iz} \rangle(t) - M_{int} \} dt \quad (5.4.13)$$

Для моноэкспоненциальных зависимостей  $\langle I_{iz} \rangle(\tau)$  эта формула дает точный результат для  $T_1^i$ . В более общем случае такой способ определения времени релаксации не является точным, тем не менее, (5.4.13) позволяет оценить эффективное время изменения кинетики намагниченности  $i$ -го спина. Для получения кривых релаксационной дисперсии для каждого спина рассчитывались интегралы (5.4.13) при различных значениях магнитного поля  $B_{int}$ .

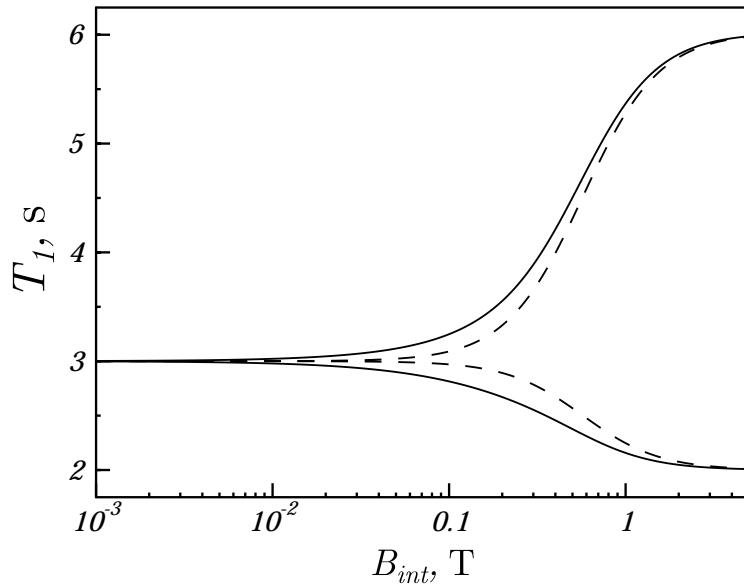


Рис. 5.21: Релаксационная дисперсия  $T_1^i(B_{int})$  для двухспиновой системы при адиабатическом (сплошные линии) и внезапном (пунктирные линии) переключении поля  $B_{int} \rightarrow B_0$ . Параметры расчета:  $J_{12} = 15$  Hz,  $\sigma_2 - \sigma_1 = 1$  ppm,  $T_1^1 = 2$  s,  $T_1^2 = 6$  s.

#### 5.4.2 Результаты для двухспиновой и трехспиновой систем

Полевые зависимости времен  $T_1^i$  для двухспиновой системы приведены на Рис.5.21. При обоих режимах изменения поля  $B_{int} \rightarrow B_0$  в сильных магнитных полях (где спины связаны слабо) два спина релаксируют с индивидуальными “естественными” временами релаксации  $T_1^i$ , однако в слабых полях, где спины связаны сильно, они релаксируют с одинаковым, общим временем  $T_1$ . В зависимости от режима переключения поля  $B_{int} \rightarrow B_0$  промежуточная часть кривой релаксационной дисперсии выглядит по-разному, тем не менее, качественно ситуация остается прежней. В слабом поле имеет место сильное взаимное влияние спинов друг на друга, в результате которого быстрорелаксирующий спин начинает релаксировать медленнее, а медленно релаксирующий – быстрее. Эта закономерность должна иметь место для любой сильно связанной спиновой системы, в которой в сильном поле времена релаксации спинов различны.

Далее, рассмотрим полевые зависимости  $T_1^i$ , которые приведены на Рис.5.22 для трехспиновой системы. В сильных полях спины релаксируют с естественными вре-

менами  $T_1^i$ , которые задаются средними значениями их локальных полей. Однако в слабых полях, где имеет место сильная связь спинов, величины  $T_1^i$  для индивидуальных спинов становятся близкими друг к другу:  $T_1^1$  и  $T_1^2$  растут, в то время как  $T_1^3$  уменьшается. Этот результат является общим и не зависит от режима переключения поля. Однако в промежуточных полях есть различия в поведении релаксационной дисперсии в зависимости от режима скачка поля  $B_{int} \rightarrow B_0$ . При внезапном переключении поля (Рис.5.22а в поле  $B_{int}=0.3$  Т возникают острые пики (или провалы), положение которых соответствуют полю антипересечения уровней в трехспиновой системе (см.5.14), где также возникают особенности при переносе ГП. В частности,  $T_1^3(B_{int})$  растет с полем  $B_{int}$  немонотонно: в поле 0.3 Т имеется острый минимум. При адиабатическом режиме переключения поля (Рис.5.22б) кривые в промежуточной области выглядят иначе: в частности, для  $T_1^3$  в поле  $B_{int}=0.3$  Т имеется не острый минимум, а резкое ступенчатое изменение времени релаксации.  $T_1^1$  и  $T_1^2$  в этом поле ведут себя несколько более сложным образом. Причины, по которым в поле антипересечения уровней возникают особенности в полевой зависимости релаксационной дисперсии, те же, что и для полевых зависимостей эффективности переноса ГП, обсужденные в разделе 5.2.3. При антипересечении уровней их коэффициенты смешивания претерпевают резкие ступенчатые изменения. В результате, ступенчатым образом изменяются скорости релаксационных переходов  $R_{\mu\nu}$  (где один из уровней  $\mu$  или  $\nu$  испытывает антипересечение с другим уровнем). Для адиабатического переключения поля это приводит к ступенчатой особенности в поле 0.3 Т, для внезапного переключения ситуация несколько усложнена тем, что при проектировании матрицы плотности, диагональной в базисе собственных состояний в поле  $B_{int}$ , на состояния в поле  $B_0$  полевая зависимость релаксационной дисперсии ведет себя более сложным образом.

Разработанная здесь теория будет применена в следующем разделе для описания экспериментально измеренной релаксационной дисперсии для молекулы гистидина.

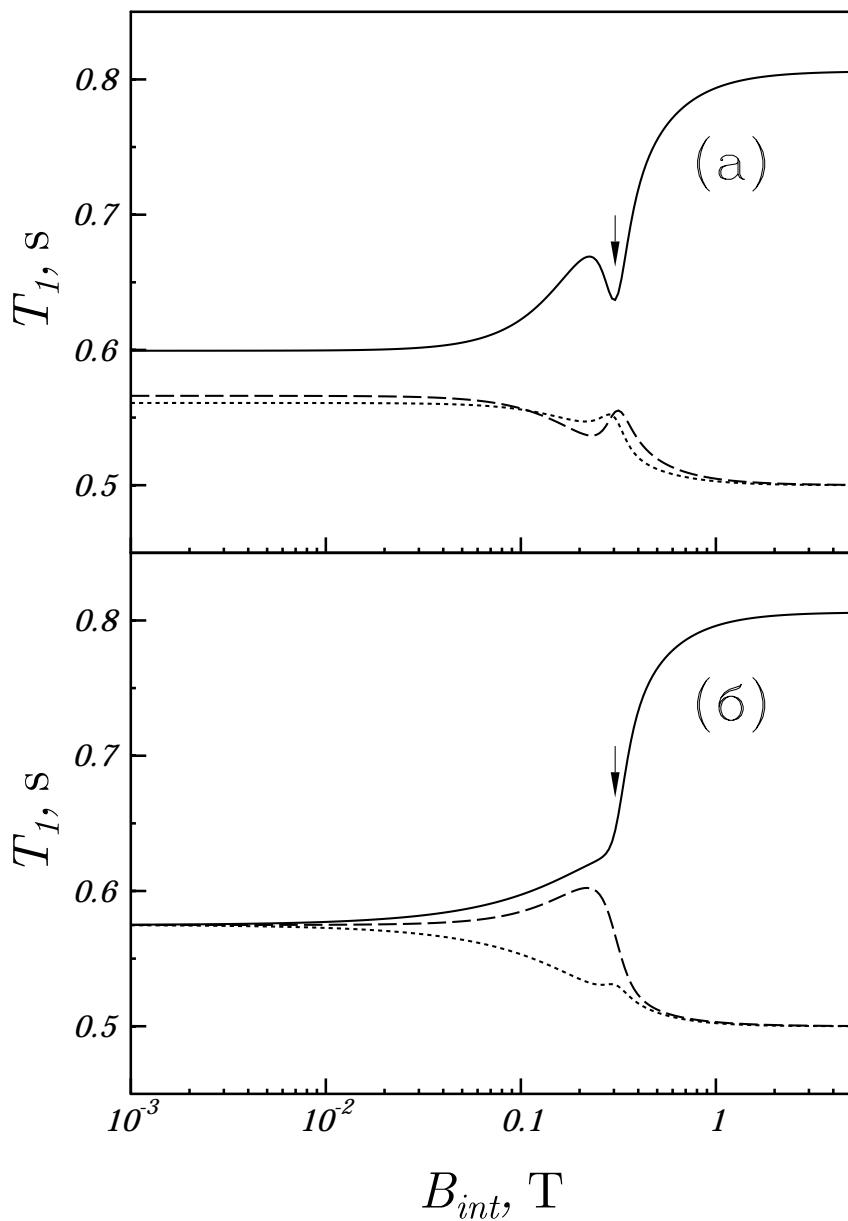


Рис. 5.22: Релаксационная дисперсия  $T_1^i(B_{int})$  для трехспиновой системы при внезапном (а) адиабатическом и (б) переключении поля  $B_{int} \rightarrow B_0$  для 1-го (сплошная линия), 2-го (пунктирная линия) и 3-го спина (точечная линия). Параметры расчета:  $\sigma_1=4.43$  ppm,  $\sigma_2=3.05$  ppm,  $\sigma_3=3.26$  ppm;  $J_{12}=4.8$  Hz,  $J_{13}=7.9$  Hz,  $J_{23}=-14.8$  Hz;  $T_1^1 = 0.8$  s,  $T_1^2 = T_1^3 = 0.5$  s.

### 5.4.3 Сравнение расчетов с экспериментальными данными для гистидина

Экспериментальные зависимости релаксационной дисперсии для протонов гистидина приведены на Рис.5.23. В молекуле имеются два ароматиченских протона в H2 и H4 положениях, два  $\beta\text{-CH}_2$  протона,  $\alpha\text{-CH}$  протон и три протона метильной группы (N-ацетильные протоны). Видно, что для всех протонов имеется существенная зависимость времени продольной релаксации от магнитного поля. Единственным исключением являются протоны N-ацетильной группы, которые не связаны спин-спиновыми взаимодействиями с другими протонами. Это подтверждает предположение о том, что для сравнительно небольшой молекулы гистидина во всем диапазоне полей выполняются условие быстрого движения, поэтому в данном случае зависимость скорости релаксации обусловлена спин-спиновыми взаимодействиями протонов. В данном случае все остальные пять протонов взаимодействуют друг с другом:  $\beta\text{-CH}_2$  протоны образуют AB-систему в поле 7 Т и взаимодействуют с  $\alpha\text{-CH}$  протоном и ароматическим протоном H4, который, в свою очередь, связан с другим кольцевым протоном H2. Величины химсдвигов  $\sigma_i$  и констант  $J_{ij}$  определялись из спектров ЯМР гистидина:

$$\begin{aligned}\sigma_{\beta_1} &= 3.015 \text{ ppm}, & \sigma_{\beta_2} &= 3.183 \text{ ppm}, & \sigma_\alpha &= 4.421 \text{ ppm}, \\ \sigma_{\text{H4}} &= 7.189 \text{ ppm}, & \sigma_{\text{H2}} &= 8.500 \text{ ppm}; \\ J_{\beta_1\beta_2} &= -15.2 \text{ Hz}, & J_{\beta_1\alpha} &= 8.32 \text{ Hz}, & J_{\beta_2\alpha} &= 4.93 \text{ Hz}, \\ J_{\beta_1\text{H4}} &= 0.8 \text{ Hz}, & J_{\beta_2\text{H4}} &= 0.85 \text{ Hz}, & J_{\text{H2}\text{H4}} &= 1.44 \text{ Hz}.\end{aligned}\tag{5.4.14}$$

В поле 7 Т все протоны релаксируют со своими “естественными” временами релаксации ввиду их слабой связи (у сильно связанных  $\beta\text{-CH}_2$  протонов “естественные” времена релаксации, по-видимому, совпадают). При переходе в более слабые поля условие сильной связи в первую очередь выполняется для трехспиновой системы  $\beta\text{-CH}_2$  протонов и  $\alpha\text{-CH}$  протона в полях  $B_{int} < 1$  Т, в результате, время релаксации последнего укорачивается более, чем в два раза, кроме того, в полевой зависимости имеется особенность в поле 0.3 Т, которая соответствует антипересечению уровней Рис.5.23 (внизу). В этом поле в молекуле триптофана, в которой система  $\beta\text{-CH}_2$  протонов и  $\alpha\text{-CH}$  протона характеризуется практически идентичными химическими

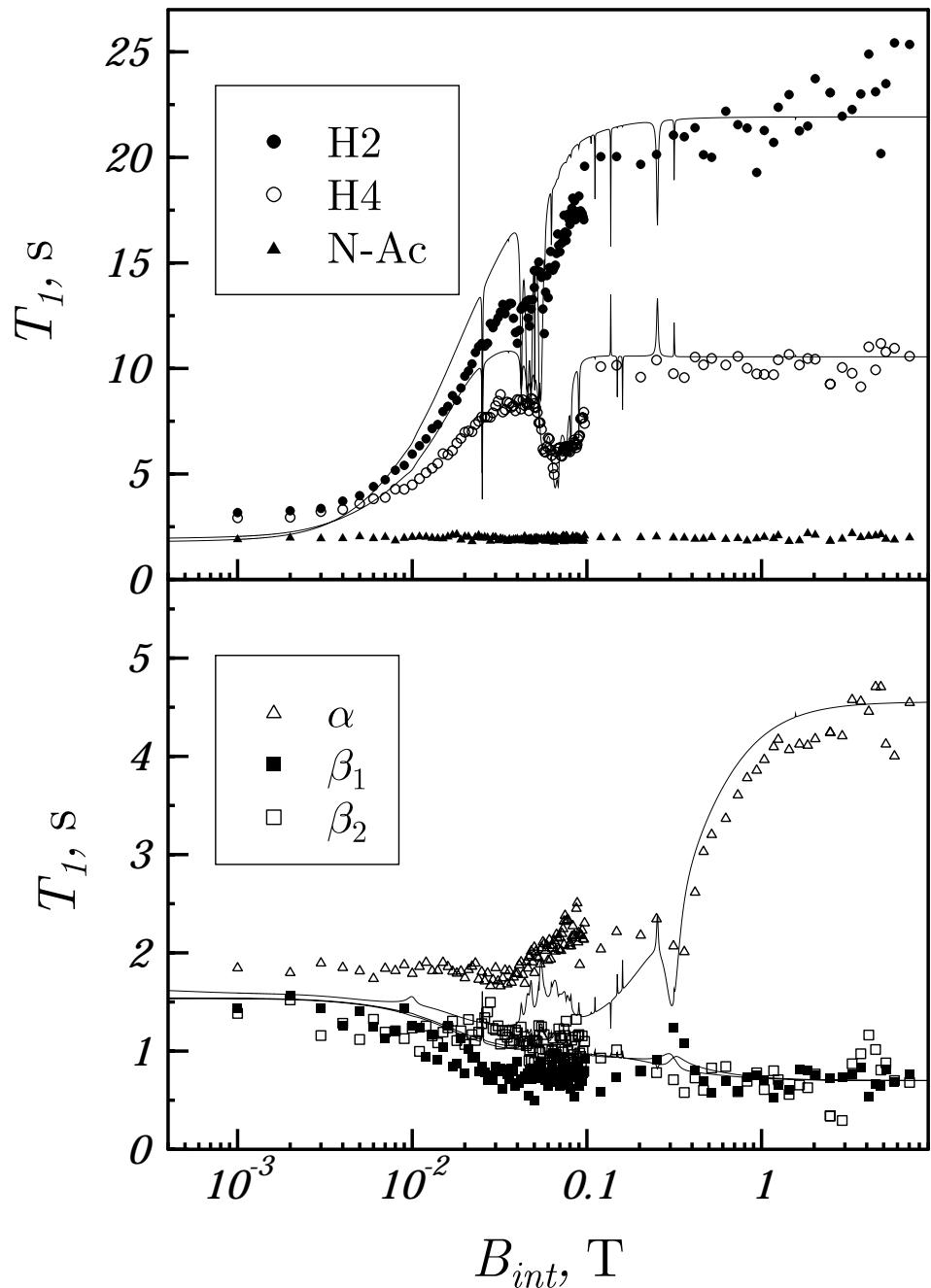


Рис. 5.23: Релаксационная дисперсия  $T_1^i(B_{int})$  протонов гистидина, сплошные линии - расчет. Значения химсдвигов  $\sigma_i$  и констант  $J_{ij}$  определялись из спектров ЯМР гистидина в 7 Т, времена  $T_1^i$  соответствуют временам  $T_1^i$  в слабом поле  $B_0$ .

сдвигами и константами  $J_{ij}$ , наблюдалась особенность в полевой зависимости ХПЯ (Рис.5.13).

Ароматические протоны имеют самые длинные времена релаксации в поле 7 Т, однако при переходе в слабые поля сначала выполняется условие сильной связи для H2 и H4 протонов, а затем – для протона H4 и  $\beta$ -CH<sub>2</sub> протонов (в полях меньше 0.1 Т). Таким образом, в слабых полях все пять протонов оказываются сильно связанными и стремятся релаксировать с близкими временами  $T_1^i$ . Изменения времен релаксации протонов при переходе в слабые поля весьма существенны. Например, скорость продольной релаксации H2 протона возрастает примерно в 7 раз. Отметим, что кривые релаксационной дисперсии для отдельных протонов ведут себя существенно немонотонным образом: в полях  $0.03 \text{ T} < B_{int} < 0.1 \text{ T}$  в полевых зависимостях имеются острые минимумы и максимумы (Рис.5.24). Они обусловлены антипесечениями уровней в этой области полей. Состояния пятиспиновой системы можно разбить на группы, характеризующиеся одинаковым значением  $I_z$ , равным  $\pm\frac{5}{2}$  (по одному состоянию),  $\pm\frac{3}{2}$  (по 5 состояний) и  $\pm\frac{1}{2}$  (по 10 состояний). Расчет показывает, что для спиновой системы протонов гистидина для подансамблей с  $I_z = \pm\frac{3}{2}$  либо  $\pm\frac{1}{2}$ , в диапазоне полей  $0.03 \text{ T} < B_{int} < 0.1 \text{ T}$  имеется большое число антипесечений ядерных спиновых подуровней с весьма малыми расщеплениями между ними. Ввиду последнего обстоятельства для пары антипесекающихся уровней переключение поля  $B_{int} \rightarrow B_0$ , по-видимому, является внезапным. В расчетах, которые хорошо качественно воспроизводят данную систему особенностей, считалось, что переключение поля осуществляется мгновенно. Это позволяет объяснить появление пиков в промежуточных полях (Рис.5.24) антипесечениями уровней энергии спиновой системы, обусловленными спин-спиновыми взаимодействиями.

Отметим, что расчетные кривые релаксационной дисперсии качественно согласуются с экспериментальными во всем диапазоне полей. Для достижения количественного согласия требуется усложнение последней. Во-первых, требуется рассматривать не только релаксацию, вызванную модуляцией локальных полей, но и релаксацию за счет диполь-дипольных взаимодействий спинов. Во-вторых, требуется рассмотрение полной релаксационной матрицы системы, а не только ее элементов, отвечающих релаксации населенностей. В-третьих, необходим точный учет реалистичного профиля переключения магнитного поля, поскольку он может влиять на определяемые

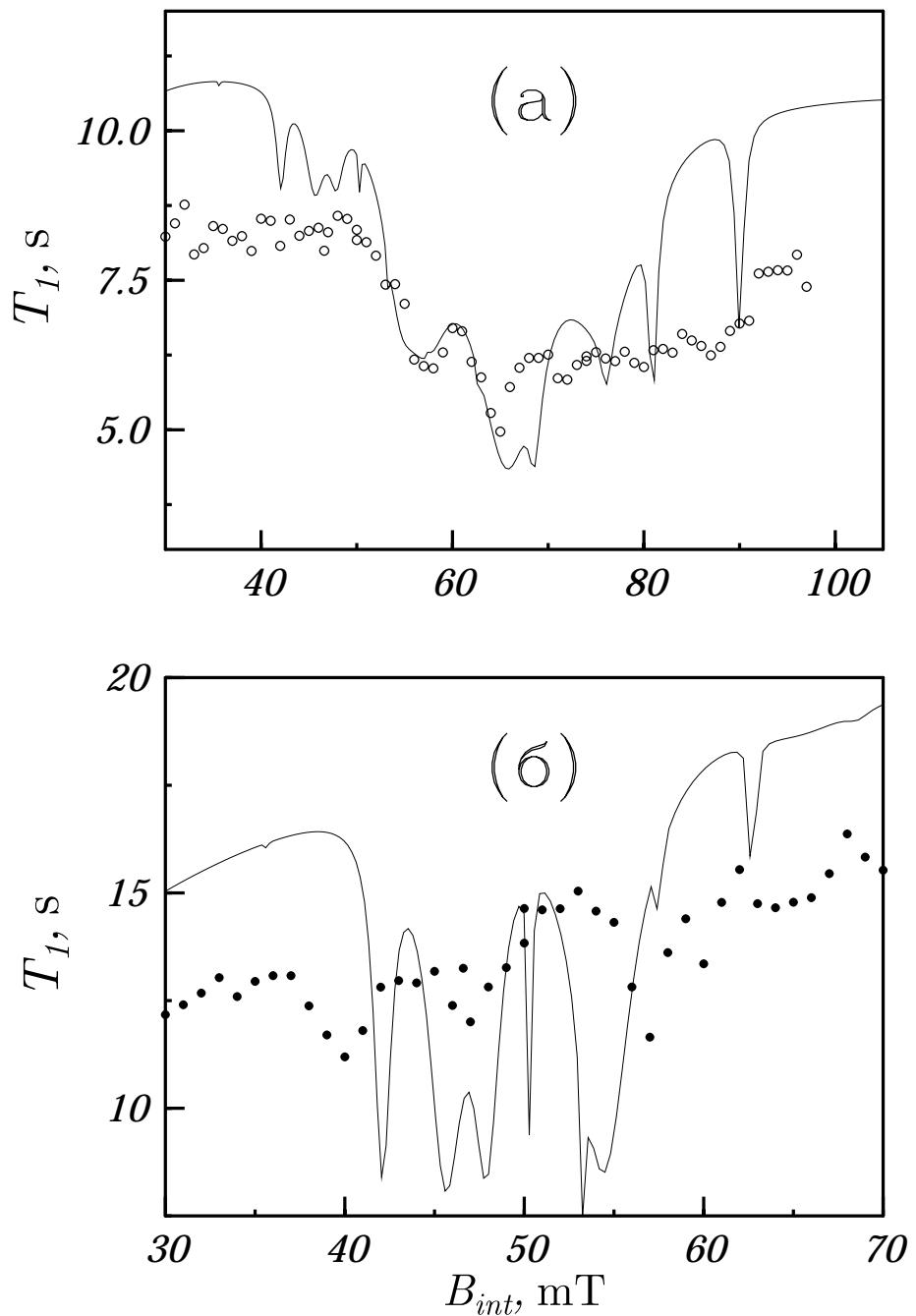


Рис. 5.24: Релаксационная дисперсия  $T_1^i(B_{int})$  протонов гистидина H2 (а) H4 (б) в области слабых полей. Сплошные линии – расчет.

времена релаксации индивидуальных спинов. Тем не менее, несмотря на все сделанные упрощения развитая здесь теория позволяет интерпретировать зависимости продольной релаксации от магнитного поля и объяснить особенности, наблюдаемые в промежуточных полях.

В заключение рассмотрим скорость релаксации всех протонов гистидина Рис.5.25. Видно, что даже коллективная релаксация всех протонов ведет себя достаточно сложным образом. Согласно простой классической формуле (5.4.1), в данном случае средняя скорость релаксации всех связанных протонов  $\langle R_1 \rangle = 1/\langle T_1 \rangle$  не должна зависеть от магнитного поля, поскольку для молекулы гистидина во всех полях выполняется условие быстрого движения и не ожидается зависимость величины  $\delta B$  от  $B_{int}$ . Тем не менее, наличие спин-спиновых взаимодействий обуславливает зависимость  $\langle R_1 \rangle$  от магнитного поля, приведенную на Рис.5.25. Расчетная зависимость качественно согласуется с экспериментальной, воспроизводится ступенчатое изменение  $\langle R_1 \rangle(B_{int})$  в полях порядка 0.01 Т, также воспроизводится пик в зависимости в полях 0.04-0.1 Т, обусловленный антипересечениями уровней.

Появление ступенчатого изменения при 0.01 Т связано с взаимным влиянием взаимодействующих спинов: быстро релаксирующие спины начинают релаксировать медленнее в слабых полях, а медленно релаксирующие – быстрее, однако и расчет, и эксперимент показывают, что вклад быстрых компонент в релаксацию в слабом поле более существенен.

Отметим, что острые особенности в полевой зависимости времен релаксации в диапазоне полей 0.04-0.1 Т возникают в тех же полях, где и пики в полевой зависимости ХПЯ H2 и H4 протонов гистидина (Рис.4.5). Это позволяет объяснить последние влиянием антипересечений ядерных спиновых подуровней в диамагнитной молекуле и переносом поляризации между ароматическими протонами и  $\beta\text{-CH}_2$  протонами гистидина.

Полученные результаты представляют большой интерес с точки зрения интерпретации данных по релаксационной дисперсии. Наличие сильной связи спинов является фактором, который нельзя игнорировать при описании явлений релаксации в слабых магнитных полях.

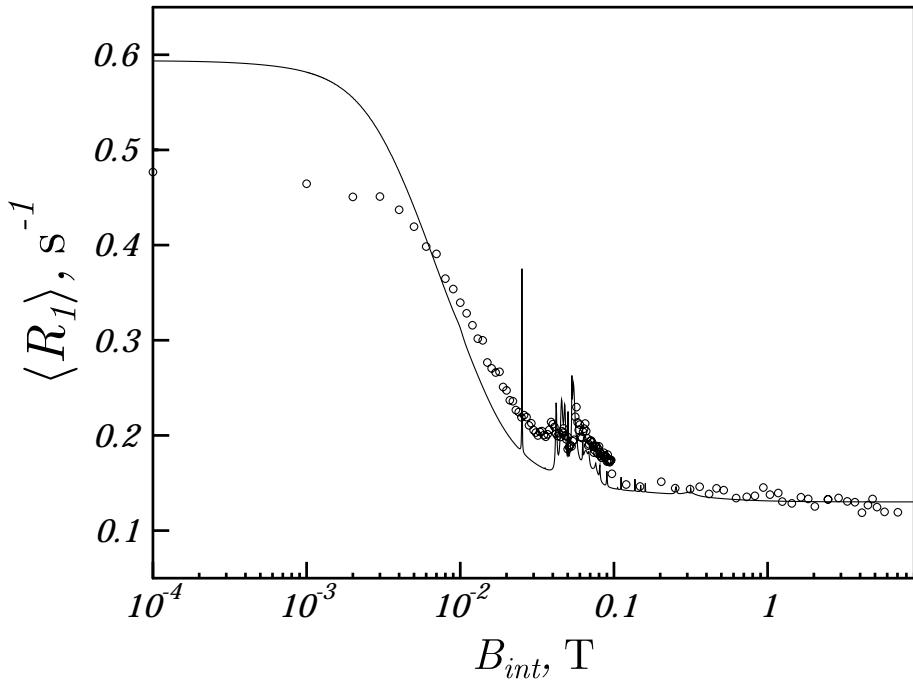


Рис. 5.25: Релаксационная дисперсия  $\langle R_1 \rangle(B_{int})$  всех протонов гистидина, кружки – эксперимент, сплошные линии – расчет. Значения химсдвигов  $\sigma_i$  и констант  $J_{ij}$  определялись из спектров ЯМР гистидина в 7 Т, времена  $T_1^i$  соответствуют временам  $T_1^i$  в слабом поле  $B_0$ .

## 5.5 Заключение

В данной главе развит теоретический подход к описанию когерентного переноса гиперполяризации между сильно связанными ядерными спинами в ЯМР-эксперименте с использованием переключения поля.

Показано, что только лишь условие сильной связи спинов не обеспечивает эффективного переноса ГП, но также требуется, чтобы времена приготовления поляризации, ее свободной эволюции либо переключения поля были достаточно длинными по сравнению с обратными значениями констант спин-спиновых взаимодействий между ядрами. Показано, что кинетика переноса ГП содержит характерные квантовые биения, что говорит о когерентной природе явления. Предсказаны теоретически характерные особенности в полевой зависимости ГП, появляющиеся в полях, где имеют место антипересечения ядерных спиновых подуровней поляризованной молекулы. В слабых полях, как и в случае экспериментов TOCSY, ГП может переноситься между спинами, при отсутствии их прямого спин-спинового взаимодействия, но при наличии между ними цепочки взаимодействующих спинов, каждый из которых сильно

связан со своими соседями. Как и в случае TOCSY перераспределение ГП в молекуле в этом случае происходит когерентным образом.

Теория, развитая здесь применима для описания распределения ГП в различных экспериментах, в том числе, в экспериментах с использованием ХПЯ и ПИП. Отметим, что сильная связь спинов может обеспечиваться не только рассмотренными здесь скалярными спин-спиновыми взаимодействиями, но и другими, например, диполь-дипольными взаимодействиями, которые в твердом теле не усредняются до нуля. Это показывает, что в ряде случаев при описании кинетики реакций и явлений спиновой поляризации существенна спиновая эволюция не только в реагентах, но и в продуктах реакций.

Развитая теория применена для интерпретации экспериментов, в которых использовалась неравновесная спиновая поляризация. Из анализа экспериментальных данных установлено, что в слабом поле имеет место эффективный когерентный перенос ГП в системе связанных спинов, также показано, что могут возникать особенности в полевых зависимостях ГП (в данном случае ХПЯ) в полях, где имеются антипересечения ядерных спиновых подуровней.

Предложен метод разделения спиновых порядков в сложных спектрах ЯМР неравновесных многоспиновых систем. Метод применен для анализа ХПЯ циклического кетона, показано, что при формировании ХПЯ в слабых полях возникает мультиплетная ХПЯ высокого порядка.

Исследованы родственные явления  $T_1$ -релаксации системы взаимодействующих ядерных спинов в произвольных магнитных полях. Установлено, что в случае сильной связи спинов они стремятся релаксировать с общим временем  $T_1$ , показано, что в полях антипересечения ядерных спиновых подуровней имеются особенности в кривых релаксационной дисперсии. Расчеты полевых зависимостей качественно согласуются с экспериментальными данными и объясняют основные закономерности поведения измеренных кривых релаксационной дисперсии.

# Основные результаты и выводы

В работе получила принципиальное развитие теория химических реакций в жидкой фазе. Были развиты общие методы описания многостадийных диффузионно-контролируемых процессов и спин-селективных реакций многоспиновых радикальных пар. Данные результаты актуальны для исследования кинетики многостадийных реакций, не описывающихся простым законом действия масс, и для количественного описания магнитных эффектов и явлений химической поляризации электронов и ядер, возникающих при рекомбинации радикальных пар с большим числом магнитных ядер.

1) В работе получили развитие методы многочастичного описания химических реакций. Был развит формализм “эффективных частиц”, позволяющий добиться существенных упрощений в описании многостадийных реакций, содержащих произвольное число мономолекулярных и бимолекулярных стадий, а также стадий обратимой ассоциации-диссоциации. На его основе были получены общие иерархии для частичных матриц плотности и матричных корреляционных форм – аналогов частичных функций распределения и корреляционных форм неравновесной статистической механики.

2) На основе полученных иерархий для матричных корреляционных форм и известных для элементарных реакций методов их замыкания получены уравнения интегральной теории встреч многостадийных реакций в наиболее полной и окончательной форме: проведен учет произвольного числа стадий ассоциации-диссоциации, спиновых степеней свободы реагентов, парных корреляций частиц в начальный момент времени.

3) Показано, что в отличие от общепринятого метода столкновительных комплексов матричная интегральная теория встреч дает простой универсальный способ расчета стационарных констант скорости многостадийных диффузионно-контролируе-

мых реакций.

4) ИТВ применена для описания кинетики двух реакций с участием метастабильных частиц: процесса обратимого внутримолекулярного переноса энергии и процесса обратимой ассоциации-диссоциации возбужденной молекулы. Исследован вопрос о сводимости кинетических уравнений ИТВ к уравнениям закона действия масс, показано, что кинетика первой реакции не может быть описана уравнениями формальной химической кинетики при неравных временах жизни возбужденных молекул (как и в случае известной из литературы реакции обратимого межмолекулярного переноса энергии) ввиду изменения знака “констант скорости”. Кинетика второй реакции ведет себя иначе: константа скорости ассоциации может быть определена при любом соотношении между временами жизни возбужденных частиц, в то время как для процесса диссоциации константа скорости не всегда может быть определена. Приведено объяснение различие поведения констант скорости для обеих реакций, исследованы проявления необычного поведения “констант скорости” в кинетике реакций.

5) В рамках ИТВ проведено исследование влияния химической динамики реакций вырожденного электронного обмена в произвольных внешних магнитных полях на форму спектров ЭПР ион-радикалов, рассмотрены эффекты обратимости реакции, вызывающие модуляцию СТВ ион-радикалов в ходе их встречи в растворе. В случае незначительной глубины данной модуляции получены уравнения некоррелированной частотной миграции, в которых уточнено значение характерного времени перескока намагниченности по спектру ЭПР ион-радикала. В случае значительной глубины модуляции СТВ получены более общие кинетические уравнения, предсказанны дополнительные уширения и сдвиги линий спектров ЭПР ион-радикалов.

6) Развита теория времяразрешенной ХПЯ, возникающей в реакциях белковых макромолекул с возбужденными молекулами красителей. Для этого с помощью ИТВ проведен учет одновременно спин-селективных и стерических затрудненных реакций, приводящих к формированию поляризации. Получена нетривиальная (в общем случае, нелинейная) связь константы скорости тушения красителей, геминальной ХПЯ и скорости радикальной рекомбинации аминокислотных остатков с их пространственной доступностью. Теория развита также для случая нескольких доступных аминокислотных остатков на поверхности белка, развиты методы расчета скоп-

ростей реакции молекул с несколькими реакционными пятнами на поверхности.

7) На основе иерархий для матричных корреляционных форм и известных для элементарных реакций методов их замыкания получены уравнения модифицированной теории встреч многостадийных реакций при произвольном числе мономолекулярных и бимолекулярных стадий реакции и наличие спиновых степеней свободы реагентов.

8) С помощью модифицированной теории встреч кинетика реакции обратимого межмолекулярного переноса энергии изучена на широком временном интервале, получены аналитические выражения для констант тушения и концентрационные коррекции к известным из литературы результатам интегральной теории встреч. Проведено детальное сравнение МТВ с теорией многочастичного ядра, показано, что последняя неприменима для описания кинетики обратимой реакции.

9) Произведен расчет химической поляризации ядер при геминальной рекомбинации многоядерных радикальных пар в произвольных магнитных полях. Проведено сравнение расчетов с экспериментальными данными ХПЯ гистидина, тирозина и метионина, для диапазона полей 0-7 Тесла продемонстрировано хорошее согласие теории и эксперимента, позволяющее использовать общие теоретические подходы для интерпретации экспериментальных данных. Показано, что существенным моментом при описании эффектов ХПЯ в слабых полях является учет всех трех стадий формирования наблюдаемой поляризации: создание неравновесных населенностей ядерных состояний, переключение магнитного поля и регистрация спектра методом импульсного ЯМР.

10) Проведен расчет химической поляризации электронов спина-катализатора, возникающей при рекомбинации радикал-бирадикальных пар. Получены выражения для спектров ЭПР (ХПЭ) в сильном и нулевом магнитном поле, исследована полевая зависимость поляризации, предсказано наличие в ней характерного пика –  $J$ -резонанса, продемонстрирована связь ХПЭ с магниторезонансными параметрами радикал-бирадикальной пары.

11) Получены выражения для кинетики времяразрешенных магнитных эффектов в рекомбинации ион-радикальных пар в случае, когда партнеры пары содержат две группы неэквивалентных ядер. Из проведения модельных расчетов и сравнения с экспериментальными данными показано, что метод чувствителен к неэквивалент-

ности ядер двух групп, в частности, к относительным знакам их СТВ.

12) Проведено изучение времяразрешенных магнитных эффектов при наличии процессов димеризации ион-радикалов. Получены общие выражения для кинетики ВРМЭ, показано, что она чувствительна к свойствам мономерных ион-радикалов даже на больших временах, когда в системе присутствуют только димерные ион-радикалы.

13) Развита теория когерентного переноса неравновесной ядерной поляризации за счет сильной связи спинов. Показано, что время переноса поляризации полностью определяется временами приготовления и свободной эволюции поляризации, а также временем переключения магнитного поля. Кинетика переноса поляризации содержит характерные квантовые биения, а в полевой зависимости поляризации имеются особенности, возникающие при наличие антипересечений ядерных спиновых подуровней. При этом поляризация может переноситься по цепочке сильно связанных спинов даже при отсутствии прямого спин-спинового взаимодействия между отдельными спинами. Развитая теория хорошо описывает экспериментальные данные.

14) Предложен оригинальный метод разделения спиновых порядков в системе большого числа связанных спинов, который основан на разложении в ряд Фурье ее ЯМР спектров по углу поворота намагниченности регистрирующим импульсом. Метод применен для анализа системы с большим числом спинов, поляризованной в слабом магнитном поле, показано, что в этом случае в системе создается мультиплетная поляризация высокого порядка.

15) Развито теоретическое описание эффектов релаксации между сильно связанными спинами. Показано, что в слабом поле спины стремятся релаксировать с близкими временами продольной релаксации, кроме того, в зависимости времен релаксации от магнитного поля имеются особенности в полях, соответствующих антипересечениям ядерных спиновых подуровней. Показано, что наличие спин-спиновых взаимодействий является определяющим фактором для полевых зависимостей времен продольной релаксации малых молекул, для которых реализуется случай быстрых движений. Развитая теория качественно описывает экспериментальные данные для гистидина.

# Благодарности

Автор выражает глубокую искреннюю признательность д.ф.-м.н. Никите Николаевичу Лукзену – своему научному руководителю по кандидатской диссертации и научному консультанту – за обучение особенностям профессии научного сотрудника, многолетнюю совместную работу и всестороннюю поддержку.

Автор выражает глубокую признательность своему научному консультанту, директору МТЦ СО РАН, академику РАН Ренаду Зиннуровичу Сагдееву за создание в институте исключительных возможностей для достижения высоких научных результатов и дружеской атмосферы.

Автор исключительно признателен д.ф.-м.н. Александре Вадимовне Юрковской за плодотворное сотрудничество, обогащение знаниями об особенностях проведения экспериментов и многочисленные полезные советы в области науки и вне ее.

Автор благодарен д.ф.-м.н., профессору Александру Борисовичу Докторову за сотрудничество в области теории диффузионно-контролируемых реакций, близкое знакомство с современными теоретическими методами и плодотворные дискуссии.

Автор благодарен коллегам-сотрудникам МТЦ СО РАН, в особенности к.ф.-м.н. В. А. Морозову, к.ф.-м.н. В. Р. Горелику, к.х.н. О. Б. Морозовой, к.ф.-м.н. М. В. Федину, к.ф.-м.н. С. Р. Шакирову и др. и коллегам-соавторам из ИХКиГ СО РАН – академику Ю. Н. Молину, д.ф.-м.н. В. А. Багрянскому, к.ф.-м.н. А. А. Нейфельду (в настоящее время – сотруднику института имени Макса Планка, Геттинген), к.ф.-м.н. Д. В. Стасю, к.ф.-м.н. В. И. Боровкову, к.ф.-м.н. А. А. Киприянову, Е. В. Кальнеусу.

Автор выражает искреннюю признательность коллективу кафедры ХиБФ НГУ, в особенности – Римме Ивановне Ратушковой за поддержку во время обучения в НГУ и после него.

Автор исключительно признателен сотрудникам Свободного университета Берлина, в котором он провел продолжительный период времени в ходе работы над

диссертацией, в особенности – профессору Хансу-Мартину Фиту за стимулирующие вопросы, повышенные требования к качеству совместной научной работы и полученные знания в области магнитного резонанса. Также автор благодарен тем, с кем работал в ходе научных командировок в Свободный университет Берлина – С. Е. Корчаку (МТЦ СО РАН), А. С. Кирютину (МТЦ СО РАН), К. Мизелю.

Автор благодарен своим коллегам из-за рубежа, в первую очередь – профессору института имени Вайцманна (Реховот, Израиль) Анатолию Израилевичу Бурштейну (ранее профессору НГУ и ИХКиГ СО РАН), а также профессору университета Оксфорда Питеру Хору, профессору Технического университета Граца Гюнтеру Грампцу, профессору Свободного университета Берлина Дитмару Штейлику, Гонзало Ангуло (Севилья, Грац, Женева), Арнульфу Россспайнтнеру (Грац) и Даниэлю Каттнигу (Грац) за плодотворную совместную работу, стимулирующие дискуссии и возможность расширения своего кругозора.

Работа выполнялась при финансовой поддержке грантов РФФИ (номера проектов – 98-03-3318, 99-03-33488, 02-03-32125, 02-03-32166, 04-03-32060, 04-03-32161, 05-03-32370, 06-03-32993, 07-03-00424), ИНТАС (YSF 2001/2-103, 05-100000-8070), гранта ЕС Био-ДПЯ. Результаты работы докладывались на конференциях по диффузионно-контролируемым реакциям (1999 – Реховот, 2000 – Волгоград, 2002 – Сеул, 2004 – Грац, 2006 – Новосибирск), спиновой химии (2001 – Токио, 2003 – Чэпел Хилл, 2005 – Оксфорд, 2007 – Венеция), магнитному резонансу (2001 – Звенигород, Сендай, 2002 – Прага, 2004 – Казань, Бомбей, Бангалор, 2006 – Геттинген, 2007 – Кьянти), фотохимии (2006 – Бад Хофгаустайн), реакционной способности ион-радикалов (2006 – Рим), на симпозиуме “Современная химическая физика” (2000, 2001, 2002 – Туапсе) и на встречах немецкого физического общества (2003, 2006 - Дрезден). Автор неоднократно представлял результаты работы на научных семинарах в МТЦ СО РАН, ИХКиГ СО РАН, Свободном университете Берлина, университетах Оксфорда и Граца, институте имени Вайцманна, институте имени Макса Планка в Геттингене.

# Приложение А

## Уравнения для ядра ИТВ

Здесь мы получим уравнение для ядра ИТВ  $\hat{\hat{R}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$ .

Из первого выражения в (1.4.13) в контактном приближении следует, что

$$\hat{\hat{R}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}^L(s) = \hat{\hat{K}} + \hat{\hat{\mathcal{K}}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}} \hat{\hat{G}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}^L(R|R, s) \hat{\hat{\mathcal{K}}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}. \quad (\text{A.1})$$

Функцию Грина  $\hat{\hat{G}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(R|R, s) \equiv \hat{\hat{G}}^c$  можно выразить через “свободную” функцию Грина  $\hat{\hat{\mathcal{G}}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(R|R, s) \equiv \hat{\hat{G}}_0^c$ :

$$\hat{\hat{G}}^c = \hat{\hat{\mathcal{G}}}_0^c + \hat{\hat{\mathcal{G}}}_0^c \hat{\hat{\mathcal{K}}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}} \hat{\hat{G}}^c = \hat{\hat{G}}_0^c + \hat{\hat{\mathcal{G}}}_0^c \hat{\hat{\mathcal{K}}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}} \hat{\hat{G}}_0^c + \hat{\hat{\mathcal{G}}}_0^c \hat{\hat{\mathcal{K}}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}} \hat{\hat{G}}_0^c \hat{\hat{\mathcal{K}}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}} \hat{\hat{G}}_0^c - \dots, \quad (\text{A.2})$$

где  $\hat{\hat{\mathcal{G}}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$  удовлетворяет уравнению (1.4.14).

После подстановки разложение (A.2) в (A.1) можно получить:

$$\hat{\hat{R}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(s) = \hat{\hat{\mathcal{K}}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}} + \hat{\hat{\mathcal{K}}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}} \hat{\hat{G}}_0^c \left( \hat{\hat{\mathcal{K}}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}} + \hat{\hat{\mathcal{K}}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}} \hat{\hat{G}}_0^c \hat{\hat{\mathcal{K}}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}} + \dots \right) = \hat{\hat{\mathcal{K}}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}} + \hat{\hat{\mathcal{K}}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}} \hat{\hat{\mathcal{G}}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}^L(R|R, s) \hat{\hat{R}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}^L(s). \quad (\text{A.3})$$

Аналогично можно показать, что

$$\hat{\hat{R}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}^L(s) = \hat{\hat{\mathcal{K}}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}} + \hat{\hat{R}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}^L(s) \hat{\hat{\mathcal{G}}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}^L(R|R, s) \hat{\hat{\mathcal{K}}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}. \quad (\text{A.4})$$

Для реакции ВЭО из любой из формул (A.3) и (A.4) легко получить выражение (2.3.10) для блоков ядра ИТВ.

## Приложение B

### Ядра ИТВ для реакции прямого и обратного переноса электрона

Здесь мы приведем выражения для ядер ИТВ, описывающих фотохимические реакции белка с одним реакционным пятном и молекулы красителя.

Следуя результатам работы [87], запишем для первого ядра ИТВ

$$\{R^*\}^L(s) = -vW_I(1 + g^L(s + 1/\tau_*)W_I)^{-1}, \quad (\text{B.1})$$

где  $W_I$  – скорость тушения внутри реакционной зоны,  $v = 4\pi R^2 \Delta f$  – объем реакционной зоны, а  $g^L(s)$  определяется свойствами относительного движения реагентов и формой реакционной зоны. Выражения для последней для различных моделей стерически затрудненных реакций даются выражениями (2.4.9), (2.4.16) и (2.1.7).

Для расчета остальных ядер введем супер-оператор  $\hat{\hat{\Sigma}}_{mn}$  и вектор в лиувиллевом пространстве  $\hat{\mathcal{R}}_{mn}$ . Тогда для ядер ИТВ можно записать [87]:

$$R_{mn}^\dagger(t) = \frac{1}{4}\text{Tr}\hat{\hat{\Sigma}}_{mn}(t) = \frac{1}{4}\sum_{I,K}\left\{\hat{\hat{\Sigma}}_{mn}(t)\right\}_{II,KK}, \quad R_{mn}^\sharp(t) = \text{Tr}\hat{\mathcal{R}}_{mn}(t) = \sum_I\left\{\hat{\mathcal{R}}_{mn}(t)\right\}_{II}, \quad (\text{B.2})$$

где индексы  $I, K$  нумеруют электронные спиновые состояния РП ( $S, T_-, T_0, T_+$ ). Введенные здесь новые величины  $\hat{\hat{\Sigma}}_{mn}$  и  $\hat{\mathcal{R}}_{mn}$  рассчитываются из следующих уравнений:

$$\begin{aligned} \hat{\hat{\Sigma}}_{mn}^L(s) &= -v\hat{W}_R \left( \hat{\hat{E}} + g^L(s\hat{\hat{E}} - \hat{\hat{L}}_{mn})\hat{W}_R \right)^{-1}, \\ \hat{\mathcal{R}}_{mn}^L(s) &= -\{R^*\}^L(s) \left( \hat{\hat{E}} + \frac{1}{v}\hat{\hat{\Sigma}}_{mn}^L(s)g^L(s\hat{\hat{E}} - \hat{\hat{L}}_{mn}) \right) \hat{\mathcal{P}}. \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Здесь  $\hat{W}_R$  – рекомбинационный супер-оператор,  $\hat{E}$  - единичный супер-оператор. Оператор  $\hat{W}_R$  имеет следующие ненулевые элементы:

$$\left\{\hat{W}_R\right\}_{SS} = W_R, \quad \left\{\hat{W}_R\right\}_{ST_i} = \left\{\hat{W}_R\right\}_{T_iS} = W_R/2, \quad (B.4)$$

где  $W_R$  – скорость рекомбинации внутри реакционной зоны.  $\hat{\mathcal{P}}$  – вектор, описывающий начальное состояние РП. Для случая синглетного предшественника у него есть только один ненулевой элемент  $\hat{\mathcal{P}}_{SS} = 1$ , при триплетном предшественнике РП таких элементов три:  $\hat{\mathcal{P}}_{T_+T_+} = \hat{\mathcal{P}}_{T_0T_0} = \hat{\mathcal{P}}_{T_-T_-} = 1/3$ .

Супер-оператор  $\hat{L}_{mn}$  описывает динамическое смешивание электронных спиновых состояний РП по  $\Delta g$  и СТВ-механизмам. В сильном магнитном поле достаточно рассматривать только переходы между S и  $T_0$  состояниями РП, как обычно, состояния  $T_+$ ,  $T_-$  не играют никакой роли в образовании ХПЯ в сильных полях. Поэтому можно рассматривать задачу в уменьшенном базисе только двух состояний S и  $T_0$ , в котором  $\hat{L}_{mn}$  имеет следующие элементы [87]:

$$\begin{aligned} \left\{\hat{L}_{mn}\right\}_{SS,ST_0} &= \left\{\hat{L}_{mn}\right\}_{ST_0,SS} = \left\{\hat{L}_{mn}\right\}_{T_0S,T_0T_0} = \left\{\hat{L}_{mn}\right\}_{T_0T_0,T_0S} = i\frac{\delta_{mn}}{2}, \\ \left\{\hat{L}_{mn}\right\}_{SS,T_0S} &= \left\{\hat{L}_{mn}\right\}_{ST_0,T_0T_0} = \left\{\hat{L}_{mn}\right\}_{T_0S,SS} = \left\{\hat{L}_{mn}\right\}_{T_0T_0,ST_0} = -i\frac{\delta_{mn}}{2}, \end{aligned} \quad (B.5)$$

где  $i$  – мнимая единица и  $\delta_{mn}/2$  – частота динамического смешивания S- $T_0$ , задаваемая выражением (2.4.3).

Подстановка элементов определенных выше операторов дает следующие выражения для Лаплас-образов ядер ИТВ  $R^*$  и  $R^\dagger$ :

$$\begin{aligned} \{R^*\}^L(s) &= \frac{k_I f}{1 + W_I g^L(s + 1/\tau_*)}, \\ \{R_{mn}^\dagger\}^L(s) &= \frac{k_R f}{4} \cdot \frac{1 + W_R(g_1 + g_2)/4}{1 + W_R(g_0 + g_1 + g_2)/2 + W_R^2[g_0(g_1 + g_2) + 2g_1g_2]/8}, \end{aligned} \quad (B.6)$$

тогда как  $R_{mn}^\sharp$  зависит от мультиплетности  $N^*$ . Для синглетного предшественника имеем

$$\{R_{mn}^\sharp\}^L(s) = \{R^*\}^L(s) \frac{1 + W_R(g_1 + g_2)/4}{1 + W_R(g_0 + g_1 + g_2)/2 + W_R^2[g_0(g_1 + g_2) + 2g_1g_2]/8}, \quad (B.7)$$

а для триплетного результат принимает вид:

$$\{R_{mn}^\sharp\}^L(s) = \{R^*\}^L(s) \left( 1 - \frac{1}{3} \cdot \frac{W_R(2g_0 - g_1 - g_2)/4 + W_R^2(g_0(g_1 + g_2) - 2g_1g_2)/8}{1 + W_R(g_0 + g_1 + g_2)/2 + W_R^2[g_0(g_1 + g_2) + 2g_1g_2]/8} \right). \quad (B.8)$$

Здесь  $g_0 = g^L(s = 0)$ ,  $g_1 = g^L(s = i\delta_{mn})$ ,  $g_1 = g^L(s = -i\delta_{mn})$ ,  $k_I = 4\pi R^2 \Delta W_I$  и  $k_R = 4\pi R^2 \Delta W_R$  – реакционные константы скорости сферически изотропного тушения и рекомбинации, соответственно.

# Приложение C

## Приближение точечных встреч

Здесь мы получим выражения для операторов, ответственных за модификацию ИТВ в приближении точечных встреч.

Как говорилось ранее, суть этого приближения в координатном пространстве, заключается в пренебрежении размером реакционной зоны. Тогда действие операторов  $\hat{T}$  и  $\hat{G}_{0,1}^0$  на некоторую плавно зависящую от координат функцию  $\gamma(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2, t)$  приближенно сводится к следующему:

$$\begin{aligned} & \int dt' d\mathbf{A}'_1 d\mathbf{B}'_1 d\mathbf{B}'_2 \hat{T}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_2, t | \mathbf{A}'_1, \mathbf{B}'_2, t') \hat{G}_{0,1}^0(\mathbf{B}_1, t | \mathbf{B}'_1, t') \gamma(\mathbf{A}'_1, \mathbf{B}'_1, \mathbf{B}'_2, t') \\ & \approx \int dt' \gamma(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2, t') \int d\mathbf{A}'_1 d\mathbf{B}'_1 d\mathbf{B}'_2 \hat{T}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_2, t | \mathbf{A}'_1, \mathbf{B}'_2, t') \hat{G}_{0,1}^0(\mathbf{B}_1, t | \mathbf{B}'_1, t'). \end{aligned} \quad (\text{C.1})$$

Такое действие операторов эквивалентно замене  $\hat{T}$  на

$$\hat{T}(\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_2, t | \mathbf{A}'_1, \mathbf{B}'_2, t') \approx \hat{R}_{\mathcal{A}_1 \mathcal{B}_2}(t - t') \delta(\mathbf{A}_1 - \mathbf{A}'_1) \delta(\mathbf{B}_2 - \mathbf{B}'_2) \delta(\mathbf{A}_1 - \mathbf{B}_2), \quad (\text{C.2})$$

а  $\hat{G}_{0,1}^0$  на  $\hat{\overline{U}}$ , подчиняющийся уравнению:

$$(\partial_t - \hat{\mathcal{L}}_{\mathcal{B}_1} - \hat{\hat{Q}}_{\mathcal{B}_1}) \hat{\overline{U}}(\mathbf{B}_1, t, t') = \delta(t - t') \hat{\overline{E}}. \quad (\text{C.3})$$

Последнее уравнение легко разрешается и дает для  $\hat{\overline{U}}$  следующий результат:

$$\hat{\overline{U}}(t, t') = \exp\left(\hat{\hat{Q}}_{\mathcal{B}_1}(t - t')\right) \theta(t - t'). \quad (\text{C.4})$$

Здесь  $\theta(t)$  - функция Хевисайда. Тогда в рамках приближения точечных встреч свободная функция Грина аппроксимируется выражением:

$$\hat{G}_{0,1}^0(\mathbf{B}_1, t | \mathbf{B}'_1, t') = \exp\left(\hat{\hat{Q}}_{\mathcal{B}_1}(t - t')\right) \theta(t - t') \delta(\mathbf{B}_1 - \mathbf{B}'_1). \quad (\text{C.5})$$

## Приложение D

# Вычисление модифицирующего оператора в случае реакции межмолекулярного переноса энергии

Здесь мы вычислим модифицирующий оператор для реакции межмолекулярного переноса энергии.

Мы приведем вычисления только для первого члена в уравнении (3.2.19), поскольку вычисление второго полностью аналогично. Оператор  $\hat{R}_{\mathcal{AB}'}^*$  в коллективном базисе  $\{|AB'\rangle, |A^*B'\rangle, |AB'^*\rangle, |A^*B'^*\rangle\}$  имеет вид [19, 20, 21]:

$$\hat{R}_{\mathcal{AB}'}(t) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & k_f & -k_r & 0 \\ 0 & -k_f & k_r & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} F(t). \quad (\text{D.1})$$

Матричная экспонента  $\exp(\hat{Q}_{\mathcal{B}} t)$  в базисе  $\{|B\rangle, |B^*\rangle\}$  имеет вид:

$$\exp(\hat{Q}_{\mathcal{B}} t) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & (1 - e^{-k_B t}) \\ 0 & -(1 - e^{-k_B t}) \end{pmatrix} = \hat{E} + \alpha(t) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-k_B t) \quad (\text{D.2})$$

Таким образом, оператор  $\hat{R}_{\mathcal{AB}'}(t - t') \otimes \exp(\hat{Q}_{\mathcal{B}}(t - t'))$  в 3-частичном базисе  $\{|AB'B\rangle, |A^*B'B\rangle, |AB'^*B\rangle, |A^*B'^*B\rangle, |AB'B^*\rangle, |A^*B'B^*\rangle, |AB'^*B^*\rangle, |A^*B'^*B^*\rangle\}$  является суммой двух частей:

$$\hat{R}_{\mathcal{AB}'}(t - t') \otimes \exp(\hat{Q}_{\mathcal{B}}(t - t')) = Z_1(t - t') + \alpha(t - t')Z_2(t - t'), \quad (\text{D.3})$$

где

$$Z_1(t - t') = \begin{pmatrix} \hat{\hat{R}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}'}(t - t') & 0 \\ 0 & \hat{\hat{R}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}'}(t - t') \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad Z_2(t - t') = \begin{pmatrix} 0 & \hat{\hat{R}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}'}(t - t') \\ 0 & -\hat{\hat{R}}_{\mathcal{A}\mathcal{B}'}(t - t') \end{pmatrix} \quad (\text{D.4})$$

Прямое произведение  $\hat{\sigma}_{\mathcal{B}'}(t') \otimes \hat{\sigma}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(r, t')$  в 3-частичном базисе выражается как

$$\hat{\sigma}_{\mathcal{B}'}(t') \otimes \hat{\sigma}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(r, t') = \begin{pmatrix} \pi_{AB}(r, t')\pi_{B'}(t') \\ \pi_{A^*B}(r, t')\pi_{B'}(t') \\ \pi_{AB}(r, t')\pi_{B'^*}(t') \\ \pi_{A^*B}(r, t')\pi_{B'^*}(t') \\ \pi_{AB^*}(r, t')\pi_{B'}(t') \\ \pi_{A^*B^*}(r, t')\pi_{B'}(t') \\ \pi_{AB^*}(r, t')\pi_{B'^*}(t') \\ \pi_{A^*B^*}(r, t')\pi_{B'^*}(t') \end{pmatrix}. \quad (\text{D.5})$$

Где элементы МКФ  $\pi$  – обычные корреляционные формы [17, 98].

Подставляя (D.3) в (3.2.19) и выполняя операцию  $\text{Tr}$  по  $\mathcal{B}'$ , мы получаем два вклада в модифицирующий оператор:

$$\begin{aligned} & \text{Tr}_{\mathcal{B}'} Z_1(t - t')[\hat{\sigma}_{\mathcal{B}'}(t') \times \hat{\sigma}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(r, t')] \\ &= \begin{pmatrix} k_f \pi_{A^*B}(r, t')\pi_{B'}(t') - k_r \pi_{AB}(r, t')\pi_{B'^*}(t') \\ -k_f \pi_{A^*B}(r, t')\pi_{B'}(t') + k_r \pi_{AB}(r, t')\pi_{B'^*}(t') \\ -k_f \pi_{A^*B^*}(r, t')\pi_{B'}(t') + k_r \pi_{AB^*}(r, t')\pi_{B'^*}(t') \\ k_f \pi_{A^*B^*}(r, t')\pi_{B'}(t') - k_r \pi_{AB^*}(r, t')\pi_{B'^*}(t') \end{pmatrix} F(t - t') \end{aligned} \quad (\text{D.6})$$

$$\begin{aligned} & \text{Tr}_{\mathcal{B}'} Z_2(t - t')[\hat{\sigma}_{\mathcal{B}'}(t') \times \hat{\sigma}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(r, t')] \\ &= \begin{pmatrix} k_f \pi_{A^*B^*}(r, t')\pi_{B'}(t') - k_r \pi_{AB^*}(r, t')\pi_{B'^*}(t') \\ k_f \pi_{A^*B^*}(r, t')\pi_{B'}(t') - k_r \pi_{AB^*}(r, t')\pi_{B'^*}(t') \\ k_f \pi_{A^*B^*}(r, t')\pi_{B'}(t') - k_r \pi_{AB^*}(r, t')\pi_{B'^*}(t') \\ -k_f \pi_{A^*B^*}(r, t')\pi_{B'}(t') + k_r \pi_{AB^*}(r, t')\pi_{B'^*}(t') \end{pmatrix} F(t - t') \end{aligned} \quad (\text{D.7})$$

В случае когда концентрации  $A^*$  и  $B^*$  много меньше концентраций  $A$  и  $B$  в уравнении

ниях (D.6), (D.7) можно пренебречь  $\pi_{B'^*}$ . Тогда

$$\begin{aligned} & \text{Tr}_{\mathcal{B}'} Z_1(t - t')[\sigma_{\mathcal{B}'}(t') \otimes \sigma_{\mathcal{AB}}(r, t')] \\ & \approx \begin{pmatrix} 0 & -k_f c_B & 0 & 0 \\ 0 & k_f c_B & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -k_r c_A \\ 0 & 0 & 0 & k_r c_A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \pi_{AB}(r, t') \\ \pi_{A^*B}(r, t') \\ \pi_{AB^*}(r, t') \\ \pi_{A^*B^*}(r, t') \end{pmatrix} F(t - t') \end{aligned} \quad (\text{D.8})$$

где  $\pi_{B'}(t') = c_B$ . Аналогично,

$$\begin{aligned} & \text{Tr}_{\mathcal{B}'} Z_2(t - t')[\hat{\sigma}_{\mathcal{B}'}(t') \otimes \hat{\sigma}_{\mathcal{AB}}(r, t')] \\ & \approx \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -k_f c_B \\ 0 & 0 & 0 & k_f c_B \\ 0 & 0 & 0 & k_f c_B \\ 0 & 0 & 0 & -k_f c_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \pi_{AB}(r, t') \\ \pi_{A^*B}(r, t') \\ \pi_{AB^*}(r, t') \\ \pi_{A^*B^*}(r, t') \end{pmatrix} F(t - t') \end{aligned} \quad (\text{D.9})$$

Последний столбец в модифицирующем операторе действует только на элемент (корреляционную форму)  $\pi_{A^*B^*}$ , который подчиняется однородному уравнению в начальным условием  $\pi_{A^*B^*} = 0$ . Поэтому  $\pi_{A^*B^*} \equiv 0$  поэтому последний столбец можно отбросить, равно как и все выражение (D.9). Вычисление модификаций по концентрации  $\mathcal{A}$  производится аналогично.

Поэтому модифицирующий оператор  $\hat{\tilde{\mathcal{R}}}(s)$  принимает вид:

$$\hat{\tilde{\mathcal{R}}}(s) = \begin{pmatrix} 0 & -k_f c_B & -k_r c_A & 0 \\ 0 & k_f c_B & 0 & -k_r c_A \\ 0 & 0 & k_f c_B & k_r c_A \\ 0 & 0 & 0 & k_f c_B + k_r c_A \end{pmatrix} \tilde{F}(s). \quad (\text{D.10})$$

Такой вид оператора с точностью до замены скоростей релаксации эквивалентен выражению для релаксационного оператора  $\hat{\tilde{Q}}_{\mathcal{AB}}$  пары  $\{\mathcal{A} \dots \mathcal{B}\}$  [20, 21]. Поэтому рецепт переопределения скоростей релаксации (3.3.37) в данном случае полностью правомерен.

## Приложение E

### Выражения для спиновых тензоров

Здесь мы распишем общие формулы (4.4.36) или (4.4.37) для двух конкретных случаев (а)  $I_1 = I > \frac{1}{2}$  и  $I_2 = \frac{1}{2}$ ; (б)  $I_1 = I > 1$  и  $I_2 = 1$ .

В случае (а) максимальное значение полного спина  $J_{max}$  равно  $I+1$ , а минимальное –  $J_{min} = I-1$ , также  $N_{I_1 I_2} = 2(2I+1)$ . Подставляя  $I_1 = I$  и  $I_2 = \frac{1}{2}$  в общие формулы, получаем для  $T_{zz}^{(1)}(t)$ :

$$T_{zz}^{(1)}(t) = \frac{(I+2)(2I+3)}{12(I+1)(2I+1)} + \frac{(I-1)(2I-1)}{12I(2I+1)} + \frac{2}{2I+1} \sum_{J=I}^{I+1} K_J \operatorname{Re}\{f_J g_{J-1}^*\} \quad (\text{E.1})$$

$$+ \frac{(2I+1)^2}{12I(I+1)} \frac{\sin^2 \theta_I}{2} (\cos \sqrt{D_I} t - 1) + \frac{(I+1)^2 + I^2}{12I(I+1)}.$$

Подставляя значение  $\operatorname{Re}\{f_J g_{J-1}^*\}$  из (4.4.34) получаем

$$T_{zz}^{(1)}(t) = \frac{2I^2 + 2I + 1}{12I(I+1)} + \frac{(2I+1)^2}{24I(I+1)} \frac{\sin^2 \theta_I}{2} (\cos \sqrt{D_I} t - 1) \quad (\text{E.2})$$

$$+ \frac{2I+3}{12(I+1)} \left[ \sin^2 \frac{\theta_I}{2} \cos(\lambda_{I+1} - \lambda_I^+) t + \cos^2 \frac{\theta_I}{2} \cos(\lambda_{I+1} - \lambda_I^-) t \right]$$

$$+ \frac{2I-1}{12I} \left[ \cos^2 \frac{\theta_I}{2} \cos(\lambda_{I-1} - \lambda_I^+) t + \sin^2 \frac{\theta_I}{2} \cos(\lambda_{I-1} - \lambda_I^-) t \right].$$

Здесь

$$\lambda_{I+1} = \frac{2Ia_1 + a_2}{4}, \quad \lambda_{I-1} = \frac{-2(I+1)a_1 + a_2}{4}, \quad (\text{E.3})$$

$\lambda_I^\pm$  дается выражением (4.4.22),  $\theta_I$  – выражением (4.2.5) и  $D_I$  – выражением (4.4.24).

В случае (б) для  $I_1 = I$  и  $I_2 = 1$  значения  $J$  могут быть равны  $J_{min} = I - \frac{3}{2}$ ,  $I - \frac{1}{2}$ ,  $I + \frac{1}{2}$ ,  $I + \frac{3}{2} = J_{max}$ , а нормировочный коэффициент  $N_{I_1 I_2}$  принимает вид:

$$N_{I_1 I_2} = 3(2I+1). \quad (\text{E.4})$$

Из общих формул (4.4.36) для  $T_{zz}^{(1)}(t)$  получается следующий результат:

$$N_{I_1 I_2} T_{zz}^{(1)}(t) = \frac{(I+2)(2I+5)}{6(2I+3)} + \frac{(I-1)(2I-3)}{6(2I-1)} + 2 \sum_{J=I-\frac{1}{2}}^{I+\frac{3}{2}} K_J \operatorname{Re}\{f_J g_{J-1}^*\} \quad (\text{E.5})$$

$$+ \sum_{J=I-\frac{1}{2}}^{I+\frac{1}{2}} \left( \frac{(2J+1)^2}{12J(J+1)} \frac{\sin^2 \theta_J}{2} (\cos D_J t - 1) + \frac{(J+1)^2 + J^2}{12J(J+1)} \right).$$

Подставляя  $\operatorname{Re}\{f_J g_{J-1}^*\}$  из (4.4.34) получаем:

$$N_{I_1 I_2} T_{zz}^{(1)}(t) = \frac{2I+1}{2} + \frac{4I}{3(4I^2-1)} + \frac{1}{3(2I+3)} \quad (\text{E.6})$$

$$+ \frac{4I^3}{3(4I^2-1)} \sin^2 \theta_- (\cos \sqrt{D_{I-1/2}} t - 1) + \frac{4(I+1)^3}{3(2I+1)(2I+3)} \sin^2 \theta_+ (\cos \sqrt{D_{I+1/2}} t - 1)$$

$$+ \frac{4I(I-1)}{3(2I-1)} \left[ \cos^2 \frac{\theta_-}{2} \cos(\lambda_{I-1/2}^+ - \lambda_{I-3/2}) t + \sin^2 \frac{\theta_-}{2} \cos(\lambda_{I-1/2}^- - \lambda_{I-3/2}) t \right]$$

$$+ \frac{4(I+1)(I+2)}{3(2I+3)} \left[ \sin^2 \frac{\theta_+}{2} \cos(\lambda_{I+1/2}^+ - \lambda_{I+3/2}) t + \cos^2 \frac{\theta_+}{2} \cos(\lambda_{I-1/2}^- - \lambda_{I-3/2}) t \right]$$

$$+ \frac{2I(I+1)}{3(2I+1)} \left[ \cos \left( \frac{\sqrt{D_{I+1/2}} + \sqrt{D_{I-1/2}}}{2} t \right) (1 + \cos \theta_+ \cos \theta_-) \right.$$

$$\left. + \cos \left( \frac{\sqrt{D_{I+1/2}} - \sqrt{D_{I-1/2}}}{2} t \right) (1 - \cos \theta_+ \cos \theta_-) \right].$$

Здесь

$$\lambda_{I+\frac{3}{2}} = \frac{a_2 + Ia_1}{2}, \quad \lambda_{I-\frac{3}{2}} = \frac{a_2 - (I+1)a_1}{2}. \quad (\text{E.7})$$

Собственные значения  $\lambda_{I\pm 1/2}^\pm$ , “углы” смешивания

$$\theta_+ = \theta_{I+\frac{1}{2}}, \quad \theta_- = \theta_{I-\frac{1}{2}} \quad (\text{E.8})$$

и величины  $D_{I\pm 1/2}$  даются выражениями (4.4.22), (4.2.5) и (4.4.24), соответственно.

## Приложение F

### Выражения для Фурье-гармоник

Здесь мы выведем выражение для  $A_{i \rightarrow j}^{(n)}$  – интенсивности  $n$ -й гармоники для перехода  $|i\rangle \rightarrow |j\rangle$ .

Формулу (5.1.1) можно переписать в следующем виде:

$$L_{i \rightarrow j} = 2 \sum_{rs} \left( \sin \frac{\varphi}{2} \right)^{2\Delta_{ij,rs}+1} \left( \cos \frac{\varphi}{2} \right)^{2N-2\Delta_{ij,rs}-1} L_{r \rightarrow s}^{(0)} = \sum_{rs} A_{ij,rs} L_{r \rightarrow s}^{(0)}. \quad (\text{F.1})$$

Новая величина  $A_{ij,rs}$  может быть выражена следующим образом:

$$\begin{aligned} A_{ij,rs} &= 2 \left( \sin \frac{\varphi}{2} \right)^{2\Delta_{ij,rs}+1} \left( \cos \frac{\varphi}{2} \right)^{2N-2\Delta_{ij,rs}-1} \\ &= 2 \left( \frac{e^{i\varphi/2} - e^{-i\varphi/2}}{2i} \right)^{2\Delta_{ij,rs}+1} \left( \frac{e^{i\varphi/2} + e^{-i\varphi/2}}{2} \right)^{2N-2\Delta_{ij,rs}-1}. \end{aligned} \quad (\text{F.2})$$

Этот результат можно переписать как сумму  $2N+1$  экспоненциальных членов:

$$A_{ij,rs} = \frac{1}{2i} \sum_{n=-N}^N a_{ij,rs}^{(n)} \exp(in\varphi), \quad (\text{F.3})$$

где

$$a_{ij,rs}^{(n)} = \frac{(-1)^{\Delta_{ij,rs}}}{4^{N-1}} \sum_{m=0}^{2N-2\Delta_{ij,rs}-1} (-1)^{N-m-n} C_{2\Delta_{ij,rs}+1}^{N-m-n} C_{2N-2\Delta_{ij,rs}-1}^m. \quad (\text{F.4})$$

Можно доказать, что  $a_{ij,rs}^{(n)} = -a_{ij,rs}^{(-n)}$  (в результате,  $a_{ij,rs}^{(0)} = 0$ ). Таким образом, выражение (F.3) является суммой  $N$  синусов:

$$A_{ij,rs} = \sum_{n=1}^N a_{ij,rs}^{(n)} \sin(n\varphi) \quad (\text{F.5})$$

и общий результат (F.1) записывается в виде:

$$L_{i \rightarrow j} = \sum_{n=1}^N A_{i \rightarrow j}^{(n)} \sin n\varphi L_{r \rightarrow s}^{(0)} = \sum_{n=1}^N \sum_{rs} a_{ij,rs}^{(n)} \sin n\varphi L_{r \rightarrow s}^{(0)}, \quad (\text{F.6})$$

где  $a_{ij,rs}^{(n)}$  определяется формулой (F.4).

# Литература

- [1] A. B. Doktorov E. A. Kotomin. Theory of tunnelling recombination of defects stimulated by their motion. i. general formalism. *Phys. Stat. Sol. (b)*., т. 113, стр. 9–14 (1982).
- [2] R. A. Marcus. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. *J. Chem. Phys.*, т. 24, стр. 966–989 (1956).
- [3] S. Efrima and M. Bixon. On the role of vibrational excitation in electron transfer reactions with large negative free energies. *Chem. Phys. Lett.*, т. 25, стр. 34–37 (1974).
- [4] J. Jortner, M. Bixon. Intramolecular excitations accompanying solvent-controlled electron transfer reactions. *J. Chem. Phys.*, т. 88 (1), стр. 167–170 (1988).
- [5] A. V. Barzykin, P. A. Frantsuzov, K. Seki, M. Tachiya. Solvent effects in nonadiabatic electron-transfer reactions: Theoretical aspects. *Adv. Chem. Phys.*, т. 123, стр. 511–616 (2002).
- [6] H. A. Kramers. Brownian motion in field of force and the diffusion model of chemical reaction. *Physica*, т. 7, стр. 284–304 (1940).
- [7] С. Г. Энтелис, Р. П. Тигер. *Кинетика реакций в жидкокомплексной фазе. Количественный учет влияния среды*. Химия, Москва, 1973.
- [8] L. D. Zusman. Outer-sphere electron transfer in polar solvents. *Chem. Phys.*, т. 49 (2), стр. 295–304 (1980).
- [9] A. I. Ivanov, V. V. Potovoi. Theory of non-thermal electron transfer. *Chem. Phys.*, т. 247 (2), стр. 245–259 (1999).

- [10] V. A. Mikhailova, A. I. Ivanov, E. Vauthey. Nonequilibrium charge recombination from the excited adiabatic state of donor-acceptor complexes. *J. Chem. Phys.*, т. 121 (13), стр. 6463–6469 (2004).
- [11] S. S. Khohlova, V. A. Mikhailova, A. I. Ivanov. Three-centered model of ultrafast photoinduced charge transfer: Continuum dielectric approach. *J. Chem. Phys.*, т. 124 (11), стр. 114507 (2006).
- [12] S. V. Feskov, V. N. Ionkin, A. I. Ivanov. Effect of high-frequency modes and hot transitions on free energy gap dependence of charge recombination rate. *J. Phys. Chem. A*, т. 110 (43), стр. 11919–11925 (2006).
- [13] R. G. Fedunov, A. I. Ivanov. Effect of the excitation pulse frequency on the ultrafast photoinduced electron transfer dynamics. *J. Chem. Phys.*, т. 122 (6), стр. 064501 (2005).
- [14] V. P. Sakun. Intermolecular spin-spin interactions in liquids. *Physica A*, т. 80A (2), стр. 128–148 (1975).
- [15] A. B. Doktorov. The impact approximation in the theory of bimolecular quasi-resonant processes. *Physica A*, т. 90, стр. 109–136 (1978).
- [16] A. A. Kipriyanov, A. B. Doktorov, A. I. Burshtein. Binary theory of dephasing in liquid solutions. I. the non-markovian theory of encounters. *Chem. Phys.*, т. 76 (2), стр. 149–162 (1983).
- [17] A. A. Kipriyanov, O. A. Igoshin, A. B. Doktorov. A new approach to the derivation of binary non-markovian kinetic equations. *Physica A*, т. 268 (3-4), стр. 567–606 (1999).
- [18] A. B. Doktorov, A. A. Kipriyanov. A many-particle derivation of the integral encounter theory non-markovian kinetic equations of the reversible reaction  $A + B \leftrightarrow C$  in solutions. *Physica A*, т. 319, стр. 253–269 (2003).
- [19] N. N. Lukzen, A. B. Doktorov, A. I. Burshtein. Non-markovian theory of diffusion-controlled excitation transfer. *Chem. Phys.*, т. 102 (3), стр. 289–304 (1986).

- [20] A. I. Burshtein, N. N. Lukzen. Reversible reactions of metastable reactants. *J. Chem. Phys.*, т. 103 (22), стр. 9631–9641 (1995).
- [21] A. I. Burshtein, N. N. Lukzen. Excitation trapping in liquid solutions. *J. Chem. Phys.*, т. 105 (21), стр. 9588–9596 (1996).
- [22] A. I. Burshtein, I. V. Gopich, P. A. Frantsuzov. Accumulation and distribution of energy quenching products. *Chem. Phys. Lett.*, т. 289, стр. 60–66 (1998).
- [23] A. I. Burshtein, P. A. Frantsuzov. Interplay of geminate and bimolecular reactions in multistage electron and energy transfer. *J. Chem. Phys.*, т. 107 (8), стр. 2872–2880 (1997).
- [24] A. I. Burshtein and P. A. Frantsuzov. Universal binary theory of photochemical charge separation and distribution. *J. Chem. Phys.*, т. 106 (10), стр. 3948–3955 (1997).
- [25] A. I. Burshtein. Unified theory of photochemical charge separation. *Adv. Chem. Phys.*, т. 114, стр. 419 (2000).
- [26] E. B. Krissinel, O. A. Igoshin, A. I. Burshtein. Integral, unified and markovian theories of biexcitonic photoionization. *Chem. Phys.*, т. 247, стр. 261–273 (1999).
- [27] P. A. Frantsuzov, A. I. Burshtein. Biexciton photoseparation and photoconductivity. *J. Chem. Phys.*, т. 109 (14), стр. 5957–5962 (1998).
- [28] S. V. Feskov, A. I. Ivanov, A. I. Burshtein. Integral encounter theory of strong electron transfer. *J. Chem. Phys.*, т. 122 (12), стр. 124509 (2005).
- [29] O. A. Igoshin, A. I. Burshtein. Quenching of fluorescence by irreversible energy transfer at arbitrary strong pumping light. *J. Lumin.*, т. 92 (1-2), стр. 123–132 (2000).
- [30] K. M. Salikhov, Yu. N. Molin, R. Z. Sagdeev, A. L. Buchachenko. *Spin Polarization and Magnetic Effects in Chemical Reactions*. “Elsevier”, Amsterdam, 1984.
- [31] R. Kaptein, K. Dijkstra, K. Nicolay. Laser photo-CIDNP as a surface probe for proteins in solution. *Nature*, т. 274, стр. 293 (1978).

- [32] P. J. Hore, R. W. Broadhurst. Photo-CIDNP of biopolymers. *Prog. NMR Spectrosc.*, т. 25, стр. 345–402 (1993).
- [33] O. B. Morozova, A. V. Yurkovskaya, R. Z. Sagdeev, K. Hun Mok, P. J. Hore. Time-resolved CIDNP study of native-state bovine and human  $\alpha$ -lactalbumins. *J. Phys. Chem. B*, т. 108 (39), стр. 15355–15363 (2004).
- [34] O. B. Morozova, P. J. Hore, V. E. Bychkova, R. Z. Sagdeev, A. V. Yurkovskaya. Time-resolved CIDNP study of non-native states of bovine and human  $\alpha$ -lactalbumins. *J. Phys. Chem. B*, т. 109 (12), стр. 5912–5918 (2005).
- [35] A. A. Kipriyanov, I. V. Gopich, A. B. Doktorov. A modification of the non-markovian encounter theory. III. Hopping and diffusion mechanisms of reactions. *Chem. Phys.*, т. 191 (1-3), стр. 101–118 (1995).
- [36] I. V. Gopich, A. A. Kipriyanov, A. B. Doktorov. A many-particle treatment of the reversible reaction  $A + B \leftrightarrow C + B$ . *J. Chem. Phys.*, т. 110 (22), стр. 10888–10898 (1999).
- [37] И. В. Гопич, А. А. Киприянов, А. Б. Докторов. Точно решаемые модели для жидкофазных обратимых реакций  $A + B \rightleftharpoons C + B$ . *Хим. физика*, т. 14 (9), стр. 120–131 (1995).
- [38] A. A. Kipriyanov, I. V. Gopich, A. B. Doktorov. A many-particle approach to the derivation of binary non-markovian kinetic equations for the reaction  $A + B \rightarrow B$ . *Physica A*, т. 255 (3-4), стр. 347–405 (1998).
- [39] O. A. Igoshin, A. A. Kipriyanov, A. B. Doktorov. Many-particle treatment of nonuniform reacting systems  $A + B \rightarrow C$  and  $A + B \rightarrow C + D$  in liquid solutions. *Chem. Phys.*, т. 244, стр. 371–385 (1999).
- [40] J. Sung, J. Chi, S. Lee. Nonequilibrium distribution function theory of diffusion-influenced reversible energy transfer reactions. *J. Chem. Phys.*, т. 111 (3), стр. 804–815 (1999).
- [41] Yu. N. Molin. Quantum beats in recombination of spin-correlated radical pairs. *Bull. Korean Chem. Soc.*, т. 20 (1), стр. 7–15 (1999).

- [42] Yu. N. Molin. Spin oscillations as a new tool to study recombining radical ion pairs. *Mendeleev Commun.*, т. 3, стр. 85–88 (2004).
- [43] S. Grosse, F. Gubaydullin, H. Scheelken, H.-M. Vieth, A. V. Yurkovskaya. Field cycling by fast NMR probe transfer: design and application in field-dependent CIDNP experiments. *Appl. Magn. Reson.*, т. 17, стр. 211–225 (1999).
- [44] S. Grosse, A. V. Yurkovskaya, J. Lopez, H.-M. Vieth. Field dependence of chemically induced dynamic nuclear polarization (CIDNP) in the photoreaction of N-acetyl histidine with 2,2'-dipyridyl in aqueous solutions. *J. Chem. Phys.*, т. 105 (26), стр. 6311–6319 (2001).
- [45] А. Б. Докторов П. А. Пуртов. Кинематическое приближение в теории геминальной рекомбинации радикальных пар. *Хим. Физика*, т. 6 (4), стр. 484–491 (1987).
- [46] A. M. Osintsev, P. A. Purtov, K. M. Salikhov. Calculation of snp effect in weak magnetic field. *Chem. Phys.*, т. 174 (2), стр. 237–245 (1993).
- [47] K. M. Salikhov, A. J. van der Est, D. Stehlik. The transient EPR spectra and spin dynamics of coupled three-spin systems in photosynthetic reaction centers. *Appl. Magn. Reson.*, т. 16 (1), стр. 101–134 (1999).
- [48] K. M. Salikhov, S. G. Zech, D. Stehlik. Light induced radical pair intermediates in photosynthetic reaction centers in contact with an observer spin label: Spin dynamics and effects on transient EPR spectra. *Mol. Phys.*, т. 100 (9), стр. 1311–1321 (2002).
- [49] M. K. Bosch, P. Gast, E. M. Franken, G. Zwanenburg, P. J. Hore, A. J. Hoff. Magnetic interaction between QA<sup>-</sup> and the triplet state of the primary donor in modified reaction centers of the photosynthetic bacterium rhodobacter sphaeroides R<sub>26</sub>. *Biochim. Biophys. Acta*, т. 1276 (2), стр. 106–116 (1996).
- [50] A. L. Buchachenko, V. L. Berdinsky. Electron spin catalysis. *Chem. Rev.*, т. 102 (3), стр. 603–612 (2002).
- [51] A. L. Buchachenko, V. L. Berdinsky. Spin catalysis: three-spin model. *Chem. Phys. Lett.*, т. 242 (1-2), стр. 43–47 (1995).

- [52] E. N. Step, A. L. Buchachenko, N. J. Turro. Paramagnetic interactions of triplet radical pairs with nitroxide radicals: An antiscavenging effect. *J. Amer. Chem. Soc.*, т. 116 (12), стр. 5462–5466 (1994).
- [53] С. И. Кубарев, А. С. Шустов. *Теор. Экн. Хим.*, т. 16, стр. 586 (1980).
- [54] B. F. Minaev, Y. Ågren. Spin-orbit coupling induced chemical reactivity and spin-catalysts phenomena. *Collect. Chem. Comm.*, т. 60 (3), стр. 339–371 (1995).
- [55] N. N. Lukzen, O. M. Usov, Yu. N. Molin. Magnetic field effects in the recombination fluorescence of a three-spin radical ion/biradical ion system. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, т. 4 (21), стр. 5249–5258 (2002).
- [56] V. A. Bagryansky, O. M. Usov, V. I. Borovkov, T. V. Kobzeva, Yu. N. Molin. Quantum beats in recombination of spin-correlated radical ion pairs with equivalent protons. *Chem. Phys.*, т. 255 (2-3), стр. 237–245 (2000).
- [57] V. I. Borovkov, V. A. Bagryansky, I. V. Yeletskikh, Yu. N. Molin. Radical cations of n-alkanes in irradiated solutions as studied by time-resolved magnetic field effects. *Mol. Phys.*, т. 100 (9), стр. 1379–1384 (2002).
- [58] V. I. Borovkov, V. A. Bagryansky, Yu. N. Molin, M. P. Egorov, O. M. Nefedov. Detection of radical cations of group 14 element organometallics in alkane solutions using the method of time-resolved magnetic field effect. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, т. 5 (10), стр. 2027–2033 (2003).
- [59] V. A. Bagryansky, V. I. Borovkov, Yu. N. Molin. Spectroscopic capabilities of the time-resolved magnetic field effect technique as illustrated in the study of hexamethylethane radical cation in liquid hexane. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, т. 6 (5), стр. 924–928 (2004).
- [60] F. J. J. de Kanter, R. Kaptein. CIDNP transfer via nuclear dipolar relaxation and spin-spin coupling. *Chem. Phys. Lett.*, т. 62 (3), стр. 421–426 (1979).
- [61] M. Stephan, O. Kohlmann, H. G. Niessen, A. Eichhorn, J. Bargon.  $^{13}\text{C}$  PHIP NMR spectra and polarization transfer during the homogeneous hydrogenation of alkynes with parahydrogen. *Magn. Reson. Chem.*, т. 40, стр. 157–60 (2002).

- [62] D. Canet, S. Bouquet-Bonnet, C. Aroulanda, F. Reineri. About long-lived nuclear spin states involved in para-hydrogenated molecules. *J. Amer. Chem. Soc.*, т. 129 (5), сtp. 1445–1449 (2007).
- [63] L. T. Kuhn, U. Bommerich, J. Bargon. Transfer of parahydrogen-induced hyperpolarization to  $^{19}\text{F}$ . *J. Phys. Chem. A*, т. 110 (10), сtp. 3521–3526 (2006).
- [64] S. Schäublin, A. Wokaun, R. R. Ernst. The creation of off-diagonal elements in chemically induced dynamic nuclear polarization experiments. *Chem. Phys.*, т. 14, сtp. 285–293 (1976).
- [65] S. Schäublin, A. Wokaun, R. R. Ernst. Pulse techniques applied to chemically induced dynamic nuclear polarization. *J. Magn. Reson.*, т. 27, сtp. 273–302 (1977).
- [66] K. M. Salikhov. Creation of spin coherent states in the course of chemical reactions. *Chem. Phys. Lett.*, т. 201 (1-4), сtp. 261–264 (1993).
- [67] K. L. Ivanov, N. N. Lukzen, A. B. Doktorov, A. I. Burshtein. Integral encounter theories of multistage reactions. I. Kinetic equations. *J. Chem. Phys.*, т. 114 (4), сtp. 1754–1762 (2001).
- [68] K. L. Ivanov, N. N. Lukzen, V. A. Morozov, A. B. Doktorov. Integral encounter theories of multistage reactions. IV. Account of internal quantum states of reactants. *J. Chem. Phys.*, т. 117 (20), сtp. 9413–9422 (2002).
- [69] K. L. Ivanov, N. N. Lukzen, A. A. Kipriyanov, A. B. Doktorov. The integral encounter theory of multistage reactions containing association-dissociation reaction stages. I. Kinetic equations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, т. 6 (8), сtp. 1706–1718 (2004).
- [70] K. L. Ivanov, N. N. Lukzen, A. B. Doktorov. The integral encounter theory of multistage reactions containing association-dissociation reaction stages. II. The kinetics of reversible excitation binding. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, т. 114 (13), сtp. 1719–1724 (2004).
- [71] K. L. Ivanov, N. N. Lukzen, A. B. Doktorov. The integral encounter theory of multistage reactions containing association-dissociation reaction stages. III. Taking

account of quantum states of reactants. *J. Chem. Phys.*, т. 121 (11), стр. 5115–5124 (2004).

- [72] K. L. Ivanov, N. N. Lukzen. A novel method for calculating rate constants of diffusion-influenced reactions. *J. Chem. Phys.*, т. 121 (11), стр. 5109–5114 (2004).
- [73] J. Franck, E. Rabinovich. Free radicals and the photochemistry of solutions. *Trans. Fraday Soc.*, т. 30, стр. 120–131 (1934).
- [74] K. M. Салихов. *Teor. Эксп. Хим.*, т. 13, стр. 731 (1977).
- [75] J. B. Pedersen. Theory of spin-dependent reaction probabilities for radical pair reactions. *Chem. Phys. Lett.*, т. 52, стр. 333 (1977).
- [76] S. A. Rice. *Diffusion-Limited Reactions* (ред. - C. H. Bamford, C. F. H. Tipper, R. G. Compton), *Comprehensive Chemical Kinetics*, volume 25. Elsevier Science Publishers, 1985.
- [77] F. C. Collins, G. E. Kimball. Diffusion controlled reaction rates. *J. Colloid Sci.*, т. 4 (2), стр. 425–437 (1949).
- [78] R. M. Noyes. Effects of diffusion rates on chemical kinetics. *Progr. Reaction Kinetics*, т. 1, стр. 129–160 (1961).
- [79] М. Смолуховский. Опыт математической теории кинетики коагуляции коллоидных растворов. Коагуляция коллоидов. М.: ОНТИ НКТП СССР, стр. 7–39 (1936).
- [80] Н. Н. Туницкий and X. С. Багдасарьян. *Онм. и Спекроск.*, т. 15, стр. 303 (1963).
- [81] I. Z. Steinberg and E. Katchalsky. Theoretical analysis of the role of diffusion in chemical reactions, fluorescence quenching, and nonradiative energy transfer. *J. Chem. Phys.*, т. 48 (6), стр. 2404–2410 (1968).
- [82] K. M. Салихов. *Teor. Эксп. Хим.*, т. 10, стр. 310 (1974).
- [83] А. Б. Докторов, А. И. Бурштейн. *ЖЭТФ*, т. 68, стр. 1349 (1975).
- [84] I. V. Gopich, A. I. Burshtein. Inter-system crossing catalyzed by solute encounters. *J. Chem. Phys.*, т. 109 (7), стр. 2833–2843 (1998).

- [85] A. I. Burshtein, P. A. Frantsuzov. Triplet-triplet annihilation after biexciton quenching of singlets. *J. Lumin.*, т. 78 (1), стр. 33–52 (1998).
- [86] E. V. Gorelik, N. N. Lukzen, R. Z. Sagdeev, U. E. Steiner. Application of integral encounter theory to account for the spin effects in radical reactions. I.  $\Delta g$  and spin relaxation effects on recombination kinetics of free radicals. *Chem. Phys.*, т. 262 (2-3), стр. 303–323 (2000).
- [87] E. V. Gorelik, N. N. Lukzen, R. Z. Sagdeev, H. Murai. Application of integral encounter theory to account for spin effects in radical reactions: Photochemical generation and spin selective recombination of radical ions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, т. 5 (24), стр. 5438–5443 (2003).
- [88] A. A. Ovchinnikov, S. F. Timashev, A. A. Belyi. *Kinetics of Diffusion Controlled Chemical Processes*. Nova Science, Commack, New York, 1989.
- [89] R. A. Marcus. Theory of electron-transfer reactions. VI. Unified treatment for homogeneous and electrode reactions. *J. Chem. Phys.*, т. 43 (2), стр. 679–701 (1965).
- [90] A. A. Kipriyanov, O. A. Igoshin, A. B. Doktorov. The effect of chemical displacement of  $B$  species in the reaction  $A + B \rightarrow B$ . *Physica A*, т. 275 (1-2), стр. 99–133 (2000).
- [91] S. Lee, M. Karplus. Kinetics of diffusion-influenced bimolecular reactions in solutions. I. General formalism and relaxation kinetics of fast reversible reactions. *J. Chem. Phys.*, т. 86 (4), стр. 1883–1903 (1987).
- [92] I. V. Gopich, A. B. Doktorov. Kinetics of diffusion-influenced reversible reaction  $A + B \rightleftharpoons C$  in solutions. *J. Chem. Phys.*, т. 105, стр. 2320 (1996).
- [93] A. A. Kadetov, A. A. Kipriyanov, A. B. Doktorov. *Physica A*, принята в печать, 2007.
- [94] U. E. Steiner, T. Ulrich. Magnetic field effects in chemical kinetics and related phenomena. *Chem. Rev.*, т. 89, стр. 51–147 (1989).

- [95] L. Fodor, A. Horvath, K. A. Hötzter, S. Walbert, U. E. Steiner. Enhancement of magnetic field effect in  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{MV}_2^+$  system by  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}\text{-Ag}^+$  exciplex formation. *Chem. Phys. Lett.*, т. 316 (5-6), стр. 411–418 (2000).
- [96] G. Grampp, M. Justinek, S. Landgraf. Magnetic field effects on the pyrene-dicyanobenzene system: determination of electron self-exchange rates by MARY spectroscopy. *Mol. Phys.*, т. 100 (8), стр. 1063–1070 (2002).
- [97] Yu. N Molin, K. M. Salikhov, K. I. Zamaraev. *Spin Exchange: Principles and Applications to Chemistry & Biology*. Springer Verlag, Berlin - New York, 1980.
- [98] Р. Балеску. *Равновесная и неравновесная статистическая механика*. М.: Мир, 1978.
- [99] M. Doi. Second quantization representation for classical many-particle system. *J. Phys. A*, т. 9, стр. 1465–1477 (1976).
- [100] M. Yang, S. Lee, K. J. Shin. Kinetic theory of bimolecular reactions in liquid. I. Steady-state fluorescence quenching kinetics. *J. Chem. Phys.*, т. 108 (1), стр. 117–133 (1998).
- [101] M. Yang, S. Lee, K. J. Shin. Kinetic theory of bimolecular reactions in liquid. II. *J. Chem. Phys.*, т. 108 (1), стр. 8557 (1998).
- [102] M. Yang, S. Lee, K. J. Shin. Kinetic theory of bimolecular reactions in liquid. III. Reversible association-dissociation:  $A + B \leftrightarrow C$ . *J. Chem. Phys.*, т. 108 (1), стр. 9069–9085 (1998).
- [103] J. Sung, S. Lee. Nonequilibrium distribution function formalism for diffusion-influenced bimolecular reactions: Beyond the superposition approximation. *J. Chem. Phys.*, т. 111 (3), стр. 796–803 (1999).
- [104] J. Sung, S. Lee. Relations among the modern theories of diffusion-influenced reactions. I. Reduced distribution function theory versus memory function theory of Yang, Lee, and Shin. *J. Chem. Phys.*, т. 111 (22), стр. 10159–10170 (1999).
- [105] O. G. Berg. On diffusion-controlled dissociation. *Chem. Phys.*, т. 31 (1), стр. 47–57 (1978).

- [106] I. V. Gopich, A. Szabo. Kinetics of reversible diffusion influenced reactions: The self-consistent relaxation time approximation. *J. Chem. Phys.*, т. 117 (2), стр. 507–517 (2002).
- [107] А. Б. Докторов. частное сообщение.
- [108] А. Б. Докторов, Н. Н. Лукзен. Усреднение реакционной анизотропии поступательным и вращательным движением реагентов. *Хим. Физ.*, т. 4 (5), стр. 616–623 (1985).
- [109] T. R. Waite. Theoretical treatment of the kinetics of diffusion-limited reactions. *Phys. Rev.*, т. 107, стр. 463–470 (1957).
- [110] Y. Jung, S. Lee. Equivalence of the radical recombination rate theories of waite and szabo. *Chem. Phys. Lett.*, т. 231 (4-6), стр. 429–438 (1994).
- [111] H. Kim, S. Shin, S. Lee, K. J. Shin. Monte carlo simulation study of recombination dynamics in solution. *J. Chem. Phys.*, т. 105 (17), стр. 7705–7711 (1996).
- [112] K. L. Ivanov, N. N. Lukzen, A. B. Doktorov, A. I. Burshtein. Integral encounter theories of multistage reactions. III. Reversible intra-molecular energy transfer. *J. Chem. Phys.*, т. 114 (13), стр. 5682–5690 (2001).
- [113] A. I. Burshtein, A. A. Neufeld, K. L. Ivanov. Reversible electron transfer in photochemistry and electrochemistry. *J. Chem. Phys.*, т. 115 (6), стр. 2652–2663 (2001).
- [114] A. I. Burshtein, A. A. Neufeld, K. L. Ivanov. Fluorescence and phosphorescence resulting from electrochemical generation of triplet excitations. *J. Chem. Phys.*, т. 115 (22), стр. 10464–10471 (2001).
- [115] A. I. Burshtein, K. L. Ivanov. The crucial role of triplets in photoinduced charge transfer and separation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, т. 4 (17), стр. 4115–4125 (2002).
- [116] В. А. Морозов, К. Л. Иванов, Н. Н. Лукзен, А. Б. Докторов. Влияние динамики встречи реагентов в жидкой фазе на эффективность реакции вырожденного электронного обмена. *Докл. АН, Физическая Химия*, т. 382 (2), стр. 18–22 (2002).

- [117] E. V. Gorelik, N. N. Lukzen, A. B. Doktorov, K. L. Ivanov, V. A. Morozov, R. Z. Sagdeev, U. E. Steiner. Application of the integral encounter theory to the description of spin-selective processes. *RIKEN Rev.*, т. 44, сtp. 105–108 (2002).
- [118] A. B. Doktorov, K. L. Ivanov, N. N. Lukzen, V. A. Morozov. Application of the integral encounter theory to the description of degenerate electron exchange reactions. *J. Chem. Phys.*, т. 117 (17), сtp. 7995–8003 (2002).
- [119] K. L. Ivanov, V. A. Morozov, A. B. Doktorov, N. N. Lukzen. Application of the encounter theory to the description of degenerate electron exchange reactions. spin kinetics at low magnetic fields. *Chem. Phys.*, т. 313 (1-3), сtp. 299–310 (2005).
- [120] K. L. Ivanov, A. V. Yurkovskaya, P. J. Hore, N. N. Lukzen. Theoretical study of the CIDNP kinetics of the reaction of a photoexcited dye with a reactive spot on the surface of a sphere: application to CIDNP of proteins. *Mol. Phys.*, т. 104 (10-11), сtp. 1687–1702 (2006).
- [121] K. M. Hong, J. Noolandi. Solution of the smoluchowski equation with a coulomb potential. I. General results. *J. Chem. Phys.*, т. 68 (11), сtp. 5163–5171 (1978).
- [122] A. A. Zharkov, N. V. Shokhirev. Analytical treatment of the contact geminate charge recombination in solutions of an arbitrary polarity. *Chem. Phys. Lett.*, т. 186 (2-3), сtp. 253–263 (1991).
- [123] A. B. Doktorov, N. N. Lukzen. Diffusion-controlled reactions on an active site. *Chem. Phys. Lett.*, т. 79 (3), сtp. 498–502 (1981).
- [124] K. Schulten, P. G. Wolynes. Semiclassical description of electron spin motion in radicals including the effect of electron hopping. *J. Chem. Phys.*, т. 68 (7), сtp. 3292–3297 (1978).
- [125] E. W. Knapp, K. Schulten. Magnetic field effect on the hyperfine-induced electron spin-motion in radicals undergoing diamagnetic-paramagnetic exchange. *J. Chem. Phys.*, т. 71 (4), сtp. 1878–1883 (1979).
- [126] A. I. Kruppa, T. V. Leshina, R. Z. Sagdeev, K. M. Salikhov, F. S. Sarvarov. Electron exchange effect on CIDNP formation in electron transfer reactions. *Chem. Phys.*, т. 67 (1), сtp. 27–33 (1982).

- [127] B. Brocklehurst. Spin correlation effects in radiolysis. *Intl. Rev. Phys. Chem.*, т. 4 (3), стр. 279–306 (1985).
- [128] V. O. Saik, N. N. Lukzen, V. M. Grigoryantz, O. A. Anisimov, A. B. Doktorov, Yu. N. Molin. Ion-molecular charge transfer as studied by the method of optically detected ESR of radical pairs. *Chem. Phys.*, т. 84, стр. 421–430 (1984).
- [129] D. V. Stass, N. N. Lukzen, B. M. Tadjikov, V. M. Grigoryantz, Yu. N. Molin. Ion-molecular charge transfer reactions of hexafluorobenzene and cis-decalin in nonpolar solutions studied by linewidth broadening in MARY spectra. *Chem. Phys. Lett.*, т. 243, стр. 533–539 (1995).
- [130] V. R. Gorelik, N. N. Lukzen, V. A. Morozov, E. G. Bagryanskaya, R. Z. Sagdeev. The manifestation of degenerate electron exchange in stimulated nuclear polarization at high magnetic fields. *Chem. Phys.*, т. 224, стр. 229–241 (1997).
- [131] V. R. Gorelik, E. G. Bagryanskaya, N. N. Lukzen, I. V. Koptyug, V. V. Perov, R. Z. Sagdeev. Investigation of time-resolved dnp in radical-ion reactions accompanied by degenerate electron exchange. *J. Chem. Phys.*, т. 100, стр. 5800–5807 (1996).
- [132] А. И. Бурштейн. *ЖЭТФ*, т. 21, стр. 567 (1965).
- [133] S. I. Temkin, A. A. Zharikov, A. I. Burshtein. Response of a two-level system to a random modulation of the resonance with an arbitrary strong external field. *J. Phys. B*, т. 21, стр. 1907–1931 (1988).
- [134] A. I. Burshtein, S. I. Temkin. *Spectroscopy of Molecular Rotation in Gases and Liquids*. Cambridge University Press, 1994.
- [135] R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun. *Principles of NMR in One & Two Dimensions*. Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [136] K. M. Salikhov, A. B. Doktorov, Yu. N. Molin, K. I. Zamaraev. Exchange broadening of ESR lines for solution of free radicals and transition metal complexes. *J. Magn. Reson.*, т. 5 (2), стр. 189–205 (1971).
- [137] G. L. Closs, L. E. Closs. A mechanism explaining nuclear spin polarization in radical combination reactions. *J. Amer. Chem. Soc.*, т. 91 (16), стр. 4552–4554 (1969).

- [138] R. Kaptein, J. L. Oosterhoff. Chemically induced dynamic nuclear polarization. II. Relation with anomalous ESR spectra. *Chem. Phys. Lett.*, t. 4, ctp. 195–197 (1969).
- [139] F. J. Adrian. Role of diffusion-controlled reaction in chemically induced nuclear-spin polarization. II. General theory and comparison with experiment. *J. Chem. Phys.*, t. 54 (9), ctp. 3912–3917 (1971).
- [140] G. L. Closs, R. J. Viller, O. D. Redwine. Time-resolved CIDNP: Applications to radical and biradical chemistry. *Acc. Chem. Res.*, t. 18, ctp. 196–202 (1985).
- [141] J.-K. Vollenweider, H. Fischer, J. Hennig, R. Leuschner. Time-resolved CIDNP in laser flash photolysis of aliphatic ketones. A quantitative analysis. *Chem. Phys.*, t. 97 (2-3), ctp. 217–234 (1985).
- [142] J.-K. Vollenweider, H. Fischer. Absolute chemically induced nuclear polarizations and yields from geminate radical-pair reactions. A test of high-field radical-pair theories. *Chem. Phys.*, t. 124 (3), ctp. 333–345 (1988).
- [143] R. Kaptein. *In NMR Spectroscopy in Molecular Biology (ped. - B. Pullman)*. Reidel: Dordrecht, 1978.
- [144] R. Kaptein. *In NMR Spectroscopy in Molecular Biology, Vol. 4 (ped. - L. J. Berliner, J. Reuben)*. Plenum Press: New York, 1982.
- [145] P. J. Hore, S. L. Winder, C. H. Roberts, C. M. Dobson. Stopped-flow photo-CIDNP observation of protein folding. *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 119 (21), ctp. 5049–5050 (1997).
- [146] C. E. Lyon, E.-S. Suh, C. M. Dobson, P. J. Hore. Probing the exposure of tyrosine and tryptophan residues in partially folded proteins and folding intermediates by CIDNP pulse-labeling. *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 124 (44), ctp. 13018–13024 (2002).
- [147] O. B. Morozova, P. J. Hore, R. Z. Sagdeev, A. V. Yurkovskaya. Intramolecular electron transfer in lysozyme studied by time-resolved chemically induced dynamic nuclear polarization. *J. Phys. Chem. B*, t. 109 (46), ctp. 21971–21978 (2005).

- [148] E. B. Krissinel'. CIDNP kinetics in homogeneous recombination of radicals. *Chem. Phys.*, т. 169 (2), стр. 207–217 (1993).
- [149] N. V. Shokhirev, E. B. Krissinel', K. M. Salikhov. The influence of singlet-triplet transitions on non-stationary kinetics of radical recombination in homogeneous solutions. I. General theory and analytical model treatment. *Chem. Phys.*, т. 137 (1-3), стр. 197–205 (1989).
- [150] S. S. Jayanthi, P. Ramamurthy. Photoinduced electron transfer reactions of 2,4,6-triphenylpyrylium. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, т. 1, стр. 4751–4757 (1999).
- [151] R. W. Stoughton, G. K. Rollefson. The quenching of fluorescence in solution. II. Temperature and solvent effects. *J. Amer. Chem. Soc.*, т. 62 (7-9), стр. 2264–2268 (1940).
- [152] K. C. Hodges, V. K. La Mer. Solvent effects on the quenching of the fluorescence of uranin by aniline. *J. Amer. Chem. Soc.*, т. 70 (1-3), стр. 722–726 (1948).
- [153] Б. Я. Свешников. Тушение флуоресценции растворов посторонними веществами как метод исследования кинетики бимолекулярных реакций в растворах. *Усп. Физ. Наук*, т. 46 (3), стр. 331–347 (1952).
- [154] H. Mori. Transport, collective motion, and brownian motion. *Progr. Theor. Phys.*, т. 33 (3), стр. 423–455 (1965).
- [155] S. Mukamel. Non-markovian theory of molecular relaxation. I. Vibrational relaxation and dephasing in condensed phases. *Chem. Phys.*, т. 37 (1), стр. 33–47 (1979).
- [156] J. Sung, S. Lee. Relations among the modern theories of diffusion-influenced reactions. I. Reduced distribution function theory versus memory function theory of Yang, Lee and Shin. *J. Chem. Phys.*, т. 111 (22), стр. 10159–10170 (1999).
- [157] J. Sung, S. Lee. Relations among the modern theories of diffusion-influenced reactions. II. Reduced distribution function theory versus modified encounter theory. *J. Chem. Phys.*, т. 112 (5), стр. 2128–2138 (2000).

- [158] E. Pines, D. Huppert. Observation of geminate recombination in excited state proton transfer. *J. Chem. Phys.*, t. 84 (6), ctp. 3576–3577 (1986).
- [159] N. Agmon, E. Pines, D. Huppert. Geminate recombination in proton-transfer reactions. II. Comparison of diffusional and kinetic schemes. *J. Chem. Phys.*, t. 88 (9), ctp. 5631–5638 (1988).
- [160] D. Huppert, S. Y. Goldberg, A. Masad, N. Agmon. Experimental determination of the long-time behavior in reversible binary chemical reactions. *Phys. Rev. Lett.*, t. 68 (26), ctp. 3932–3935 (1992).
- [161] T. Förster. *The Exciplex (ped. - M. Gordon and W. R. Ware)*. Academic, New York, 1971.
- [162] A. Weller. Mechanism and spin dynamics of photoinduced electron transfer reactions. *Z. Phys. Chem.*, t. 130 (2), ctp. 129–138 (1982).
- [163] T. Tachikawa, Y. Kobori, K. Akiyama, A. Katsuki, U. E. Steiner, S. Tero-Kubota. Spin dynamics and zero-field splitting constants of the triplet exciplex generated by photoinduced electron transfer reaction between Erythrosin B and duroquinone. *Chem. Phys. Lett.*, t. 360 (1-2), ctp. 13–21 (2002).
- [164] S. Tero-Kubota, A. Katsuki, Y. Kobori. Spin-orbit coupling induced electron spin polarization in photoinduced electron transfer reactions. *J. Photochem. Photobiolog. C*, t. 2 (1), ctp. 17–33 (2001).
- [165] I. V. Gopich, K. M. Solntsev, N. Agmon. Excited-state reversible geminate reaction. I. Two different lifetimes. *J. Chem. Phys.*, t. 110 (4), ctp. 2164–2174 (1999).
- [166] N. Agmon. Excited-state reversible geminate reaction. II. Contact geminate quenching. *J. Chem. Phys.*, t. 110 (4), ctp. 2175–2180 (1999).
- [167] I. V. Gopich, N. Agmon. Excited-state reversible geminate reaction. III. Exact solution for noninteracting partners. *J. Chem. Phys.*, t. 110 (21), ctp. 10433–10444 (1999).
- [168] A. I. Burshtein. Contact and remote ion radicals formation and recombination. *Chem. Phys.*, t. 247 (2), ctp. 275–291 (1999).

- [169] A. I. Burshtein. Reversible charge separation through exciplex formation. *J. Chem. Phys.*, т. 117 (16), стр. 7640–7648 (2002).
- [170] A. B. Doktorov, A. A. Kipriyanov. Deviation from the kinetic law of mass action for reactions induced by binary reactions in liquid solutions. *J. Phys. Cond. Matt.*, т. 19 (6), стр. 065136 (2007).
- [171] G. Grampp, S. Landgraf, K. Rasmussen. Electron self-exchange kinetics between 2,3-dicyano-5,6,-dichloro-p-benzoquinone (DDQ) and its radical anion. *JCS Perkin 2*, стр. 1897–1899 (1999).
- [172] G. Breit, I. I. Rabi. The measurement of nuclear spin. *Phys. Rev.*, т. 38, стр. 2082–2083 (1931).
- [173] А. М. Осинцев, П. А. Пуртов, К. М. Салихов. Полуклассические расчеты эффекта химической поляризации ядер в слабых магнитных полях для радиальных пар с большим числом магнитных ядер. *Хим. Физика*, т. 11 (9), стр. 1192–1201 (1992).
- [174] Н. Н. Лукзен. *Диссертация на соискание ученой степени кандидата наук.* PhD thesis, Институт Химической Кинетики и горения СО РАН, 1986.
- [175] A. I. Shushin. Manifestation of anisotropic reactivity and molecular interactions in chemical reaction kinetics. *J. Chem. Phys.*, т. 110 (24), стр. 12044–12058 (1999).
- [176] G. Lipari, A. Szabo. Model-free approach to the interpretation of nuclear magnetic resonance relaxation in macromolecules. I. Theory and range of validity. *J. Amer. Chem. Soc.*, т. 104 (17), стр. 4546–4559 (1982).
- [177] A. Abragam. *The Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford University Press, 1981.
- [178] Yu. P. Tsentalovich, O. B. Morozova, A. V. Yurkovskaya, P. J. Hore. Kinetics and mechanism of the photochemical reaction of 2,2'-dipyridyl with tryptophan in water: Time-resolved CIDNP and laser flash photolysis study. *J. Phys. Chem. A*, т. 103 (27), стр. 5362–5368 (1999).
- [179] Yu. P. Tsentalovich, O. B. Morozova, A. V. Yurkovskaya, P. J. Hore, R. Z. Sagdeev. Time-resolved CIDNP and laser flash photolysis study of the

- photoreactions of N-acetylhistidine with 2,2'-dipyridyl in aqueous solution. *J. Phys. Chem. A*, т. 104 (30), сtp. 6912–6916 (2000).
- [180] Yu. P. Tsentalovich, O. B. Morozova. Laser flash photolysis and time resolved CIDNP study of photoreaction of 2,2'-dipyridyl with N-acetyltyrosine in aqueous solutions. *J. Photochem. Photobiol. A*, т. 131 (1-3), сtp. 33–40 (2000).
- [181] O. B. Morozova, S. E. Korchak, R. Z. Sagdeev, A. V. Yurkovskaya. Time-resolved CIDNP studies of structure and reactivity of methionine radical cations in aqueous solution as a function of pH. *J. Phys. Chem. A*, т. 109, сtp. 10459–10466 (2005).
- [182] M. Buck, J. Boyd, C. Redfield, D. A. MacKenzie, D. J. Jeenes, D. B. Archer, C. M. Dobson. Structural determinants of protein dynamics: analysis of  $^{15}\text{N}$  NMR relaxation measurements for main-chain and side-chain nuclei of hen egg white lysozyme. *Biochem.*, т. 34 (12), сtp. 4041–4055 (1995).
- [183] O. B. Morozova, Yu. P. Tsentalovich A. V. Yurkovskaya, M. D. E. Forbes, P. J. Hore, R. Z. Sagdeev. Time resolved CIDNP study of electron transfer reactions in proteins and model compounds. *Mol. Phys.*, т. 100 (8), сtp. 1187–1195 (2002).
- [184] I. A. Pritchin, K. M. Salikhov. Diffusion-controlled reactions of isotropic reagents and molecules with two active sites. effect of competition of the active sites for the reagent. *J. Phys. Chem.*, т. 89 (24), сtp. 5212–5217 (1985).
- [185] S. D. Traytak. Competition effects in steady-state diffusion-limited reactions: Renormalization group approach. *J. Chem. Phys.*, т. 105 (24), сtp. 10860–10867 (1996).
- [186] S. D. Traytak, A. V. Barzykin, M. Tachiya. Competition effects in diffusion-controlled bulk reactions between ions. *J. Chem. Phys.*, т. 126 (14), сtp. 144507 (2007).
- [187] V. M. Berdnikov, A. B. Doktorov. Steric factor in diffusion-controlled chemical reactions. *Chem. Phys.*, т. 69 (1-2), сtp. 205–212 (1982).
- [188] K. L. Ivanov, N. N. Lukzen, A. B. Doktorov, A. I. Burshtein. Integral encounter theories of multistage reactions. II. Reversible inter-molecular energy transfer. *J. Chem. Phys.*, т. 114 (4), сtp. 1763–1774 (2001).

- [189] K. L. Ivanov. Theoretical treatment of reversible energy transfer reactions of metastable reactants: modification of the integral encounter theory. *Chem. Phys.*, 315 (3):303–318, 2005.
- [190] Я. Б. Зельдович and А. А. Овчинников. *Письма в ЖЭТФ*, 26:588, 1977.
- [191] I. V. Gopich, A. A. Ovchinnikov, and A. Szabo. Long-time tails in the kinetics of reversible bimolecular reactions. *Phys. Rev. Lett.*, 86:922, 2001.
- [192] A. V. Popov and A. I. Burshtein. Theories of reversible dissociation: A comparative study. *J. Phys. Chem. A*, 107 (45):9688–9694, 2003.
- [193] W. Naumann. Fluorescence quenching by reversible excitation transfer: Application of a hierarchy approach to a pseudo first-order model. *J. Chem. Phys.*, 110 (8):3926–3937, 1999.
- [194] A. V. Popov, N. Agmon, I. V. Gopich, and A. Szabo. Influence of diffusion on the kinetics of excited-state association-dissociation reactions: Comparison of theory and simulation. *J. Chem. Phys.*, 120 (13):6111–6116, 2004.
- [195] S. Park, K. J. Shin, A. V. Popov, and N. Agmon. Diffusion-influenced excited-state reversible transfer reactions,  $A^* + B \leftrightarrow C^* + D$ , with two different lifetimes: Theories and simulations. *J. Chem. Phys.*, 123:034507/1–14, 2005).
- [196] J. G. J. Kirkwood. Statistical mechanics of fluid mixtures. *Chem. Phys.*, т. 3, стр. 300–313 (1935).
- [197] A. V. Popov, N. Agmon. Three-dimensional simulations of reversible bimolecular reactions. III. The pseudo-unimolecular ABCD reaction. *J. Chem. Phys.*, т. 118 (24), стр. 11057–11065 (2003).
- [198] A. V. Popov, V. S. Gladkikh, A. I. Burshtein. Stern-Volmer law in competing theories and approximations. *J. Phys. Chem. A*, т. 107 (40), стр. 8177–8183 (2003).
- [199] K. L. Ivanov, N. N. Lukzen, H.-M. Vieth, S. Grosse, A. V. Yurkovskaya, R. Z. Sagdeev. Investigation of the field dependence of CIDNP in multi-nuclear radical pairs. I. Photoreaction of histidine amino acid and comparison with experimental data. *Mol. Phys.*, т. 100 (8), стр. 1197–1208 (2002).

- [200] K. L. Ivanov, H.-M. Vieth, K. Miesel, A. V. Yurkovskaya, R. Z. Sagdeev. Investigation of the magnetic field dependence of CIDNP in multi-nuclear radical pairs. II. Photoreaction of tyrosine and comparison of model calculation with experimental data. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, т. 5 (16), стр. 3470–3480 (2003).
- [201] S. E. Korchak, K. L. Ivanov, A. V. Yurkovskaya, H.-M. Vieth. Structure and magnetic resonance parameters of the cation-radicals of methionine as studied by the CIDNP magnetic field dependence. *Arkivoc*, т. 2004 (viii), стр. 121–131 (2004).
- [202] V. A. Bagryansky, K. L. Ivanov, V. I. Borovkov, N. N. Lukzen, Yu. N. Molin. Spin evolution of radical pair with radical containing two groups of equivalent magnetic nuclei. *J. Chem. Phys.*, т. 122 (22), стр. 224503/1–12 (2005).
- [203] К. Л. Иванов. Влияние реакций ион-радикальной димеризации на спиновую динамику спин-коррелированных ион-радикальных пар. *Докл. АН, Физ. Хим.*, т. 409 (3), стр. 354–357 (2006).
- [204] K. L. Ivanov. Net and multiplet CIDEP of the observer spin in recombination of radical-biradical pair. *J. Phys. Chem. A*, т. 109 (23), стр. 5160–5167 (2005).
- [205] A. L. Buchachenko, L. V. Ruban, E. N. Step, N. J. Turro. Spin catalysis of the radical recombination reaction. *Chem. Phys. Lett.*, т. 233 (3), стр. 315–318 (1995).
- [206] A. L. Buchachenko, V. L. Berdinsky, N. J. Turro. Spin catalysis as a new type of catalysis in chemistry. *Kinetics and Catalysis*, т. 39, стр. 325 (1998).
- [207] Y. Mori, Y. Sakaguchi, H. Hayashi. Magnetic field effects on the photoinduced electron transfer of 10-methylphenothiazine with 4-(4-cyanobenzoyloxy)TEMPO in fluid solutions. *Chem. Phys. Lett.*, т. 286 (5-6), стр. 446–451 (1998).
- [208] M. A. Anderson, Y. Xu, C. B. Grissom. Electron spin catalysis by xenon in an enzyme. *J. Amer. Chem. Soc.*, т. 123 (27), стр. 6720–6721 (2001).
- [209] M. B. Taraban, O. S. Volkova, A. I. Kruppa, V. F. Plyusnin, V. P. Grivin, Yu. V. Ivanov, T. V. Leshina, M. P. Egorov, O. M. Nefedov. Paramagnetic intermediates in the photolysis of 7-silanorbornadiene studied by means of spin chemistry method. *J. Organomet. Chem.*, т. 566 (1-2), стр. 73–83 (1998).

- [210] I. M. Magin, V. S. Shevel'kov, A. A. Obynochny, A. I. Kruppa, T. V. Leshina. CIDNP study of the third spin effect on the singlet-triplet evolution in radical pairs. *Chem. Phys. Lett.*, т. 357 (5-6), стр. 351–357 (2002).
- [211] P. Gast, A. J. Hoff. Transfer of light-induced electron-spin polarization from the intermediary acceptor to the prereduced primary acceptor in the reaction center of photosynthetic bacteria. *Biochim. Biophys. Acta*, т. 548 (3), стр. 520–535 (1979).
- [212] P. Gast, A. de Groot, A. J. Hoff. Evidence for an anisotropic magnetic interaction between the (bacteriopheophytin) intermediary acceptor and the first quinone acceptor in bacterial photosynthesis. *Biochim. Biophys. Acta*, т. 723 (1), стр. 52–58 (1983).
- [213] A. de Groot, E. J. Lous, A. J. Hoff. Magnetic interactions between the triplet state of the primary donor and the prereduced ubiquinone acceptor in reaction centers of the photosynthetic bacterium *Rhodopseudomonas sphaeroides*. *Biochim. Biophys. Acta*, т. 808 (1), стр. 13–20 (1985).
- [214] P. J. Hore, D. A. Hunter, F. G. H. van Wijk, T. J. Schaafsma, A. J. Hoff. Electron spin polarization in the donor triplet state of bacterial photosynthetic reaction centers. II. Anisotropic inversion of electron spin polarization in a three-spin model reaction center. *Biochim. Biophys. Acta*, т. 936 (2), стр. 249–258 (1988).
- [215] P. J. Hore, D. J. Riley, J. J. Semlyen, G. Zwanenburg, A. J. Hoff. 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*, т. 1141 (2-3), стр. 221–230 (1993).
- [216] A. I. Ivanov, V. A. Mikhailova, S. V. Feskov. A model of spin catalysis in bacterial photosynthetic reaction centres. *Appl. Magn. Reson.*, т. 16 (4), стр. 481–492 (1999).
- [217] P. J. Hore, A. J. Hoff. Electron spin polarization in a three-electron spin system. An application to bacterial photosynthesis. *Chem. Phys. Lett.*, т. 108 (1), стр. 104–110 (1984).

- [218] M. C. Thurnauer, D. Meisel. Time-resolved EPR studies of the benzophenone-diphenyl ketyl radical system. possible evidence for quartet-doublet intersystem crossing. *Chem. Phys. Lett.*, т. 92 (4), сtp. 343–348 (1982).
- [219] T. Imamura, O. Onitsuka, K. Obi. Memory of spin polarization in triplet-doublet systems. *J. Phys. Chem.*, т. 90 (26), сtp. 6741–6744 (1986).
- [220] C. Blätter, F. Jent, H. Paul. A novel radical-triplet pair mechanism for chemically induced electron polarization (CIDEP) of free radicals in solution. *Chem. Phys. Lett.*, т. 166 (4), сtp. 375–380 (1990).
- [221] A. Kawai, K. Obi. First observation of a radical-triplet pair mechanism (RTPM) with doublet precursor. *J. Phys. Chem. A*, т. 96 (1), сtp. 52–56 (1992).
- [222] Y. Kobori, K. Takeda, K. Tsuji, A. Kawai, K. Obi. Exchange interaction in radical-triplet pairs: evidences for CIDEP generation by level crossings in triplet-doublet interactions. *J. Phys. Chem. A*, т. 102 (27), сtp. 5160–5170 (1998).
- [223] E. Sartori, A. Toffoletti, C. Corvaja, L. Garlaschelli. Electron spin polarization transfer and radical-triplet pair polarization in nitroxide-C<sub>60</sub> derivative systems. *J. Phys. Chem. A*, т. 105 (48), сtp. 10776–10780 (2001).
- [224] A. I. Shushin. Detailed analysis of the mechanism of net electron spin polarization in liquid phase triplet-radical quenching. *Chem. Phys. Lett.*, т. 313 (1-2), сtp. 246–254 (1999).
- [225] E. V. Tretyakov, T. V. Novikova, V. V. Korolev, O. M. Usov, S. F. Vasilevsky, Yu. N. Molin. Synthesis and properties of paramagnetic derivatives of linear and fused polyaromatic compounds. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, т. 49 (8), сtp. 1409–1414 (2000).
- [226] F. B. Sviridenko, D. V. Stass, T. V. Kobzeva, E. V. Tretyakov, S. V. Klyatskaya, E. V. Mshvidobadze, S. F. Vasilevsky, Yu. N. Molin. Optically detected ESR and low magnetic field signals from spin triads: 2-imidazoline-1-oxyl derivatives in X-irradiated alkane liquids as a method to study three-spin systems. *J. Amer. Chem. Soc.*, т. 126 (9), сtp. 2807–2819 (2004).

- [227] I. M. Magin, P. A. Purtov, A. I. Kruppa, T. V. Leshina. Modeling magnetic field effects in multispin systems. *Appl. Magn. Reson.*, т. 26 (1-2), сtp. 155–170 (2004).
- [228] B. Brocklehurst. Spin correlation in the geminate recombination of radical ions in hydrocarbons. II. Time resolved single-photon counting study of the magnetic field effect. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, т. 63, сtp. 96–103 (1977).
- [229] J. Klein, R. Voltz. Time resolved magnetic modulation of ion recombination in organic solutions: spin motion in radical ion pairs. *Can. J. Chem.*, т. 55 (11), сtp. 2102–2106 (1977).
- [230] A. V. Veselov, V. I. Melekhov, O. A. Anisimov, Yu. N. Molin. The induction of quantum beats by the  $\Delta g$ -mechanism in radical ion pair recombination. *Chem. Phys. Lett.*, т. 136 (3-4), сtp. 263–266 (1987).
- [231] O. M. Usov, V. M. Grigoryantz, B. M. Tadzhikov, Yu. N. Molin. Determination of a fraction of spin-correlated radical ion pairs in irradiated alkanes by quantum oscillation technique. *Radiat. Phys. Chem.*, т. 49 (2), сtp. 237–243 (1997).
- [232] B. Brocklehurst. Ion-recombination luminescence in squalane solutions: Spin relaxation effects. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, т. 93, сtp. 1079–1087 (1997).
- [233] B. Brocklehurst. Magnetic fields and radical reactions: recent developments and their role in nature. *Chem. Soc. Rev.*, т. 31 (5), сtp. 301–311 (2002).
- [234] B. Brocklehurst. Ion-pair clusters and excited-state yields in radiolysis. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, т. 72, сtp. 1869–1884 (1976).
- [235] V. O. Saik, N. N. Lukzen, V. M. Grigoryants, O. A. Anisimov, A. B. Doktorov, Yu. N. Molin. Ion-molecular charge transfer as studied by the method of optically detected ESR of radical pairs. *Chem. Phys.*, т. 84 (3), сtp. 421–430 (1984).
- [236] S. V. Anishchik, V. I. Borovkov, V. I. Ivannikov, I. V. Shebolaev, Yu. D. Chernousov, N. N. Lukzen, O. A. Anisimov, Yu. N. Molin. Microwave field effects on the time dependence of recombination fluorescence from non-polar solutions. *Chem. Phys.*, т. 242 (3), сtp. 319–330 (1999).

- [237] V. V. Lozovoy, S. V. Anishchik, N. N. Medvedev, O. A. Anisimov, Yu. N. Molin. Monte Carlo modelling of radical-ion recombination in multiparticle tracks. *Chem. Phys. Lett.*, т. 167 (1-2), стр. 122–128 (1999).
- [238] C. E. Lyon. PhD thesis, Oxford University, 1999.
- [239] J. J. Lopez, C. E. Lyon, B. M. Cho, P. J. Hore. *Proceedings of the Joint 29th Ampere-13th ISMAR International Conference, Berlin*, стр. 462 (1998).
- [240] C. E. Lyon, J. J. Lopez, B.-M. Cho, P. J. Hore. Low field CIDNP of amino acids and proteins: characterization of transient radicals and NMR sensitivity enhancement. *Mol. Phys.*, т. 100 (8), стр. 1261–1269 (2002).
- [241] H. Fabian, S. Grosse, H.-M. Vieth, A. V. Yurkovskaya. *Proceedings of the 7th International Symposium on “Magnetic Field and Spin Effects in Chemistry and Related Phenomena”*, стр. 131 (2001).
- [242] S. Schäublin, A. Höhener, R. R. Ernst. Fourier spectroscopy of nonequilibrium states, application to CIDNP, Overhauser experiments and relaxation time measurements. *J. Magn. Reson.*, т. 13, стр. 196–216 (1974).
- [243] R. Hani, J.-K. Vollenweider, H. Fischer. Separation and analysis of CIDNP spin orders for a coupled multiproton system. *Chem. Phys.*, т. 120 (2), стр. 169–175 (1988).
- [244] Н. П. Грицан. частное сообщение.
- [245] E. König, H. Fischer. Electronenspinresonanzuntersuchungen am anionradikal des 2,2'-dipyridyls. *Z. Naturforsch.*, т. 17a, стр. 1063–1066 (1962).
- [246] Landolt-Börnstein. *Magnetic Properties of Free Radicals (ped. - H. Fischer and K.-H. Hellwege)*. Springer-Verlag, Berlin, 1977.
- [247] M. G. Pravica, P. Weitekamp. Net NMR alignment by adiabatic transport of parahydrogen addition products to high magnetic field. *Chem. Phys. Lett.*, т. 145 (4), стр. 255–258 (1988).

- [248] T. C. Eisenschmid, R. U. Kirss, P. Deutsch, S. I. Hommeltoft, J. Bargon, R. G. Lawler, A. L. Balch. Para hydrogen induced polarization in hydrogenation reactions. *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 109 (26), ctp. 8089–8091 (1987).
- [249] G. Lassmann, L. A. Erikson, F. Himo, F. Lendzian, W. Lubitz. Electronic structure of a transient histidine radical in liquid aqueous solution: EPR continuous-flow studies and density functional calculations. *J. Phys. Chem. A*, t. 103 (9), ctp. 1283–1290 (1999).
- [250] R. Kaptein. Simple rules for chemically induced dynamic nuclear polarization. *Chem. Commun.*, t. 14, ctp. 732–733 (1971).
- [251] V. McCaffrey. PhD thesis, University of North Carolina, USA, 2001.
- [252] M. Tomkiewitz, R. D. McAlpine, M. Cocivera. Photooxidation and decarboxylation of tyrosine studied by EPR and CIDNP techniques. *Canadian J. Chem.*, t. 50, ctp. 3849 (1972).
- [253] F. Himo, A. Gräslund, L. W. Eriksson. Density functional calculations on model tyrosyl radicals. *Biophysical Journal*, t. 72 (4), ctp. 1556–1567 (1997).
- [254] K. M. Salikhov. Mutual effect of nuclei upon CIDNP in high fields. Violation of the Kaptein rules. *Chem. Phys.*, t. 64 (3), ctp. 371–379 (1982).
- [255] S. Stob. PhD thesis, University of Groningen, the Netherlands, 1989.
- [256] R. Kaptein, J. A. den Hollander. Chemically induced dynamic nuclear polarization. X. Magnetic field dependence. *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 94 (18), ctp. 6269–6280 (1971).
- [257] V. F. Tarasov, I. A. Shkrob. Low-field CIDNP in intramicellar radical disproportionation. Violation of equivalency in J-coupled nuclear spin systems. *J. Magn. Reson. A*, t. 109 (1), ctp. 65–73 (1994).
- [258] M. Goez, J. Rozwadowski, B. Marciniak. CIDNP spectroscopic observation of (S-N)<sup>•+</sup> radical cations with a two-center three-electron bond during the photooxidation of methionine. *Angew. Chem.*, t. 37 (5), ctp. 628–630 (1998).

- [259] E. G.Bagryanskaya, H. Yashiro, M. V. Fedin, P. A. Purtov, M. D. E. Forbes. Chemically induced multiplet electron-nuclear polarization in zero and low magnetic fields. *J. Phys. Chem. A*, т. 106 (12), стр. 2820–2828 (2002).
- [260] M. V. Fedin, H. Yashiro, P. A. Purtov, E. G. Bagryanskaya, M. D. E. Forbes. Theoretical and experimental studies of chemically induced electron-nuclear polarization in low magnetic fields. *Mol. Phys.*, т. 100 (8), стр. 1171–1180 (2002).
- [261] Л. Д. Ландау and Е. М. Лившиц. *Квантовая механика*. Наука, Москва, 1963.
- [262] Д. А. Варшалович, А. Н. Москалев, В. К. Херсонский. *Квантовая теория углового момента*. Наука, Ленинград, 1975.
- [263] Webbook. internet interface to nist databases.
- [264] V. I. Borovkov, K.A. Velizhanin. A novel approach to study radical ion reactions in the course of geminate recombination by the quenching of time-resolved delayed fluorescence. *Chem. Phys. Lett.*, т. 394 (4-6), стр. 441–445 (2004).
- [265] L. G. Christophorou. The dependence of the thermal electron attachment rate constant in gases and liquids on the energy position of the electron attaching state. *Z. Phys. Chem.*, 195 (1-2):195–215, 1996.
- [266] V. I. Borovkov, P. A. Potashov, L. N. Shchegoleva anf V. A. Bagryansky, Yu.N. Molina. Radical cations of branched alkanes as observed in irradiated solutions by the method of time-resolved magnetic field effect. *J. Phys. Chem. A*, статья принята в печать, 2007.
- [267] K. Toriyama. *ESR studies on cation radical of saturated hydrocarbons*, в “*Radical Ionic Systems. Properties in Condensed Phases*” (под ред. A. Lund u M. Shiotani). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 1991.
- [268] I. A. Shkrob, M. C. Sauer, K. H. Schmidt, A. D. Ziu, J. Yan, A. D. Trifunac. Electron transfer from cyclohexane to photoexcited aromatic ions. Generation and kinetics of high-mobility solvent holes. *J. Phys. Chem.*, т. 101 (11), стр. 2120–2123 (1997).

- [269] M. C. Sauer, C. D. Jonah, C. A. Naleway. Study of the reactions of geminate ions in irradiated scintillator, hydrocarbon solutions using recombination fluorescence and stochastic simulations. *J. Phys. Chem.*, т. 95 (2), стр. 730–740 (1991).
- [270] A. Carrington, A. D. McLachlan. *Introduction to Magnetic Resonance with Applications to Chemistry and Chemical Physics*. Harper & Row Publishers, New York, Evanston and London, 1967.
- [271] D. W. Werst, A. D. Trifunac. Transient alkylaminium radicals in n-hexane: condensed-phase ion-molecule reactions. *J. Phys. Chem.*, т. 95 (3), стр. 1268–1274 (1991).
- [272] K. L. Ivanov, H.-M. Vieth, K. Miesel, A. V. Yurkovskaya, R. Z. Sagdeev. 2D NMR nutation analysis of non-thermal polarization of coupled multi-spin systems. *Z. Phys. Chem.*, т. 217, стр. 1641–1659 (2003).
- [273] K. Miesel, K. L. Ivanov, A. V. Yurkovskaya, H.-M. Vieth. Coherence transfer during field-cycling NMR experiments. *Chem. Phys. Lett.*, т. 425 (1-3), стр. 71–76 (2006).
- [274] K. L. Ivanov, K. Miesel, A. V. Yurkovskaya, S. E. Korchak, A. S. Kiryutin, H.-M. Vieth. Transfer of CIDNP among coupled spins at low magnetic field. *Appl. Magn. Reson.*, т. 30 (3-4), стр. 513–534 (2006).
- [275] К. Л. Иванов, Р. З. Сагдеев. Применение метода спинового эха для разделения спиновых порядков в спектрах химической поляризации ядер. *Докл. АН, Физ. Хим.*, т. 409 (4), стр. 1–3 (2006).
- [276] J. Natterer, J. Bargon. Parahydrogen induced polarization. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, т. 31, стр. 293–315 (1997).
- [277] G. Walker, W. Happer. Spin-exchange optical pumping of noble gas nuclei. *Rev. Modern Phys.*, т. 69 (2), стр. 629–642 (1997).
- [278] D. Stehlik, H.-M. Vieth. *Time evolution of electron-nuclear crosspolarization in radiofrequency induced optical nuclear spin polarization (RF-ONP) в Pulsed Magnetic Resonance: NMR, ESR, Optics (ped. - Desmond Martin Slingsby Bagguley)*. Oxford Univ. Press, 1992.

- [279] V. S. Bajaj, C. T. Farrar, M. K. Hornstein, I. Mastovsky, J. Vierregg, J. Bryant, B. Elena, K. E. Kreischer, R. J. Temkin, R. G. Griffin. Dynamic nuclear polarization at 9 T using a novel 250 GHz gyrotron microwave source. *J. Magn. Reson.*, t. 160, ctp. 85 (2003).
- [280] J. H. Ardenkjaer-Larsen. Increase in signal-to-noise ratio of >10,000 times in liquidstate NMR. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, t. 100, ctp. 10158 (2003).
- [281] M. Goldman, H. Johansson, O. Axelsson, M. Karlsson. Hyperpolarization of  $^{13}\text{C}$  through order transfer from parahydrogen: A new contrast agent for MRI. *Magn. Reson. Imag.*, t. 23, ctp. 153 (2005).
- [282] G. L. Closs, C. E. Doubleday. Chemically induced dynamic nuclear spin polarization derived from biradicals generated by photochemical cleavage of cyclic ketones, and the observation of a solvent effect on signal intensities. *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 94 (26), ctp. 9248–9249 (1972).
- [283] R. Boelens, A. Podoplelov, R. Kaptein. Separation of net polarization and multiplet effect in coupled spin systems by two-dimensional CIDNP. *J. Magn. Reson.*, t. 69 (1), ctp. 116–123 (1986).
- [284] S. Grosse. *CIDNP-Untersuchungen an photoinduzierten Radikalpaar-Reaktionen mit Feldzyklisierung im Magnetfeldbereich von 0 bis 7 Tesla*. PhD thesis, Free University of Berlin, Berlin, Germany, 2001.
- [285] S. Aime, R. Gobetto, F. Reineri, D. Canet. Hyperpolarization transfer from parahydrogen to deuterium via carbon-13. *J. Chem. Phys.*, t. 119, ctp. 8890–8896 (2003).
- [286] L. Braunschweiler, R. R. Ernst. Coherence transfer by isotropic mixing: Application to proton correlation spectroscopy. *J. Magn. Reson.*, t. 53, ctp. 521–528 (1983).
- [287] R. Marx, S. J. Glaser. Spins swing like pendulums do: an exact classical model for TOCSY transfer in systems of three isotropically coupled spins 1/2. *J. Magn. Reson.*, t. 164, ctp. 338–342 (2003).
- [288] F. Kramer, S. J. Glaser. Clean TOCSY transfer through residual dipolar couplings. *J. Magn. Reson.*, t. 168, ctp. 238–245 (2004).

- [289] S. J. Glaser, G. P. Drobny. The tailored TOCSY experiment: chemical shift selective coherence transfer. *Chem. Phys. Lett.*, т. 164 (5), сtp. 456–462 (1989).
- [290] H. Johannesson, O. Axelsson, M. Karlsson. Transfer of para-hydrogen spin order into polarization by diabatic field cycling. *C. R. Phys.*, т. 5, сtp. 315–324 (2004).
- [291] Yu. P. Tsentalovich, A. V. Yurkovskaya, R. Z. Sagdeev, A. A. Obynochnyi, P. A. Purto, A. A. Shargorodskii. Kinetics of nuclear polarization in the geminate recombination of biradicals. *Chem. Phys.*, т. 139 (2-3), сtp. 307–315 (1989).
- [292] K. M. Salikhov, Yu. E. Kand rashkin, A. K. Salikhov. *Appl. Magn. Reson.*, т. 3, сtp. 199–216 (1992).
- [293] J. Tang, M. C. Thurnauer, J. R. Norris. Electron spin echo envelope modulation due to exchange and dipolar interactions in a spin-correlated radical pair. *Chem. Phys. Lett.*, т. 219 (3-4), сtp. 283–290 (1994).
- [294] S. A. Dzuba, A. J. Hoff. *Photo-Induced Radical Pairs Investigated using Out-of-Phase Electron Spin Echo σ “Biol. Magn. Reson.”* (ped. - L. J. Berliner, S. S. Eaton, G. G. Eaton), т. 19. 2000.
- [295] R. Bittl, S. G. Zech. Pulsed EPR spectroscopy on short-lived intermediates in photosystem i. *Biochim. Biophys. Acta*, т. 1507, сtp. 194–211 (2001).
- [296] C. Doubleday, N. J. Turro, F. H. Wang. Dynamics of flexible triplet biradicals. *Acc. Chem. Res.*, т. 22 (6), сtp. 199–205 (1989).
- [297] H. H. Raeymaekers, H. Eisendrath, A. Verbeken, Y. van Haverbeke, R. N. Muller. Nuclear magnetic relaxation dispersion in protein solutions as a robe for protein transformations. example, the dimerizatiou of lysozyme. *J. Magn. Reson.*, т. 85, сtp. 421–425 (1989).
- [298] I. Bertini, and C. Luchinat Y. K. Gupta, G. Parigi, C. Schlörb, H. Schwalbe. NMR spectroscopic detection of protein protons and longitudinal relaxation rates between 0.01 and 50 MHz. *Angew. Chem. Int. Ed.*, т. 44, сtp. 2–4 (2005).

- [299] C. Luchinat, G. Parigi. Collective relaxation of protein protons at very low magnetic field: A new window on protein dynamics and aggregation. *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 129 (5), ctp. 1055–1064 (2007).
- [300] M. F. Roberts, A. G. Redfield. Phospholipid bilayer surface configuration probed quantitatively by  $^{31}\text{P}$  field-cycling NMR. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, t. 101 (49), ctp. 17066–17071 (2004).
- [301] A. G. Redfield. *The Theory of Relaxation Processes* e “*Advances in Magnetic Resonance*” (ped. - J. S. Waugh), t. 1. Academic Press, New York, 1965.
- [302] R. Freeman, S. Wittekoek, R. R. Ernst. High-resolution NMR study of relaxation mechanisms in a two-spin system. *J. Chem. Phys.*, t. 52 (3), ctp. 1529–1544 (1970).
- [303] C. P. Slichter. *Principles of Magnetic Resonance*. Springer, Berlin, 1990.