

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ НА ВЕРОЯТНОСТЬ РЕКОМБИНАЦИИ РАДИКАЛЬНОЙ ПАРЫ

**Кубарев С. И., Шигаев А. С., Сусак И. П.,
Кубарева И. С., Пономарев О. А.**

(Россия, Москва, Пушкино)

Показано, что относительно малые частоты звуковых колебаний сильно влияют на вероятность рекомбинации радикальной пары.

В любой живой клетке в большей или меньшей степени происходят процессы постоянного образования и дезактивации химически агрессивных частиц — свободных радикалов. Любой свободный радикал является потенциальным инициатором целой цепи реакций окисления, причём окисляемыми молекулами могут быть липиды мембран, белки и прочие соединения. С выходом таких процессов перекисного окисления молекул из-под контроля специфических защитных систем клетки связаны многие патологии.

Одним из важнейших эффектов свободных радикалов является инициирование цепного окисления липидов в биологических мембранах. В обычной, здоровой клетке перекисное окисление липидов (ПОЛ) является нормальным процессом, способствующим обновлению состава мембран, а кинетические параметры ПОЛ находятся под контролем различных ферментных систем. Но выход перекисного окисления из-под контроля клетки приводит к нарушению ряда функций мембран. ПОЛ является цепной реакцией и в результате каждого элементарного акта этой реакции получается молекула гидроперекиси липида. Молекулу гидроперекиси может ждать в дальнейшем различная судьба: она может подвергнуться каталитическому разрушению специфической фосфолипазой и глутатионпероксидазой, гетеролизу под действием ионов железа, или гомолизу в результате

термического или фотохимического разрыва связи O—O, причём термический гомолиз гидроперекиси вполне может происходить и при температуре человеческого тела. Как гомолиз, так и гетеролиз приводят к разветвлению цепей реакции ПОЛ. Гомолитический распад молекулы приводит к появлению радикальной пары, поведение которой чувствительно к таким внешним воздействиям, как магнитное поле или циркулярно поляризованные звуковые колебания. В результате воздействия таких звуковых колебаний внутри среды, в которой находится радикальная пара, образуется наведённое внутреннее магнитное поле, то есть поле, созданное частицами самой среды. Целью нашей работы являлось выяснить механизм влияния звука на поведение радикальной пары.

В том случае, когда заряженная частица совершает колебания между двумя положениями, вырожденными по энергии, а траектория этих колебаний криволинейна, может возникнуть перемещенный магнитный момент. Центром кривизны при этом выступает положение равновесия частицы (постоянное в случае кристаллического состояния и временное в случае жидкости). Если 2 источника продольных звуковых волн расположить перпендикулярно друг другу, то в том случае, если среда способна обеспечивать взаимодействие этих волн, в точках их столкновения возникает круговая поляризация звука. При этом участвующие в колебаниях ядра приходят во вращательное движение вокруг своих положений равновесия. Циркулярные ядерные токи, которые при этом появляются, порождают магнитное поле, и это поле почти компенсируется магнитным полем циркулярных электронных токов благодаря адиабатическому следованию электронов за конфигурацией ядер. Но компенсация получается не полной, о чём свидетельствуют экспериментальные данные. В результате возникает магнитный момент по величине порядка ядерного магнетона. Явление это достаточно распространено в сложных системах со спинами. Рассмотрим для простоты систему двух спинов в среде.

Сначала запишем гамильтониан двух радикалов в среде.

$$H = H_0 + \sum \xi_{1j} \vec{l}_j \vec{S}_1 + \sum \xi_{2j} \vec{l}_j \vec{S}_2 + g_0 \vec{H} (g_1 \vec{S}_1 + g_2 \vec{S}_2) + \sum \xi_{1a} \vec{L}_a \vec{S}_1 + \sum \xi_{2a} \vec{L}_a \vec{S}_2,$$

где H_0 — нерелятивистский гамильтониан системы электронов и ядер, g_0 — магнетон Бора, \vec{S}_i — спин радикала i ($i = 1, 2$), \vec{L}_j — орбитальный момент j -электрона, \vec{L}_a — орбитальный момент a -ядра, величины ξ_{ij} , ξ_{ia} зависят от среды, распределения зарядов и координат. Индексы j и a здесь и далее относятся соответственно к электронам и ядрам. Величины \vec{L}_j и \vec{L}_a равны $\vec{L}_j = [\vec{r}_j \times \vec{p}_j]$, $\vec{L}_a = [\vec{r}_a \times \vec{p}_a]$. Квадратные скобки и знак умножения означают векторное произведение операторов координаты и импульса. Как видно, для того, чтобы гамильтониан не был равен нулю, необходимо, чтобы были отличны от нуля орбитальные моменты электронов и ядер, а для этого нужно криволинейное движение заряда. Однако в гамильтониан входят факторы Ланде и магнитное поле, которые также не должны равняться нулю.

Нас интересует система в основном электронном состоянии ψ_0 , которое получается из решения уравнения Шредингера

$$H\psi_n(r_j | r_a) = E_n(r_a)\psi_n(r_j | r_a),$$

где совокупность координат r_a является параметром. Далее от электронов нас будут интересовать лишь спиновые координаты. Тогда после усреднения по пространственным электронным координатам, получим эффективный гамильтониан

$$H = E_0(r_a) + H_1 + H_2,$$

где $E_0(r_a)$ — энергия основного состояния, зависящая от координаты ядер, а члены H_1 и H_2 имеют вид:

$$H_1 = g_0 \vec{H} (g_1 \vec{S}_1 + g_2 \vec{S}_2) + \sum \xi_{1a} \vec{L}_a \vec{S}_1 + \sum \xi_{2a} \vec{L}_a \vec{S}_2,$$

$$H_2 = \sum Q_{ii} S_1^i S_2^i.$$

Делая приближение Гейзенберга, мы учитываем только компоненты тензора, описывающие проекции спинов на одну и ту же ось, получая, таким образом, в H_2 три слагаемых вместо девяти. Параметр Q_{ii} описывает взаимодействие i -х компонентов спинов РП, то есть составляющих вектора спина по оси i . Эта

величина зависит от расстояния между спинами, и таким образом определяется свойствами вещества (точнее, окружающей РП клетки растворителя), а также свойствами самой пары.

Величины $\sum \xi_{ia} \bar{L}_a$ могут быть разложены по циркулярно поляризованным колебаниям. Тогда имеем, ограничиваясь линейным членом $\sum \xi_{ia} \bar{L}_a = \sum A_{i\lambda q} (b_{\lambda q} + b_{\lambda-q}^+)$. Здесь A — параметр теории, описывающий сумму орбитальных моментов через сумму циркулярно поляризованных колебаний; $A_{i\lambda q} = \frac{a_{i\lambda} \omega_0^{3/2}}{\omega_q^{1/2}}$,

ω_0 — определяется величиной взаимодействия круговых токов со спином, ω_q — частота звуковых колебаний. Величины $b_{\lambda q}, b_{\lambda-q}^+$ — операторы рождения и уничтожения фононной волны с поляризацией $\lambda = \pm 1$ и волновым вектором q . Циркулярные фононы имеют оператор углового момента, или спиральность. Они удовлетворяют коммутационным соотношениям: $[b_{\lambda q}, b_{\lambda_1 q_1}^+] = \hbar \delta_{q q_1} \delta_{\lambda \lambda_1}$, где $\lambda = \pm 1$ — спиральность фонона, правая (+1) или левая (−1). Эти фононы способны вызывать намагниченность вещества. Учитывая это, получим выражение для гамильтониана в виде:

$$H = \sum \hbar \omega_q (b_{\lambda q}^+ b_{\lambda q} + b_{-\lambda q}^+ b_{-\lambda q}) + g_0 \bar{H} (g_1 \bar{S}_1 + g_2 \bar{S}_2) + \\ + \sum A_{i\lambda q} (b_{\lambda q} + b_{\lambda-q}^+) \bar{S}_1 + \sum A_{2\lambda q} (b_{\lambda q} + b_{\lambda-q}^+) \bar{S}_2 + H_2 + \dots$$

А теперь, проведём исключение колебаний, то есть все окружающие спин колебания приближенно заменим эквивалентным внешним полем. В результате получается следующее выражение для эффективного гамильтониана, которое уже зависит от времени, так как колебания мы убрали

$$H_e = (\omega_1 S_1^z + \omega_2 S_2^z + \sum Q_{it} S_1^i S_2^i) + \sum \frac{2H^2_{\lambda q}}{\omega_q} (\cos(2\omega_q t) - 1),$$

где выражение $H^2_{\lambda q}$ имеет вид:

$$H_{\lambda q}^2 = \frac{a_{1\lambda} a_{1\lambda}^* \omega_0^3}{\omega_q^2} + \frac{a_{2\lambda} a_{2\lambda}^* \omega_0^3}{\omega_q^2} + \frac{a_{1\lambda} a_{2\lambda} \omega_0^3}{\omega_q^2} S_1^- S_2^- + \\ + \frac{a_{1\lambda}^* a_{2\lambda}^* \omega_0^3}{\omega_q^2} S_1^+ S_2^+ + 2 \frac{a_{1\lambda} a_{2\lambda}^* \omega_0^3}{\omega_q^2} S_1^- S_2^+ + 2 \frac{a_{1\lambda}^* a_{2\lambda} \omega_0^3}{\omega_q^2} S_1^+ S_2^- ,$$

где $S^+ = S_X + iS_Y$ и $S^- = S_X - iS_Y$.

Выясним физический смысл членов в эффективном гамильтониане. Последний член, зависящий от времени описывает внешнее поле для соответствующего спинового состояния и флуктуации величины этого поля. Зависящие от времени части в гамильтониане характеризуют изменение энергии за счет обмена со звуковым полем. Также меняются и координаты системы и вероятности состояний.

Заметим, что в используемой нами системе базис состоит из четырёх ортов: $|S\rangle$, $|T_0\rangle$, $|T_+\rangle$ и $|T_-\rangle$. Из вида эффективного гамильтониана следует, что смешиваются только два состояния: $|S\rangle$ и $|T_0\rangle$, а также $|T_+\rangle$ и $|T_-\rangle$.

Введём оператор эволюции $u = e^{-iH_d t}$. Далее интересуемся состояниями $|S\rangle$ и $|T_0\rangle$ и запишем матричные элементы эффективного гамильтониана для них, т. е. H_{11} , H_{12} , H_{21} и H_{22} , которые равны

$$H_{11} = -\frac{1}{4}(Q_{XX} + Q_{YY} + Q_{ZZ}) - iH_d - i\frac{H_d}{2} - 2\sum_{\lambda,q} \omega_0^3 \left(\frac{a_{1\lambda} a_{2\lambda}^*}{\omega_q^2} + \frac{a_{1\lambda}^* a_{2\lambda}}{\omega_q^2} \right) \cdot (\cos 2\omega_q t - 1),$$

$$H_{12} = \frac{\omega_1 - \omega_2}{2} - 2\sum_{\lambda,q} \omega_0^3 \left(\frac{a_{1\lambda} a_{2\lambda}^*}{\omega_q^2} - \frac{a_{1\lambda}^* a_{2\lambda}}{\omega_q^2} \right) (\cos 2\omega_q t - 1),$$

$$H_{21} = \frac{\omega_1 - \omega_2}{2} + 2\sum_{\lambda,q} \omega_0^3 \left(\frac{a_{1\lambda} a_{2\lambda}^*}{\omega_q^2} - \frac{a_{1\lambda}^* a_{2\lambda}}{\omega_q^2} \right) (\cos 2\omega_q t - 1),$$

$$H_{22} = -\frac{1}{4}(-Q_{XX} - Q_{YY} + Q_{ZZ}) - i\frac{H_d}{2} + 2\sum_{\lambda,q} \omega_0^3 \left(\frac{a_{1\lambda} a_{2\lambda}^*}{\omega_q^2} + \frac{a_{1\lambda}^* a_{2\lambda}}{\omega_q^2} \right) (\cos 2\omega_q t - 1).$$

Определим новые функции G_{nm} в виде: $G_{nm} = \langle n | u | m \rangle$, где $|m\rangle$ — волновая функция, направление которой задаётся ортом m , и которая является характеристикой вероятности нахождения системы в состоянии m , а $\langle n |$ — соответственно сопряжённая к

ней функция. В этом выражении правая часть является сокращённой записью выражения, включающего спиновые волновые функции.

Матричный элемент G_{nm} — взятый интеграл некоторой переменной величины, которая зависит от спина. Этот элемент включает произведение двух функций и оператора $u(t)$, который добавляет фиксированной в момент времени t проекции волновой функции на ось m ещё одно свойство — зависимость от времени, и она, благодаря этому свойству, теперь предполагается меняющейся. Таким образом, он делает её зависимой от двух переменных. Точные результаты могут быть получены при численном исследовании решения дифференциальных уравнений. Разбив для удобства расчётов выражение на вещественные и мнимые части, оставим затем для простоты одну эффективную частоту ω , введем затухание α и ограничимся моделью Изинга. Тогда

$$\operatorname{Re} H_{11} = -\frac{1}{4} Q_{ZZ} - A_{\lambda} \cdot \left(e^{-\alpha^2 t^2} \cos 2\omega t - 1 \right), \quad \operatorname{Re} H_{12} = \frac{\omega_1 - \omega_2}{2},$$

$$\operatorname{Re} H_{21} = \frac{\omega_1 - \omega_2}{2}, \quad \operatorname{Re} H_{22} = -\frac{1}{4} Q_{ZZ} + A_{\lambda} \cdot \left(e^{-\alpha^2 t^2} \cos 2\omega t - 1 \right),$$

$$\operatorname{Im} H_{11} = -H_s - \frac{H_d}{2}, \quad \operatorname{Im} H_{12} = +B_{\lambda} \left(e^{-\alpha^2 t^2} \cos 2\omega t - 1 \right),$$

$$\operatorname{Im} H_{21} = -B_{\lambda} \left(e^{-\alpha^2 t^2} \cos 2\omega t - 1 \right), \quad \operatorname{Im} H_{22} = -\frac{H_d}{2},$$

где $B = B_{\lambda} = i2\omega_0^3 \left(\frac{a_{1\lambda} a_{2\lambda}^*}{\omega_q^2} - \frac{a_{1\lambda}^* a_{2\lambda}}{\omega_q^2} \right)$ и $A = A_{\lambda} = 2\omega_0^3 \left(\frac{a_{1\lambda} a_{2\lambda}^*}{\omega_q^2} + \frac{a_{1\lambda}^* a_{2\lambda}}{\omega_q^2} \right)$.

Тогда для матричных элементов оператора эволюции получим уравнения движения:

$$i \frac{d}{dt} G_{nm} = H_{nl} G_{lm}.$$

Для нашего случая это будет система уравнений:

$$\begin{cases} i \frac{d}{dt} G_{11} = H_{11} G_{11} + H_{12} G_{21}, \\ i \frac{d}{dt} G_{21} = H_{21} G_{11} + H_{22} G_{21} \end{cases}$$

или в вещественных функциях:

$$\begin{cases} G_{nm} = G(1)_{nm} + iG(2)_{nm}, \\ H_{nm} = \operatorname{Re} H_{nm} + i \operatorname{Im} H_{nm}, \\ i \frac{d}{dt} (G(1)_{nm} + iG(2)_{nm}) = \operatorname{Re} H_{nl} (G(1)_{lm} + iG(2)_{lm}) + \\ \qquad \qquad \qquad + i \operatorname{Im} H_{nl} (G(1)_{lm} + iG(2)_{lm}). \end{cases}$$

Для мнимой части:

$$\frac{d}{dt} G(1)_{nm} = \operatorname{Re} H_{nl} G(2)_{lm} + \operatorname{Im} H_{nl} G(1)_{lm}$$

Для вещественной

$$\frac{d}{dt} G(2)_{nm} = -\operatorname{Re} H_{nl} G(1)_{lm} + \operatorname{Im} H_{nl} G(2)_{lm}$$

Для нашего случая это даст:

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} G(1)_{11} = \operatorname{Re} H_{11} G(2)_{11} + \operatorname{Re} H_{12} G(2)_{21} + \operatorname{Im} H_{11} G(1)_{11} + \operatorname{Im} H_{12} G(1)_{21}, \\ \frac{d}{dt} G(2)_{11} = -\operatorname{Re} H_{11} G(1)_{11} - \operatorname{Re} H_{12} G(1)_{21} + \operatorname{Im} H_{11} G(2)_{11} + \operatorname{Im} H_{12} G(2)_{21}, \\ \frac{d}{dt} G(1)_{21} = \operatorname{Re} H_{21} G(2)_{11} + \operatorname{Re} H_{22} G(2)_{21} + \operatorname{Im} H_{21} G(1)_{11} + \operatorname{Im} H_{22} G(1)_{21}, \\ \frac{d}{dt} G(2)_{21} = -\operatorname{Re} H_{21} G(1)_{11} - \operatorname{Re} H_{22} G(1)_{21} + \operatorname{Im} H_{21} G(2)_{11} + \operatorname{Im} H_{22} G(2)_{21}. \end{cases}$$

Решая эту систему, определим $G(1)_{11}, G(2)_{11}$, а из них

$\rho_{11}(t) = G(1)_{11}^2 + G(2)_{11}^2$ и вероятность рекомбинации

$W = H_S \int_0^{\infty} \rho_{11}(t) dt$. Основным параметром, определяющим $\rho_{11}(t)$,

в наших расчётах являлась ω — эффективная частота. Другим параметром, также в значительной мере определяющим поведе-

ние ВРРП, является α — затухание. Результаты численных расчётов приведены на рис. 1 и представляют зависимость ВРРП от частоты при α , равном 0.001, 0.3 и 0.6 соответственно. Характерная проекция выбрана специально для того, чтобы показать положения экстремумов для разных α . Как видно из рис. 1, зависимость вероятности рекомбинации радикальной пары от эффективной частоты звуковых колебаний имеет мультипиковый характер. Кроме того, визуально видно (хотя это также проверено при помощи специализированных расчётных алгоритмов), что положения экстремумов ВРРП не меняются с изменением α , меняется только размах флуктуаций вероятности, а также количество пиков, причём при повышении затухания исчезают в первую очередь экстремумы, появившиеся при самой малой частоте.

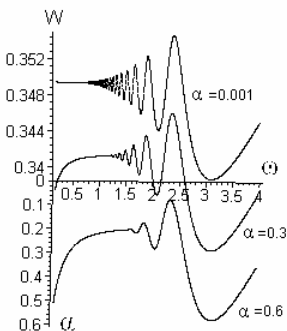


Рис. 1. Зависимость ВРРП от ω при различных α для начального интервала частот

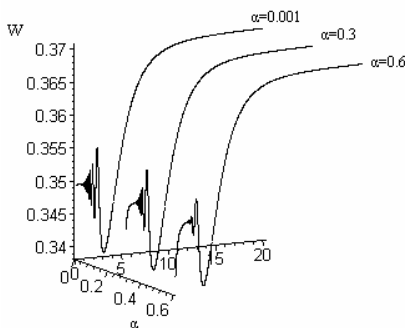


Рис. 2. Зависимость ВРРП от ω при различных α для всего интервала частот

На рис. 2 показан вид кривой ВРРП на широком интервале частот. Как видно, период быстрых колебаний вероятности рекомбинации пары в зависимости от частоты звука сменяется после последнего, самого глубокого, нижнего экстремума, ростом ВРРП и выходом её на плато при высоких частотах звука.

Интересно поведение ВРРП при очень малых частотах звука: функция $\rho_{11}(t)$ представляет собой косинусоиду, ограниченную

двумя экспонентами, причём частота косинусоиды зависит как от времени, так и от эффективной частоты (рис. 3а и 3б).

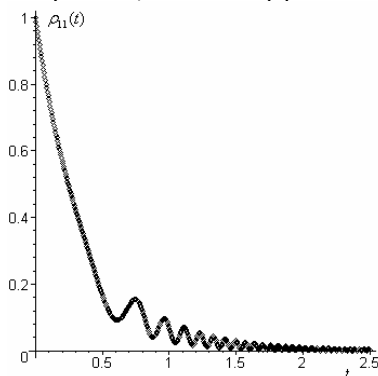


Рис. 3а. Поведение матрицы спиновой плотности при $\omega = 0.3$

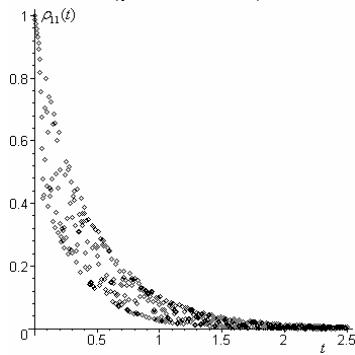


Рис. 3б. Поведение матрицы спиновой плотности при $\omega = 0.01$

Зависимость частоты колебаний спиновой плотности от ω очень сильна, при понижении эффективной частоты частота колебаний $\rho_{11}(t)$ достигает таких величин, что провести точное интегрирование спиновой плотности по времени обычными методами для вычисления ВРРП становится невозможным. Получающийся при этом сильный разброс точек на графике при малых значениях ω скрывает истинное поведение функции ВРРП. Для преодоления этих трудностей были разработаны специальные алгоритмы расчёта интегралов, хорошо работающие для быстропеременных функций. На рис. 4а и 4б приведены начальные участки функций ВРРП при значениях $\alpha = 0.001, 0.2$ и 0.4 соответственно, рассчитанные обычным интегрированием (4а) и по новому алгоритму (4б).

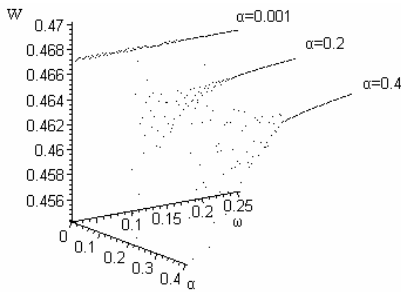


Рис. 4а. ВРРП при малых частотах, рассчитанная обычным интегрированием

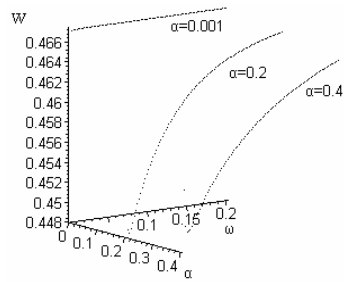


Рис. 4б. ВРРП при малых частотах, рассчитанная по новому алгоритму

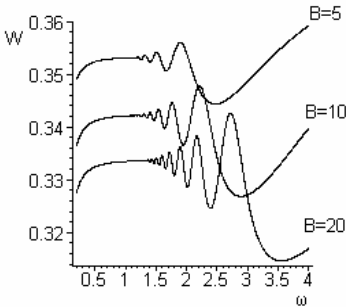


Рис. 5а. Поведение ВРРП при разных В в зависимости от ω при $A = 5$

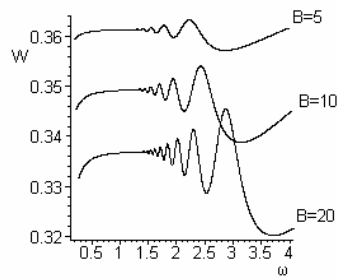


Рис. 5б. Поведение ВРРП при разных В в зависимости от ω при $A = 10$

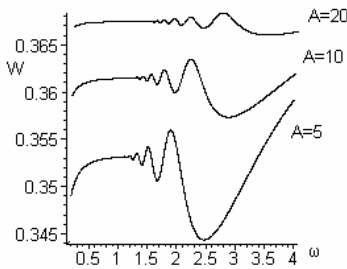


Рис. 5в. Поведение ВРРП при разных А в зависимости от ω при $B = 5$

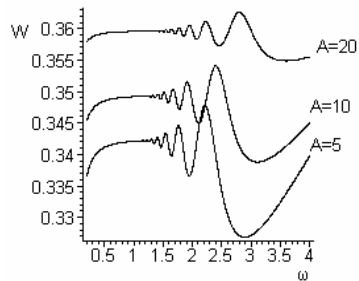


Рис. 5г. Поведение ВРРП при разных А в зависимости от ω при $B = 10$

Рассмотрим теперь влияние параметров A и B , характеризующих вид и величину взаимодействия колебаний со спином. Как видно из рис. 5а, 5б, 5в и 5г ВРРП прямо пропорциональна A и обратно пропорциональна B , в то время как разность между минимальным и максимальным экстремумами ВРРП имеет совершенно противоположную зависимость от A и B : она прямо пропорциональна B и обратно пропорциональна A . Кроме того видно, что в отличие от α , A и B определяют положение пиков. То есть, с физико-химической точки зрения изменение параметров A и B (например, при изменении состава раствора, окружающего РП) может коренным образом повлиять на результат реакции, так как при этом максимум ВРРП может перейти в минимум, или наоборот, что приведёт к нежелательному результату.

Критериями, которые мы выбрали для анализа поведения ВРРП в зависимости от A и B , были ω , соответствующая самому первому экстремуму (то есть положение той точки, в которой кривая начинает «вилять») и общее число экстремумов. Анализ показал, что как первая, так и вторая величины зависят от суммы квадратов абсолютных величин A и B , что отражено на рис. 6а и 6б. В обоих графиках видно, что все точки чётко укладываются на соответствующие прямые.

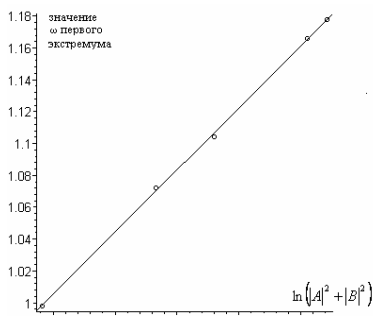


Рис. 6а. Зависимость частоты, соответствующей первому экстремуму функции ВРРП от суммы квадратов A и B

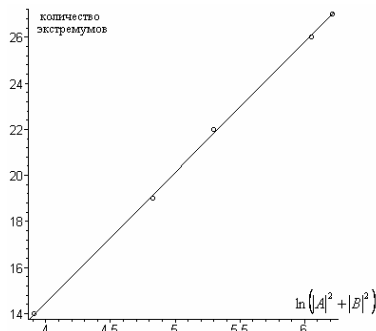


Рис. 6б. Зависимость общего количества экстремумов функции ВРРП от суммы квадратов A и B

Подводя итог, можно сказать, что главным параметром, определяющим изменение ВРРП под действием звуковых волн,

является их частота, зависимость от которой носит немонотонный, мультипиковый характер. Количество экстремумов определяется затуханием звуковой волны в реакционной среде. Кроме того, на количество, и что самое главное, на фазу колебаний ВРПП оказывают сильное влияние свойства вещества, которые у нас выражены через параметры A и B . Кроме того, интересно то, что именно относительно малые частоты звуковых колебаний влияют на вероятность рекомбинации радикальной пары.

Авторы признательны Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку (проект № 02-03-32434).

SIMULATION OF SOUND VIBRATIONS EFFECT ON RADICAL PAIR RECOMBINATION PROBABILITY

**Kubarev S. I., Shigaev A. S., Susak I. P.,
Kubareva I. S., Ponomarev O. A.**

(Russia, Moscow, Pushchino)

Relatively low sound vibration frequencies were shown to affect the radical pair recombination probability.