

- Phys. Appl.* **22** 1761 (1987); Матвеец Ю А и др. *ДАН СССР* **294** 1480 (1987); Матвеец Ю А, Чекалин С В, Ярцев А П *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **53** 1462 (1989)
12. Matveetz Yu A, Chekalin S V, Sharkov A V *J. Opt. Soc. Am. B* **2** 634 (1985); Sharkov A V et al. *Photochem. Photobiol.* **38** 109 (1983); Sharkov A V et al. *Biochim. Biophys. Acta (BBA): Bioenerg.* **808** 94 (1985); Шарков А В и др. *ДАН СССР* **281** 466 (1985)
 13. Chekalin S V et al. *J. Phys. Chem.* **92** 6855 (1988); Козлов А А и др. *Письма в ЖЭТФ* **47** 294 (1988)
 14. Лозовик Ю Е и др. *Письма в ЖЭТФ* **52** 851 (1990); Безель И В и др. *Письма в ЖЭТФ* **59** 376 (1994)
 15. Афанасьева Н И и др. *Оптика и спектроск.* **82** 808 (1997)
 16. Bezel I V et al. *Chem. Phys. Lett.* **218** 475 (1994)
 17. Головлев В В и др. *Письма в ЖЭТФ* **55** 441 (1992)
 18. Chekalin S V et al. *Phys. Rev. Lett.* **67** 3860 (1991); Гершензон М Е и др. *Письма в ЖЭТФ* **52** 1189 (1990); Добряков А Л и др. *Оптика и спектроск.* **76** 975 (1994)
 19. Sekatskii S K et al. *J. Phys. Chem. A* **102** 4148 (1998); Секацкий С К и др. *ЖЭТФ* **115** 1680 (1999); Sekatskii S K et al. *Nonlinear Opt.* **23** 157 (2000)
 20. Sekatskii S K et al. *Appl. Phys. Lett.* **83** 4900 (2003)
 21. Асеев С А и др. *Письма в ЖЭТФ* **80** 645 (2004); Миронов Б Н и др. *ЖЭТФ* **128** 732 (2005)
 22. Балыкин В И *Письма в ЖЭТФ* **81** 268 (2005)
 23. Апатин В М и др. *Письма в ЖЭТФ* **80** 104 (2004); Apatin V M et al. *Chem. Phys. Lett.* **414** 76 (2005)
 24. Разживин А П и др. *Биологические мембранны* **22** 355, 83 (2005); *Квантовая электроника* **35** 107 (2005)
 25. Chekalin S, Kompanets V, Starodubtsev N *Proc. SPIE* **6181** 282 (2005)
 26. Компанец В О, Матвеец Ю А, Чекалин С В *Квантовая электроника* **31** 393 (2001)
 27. Виноградов Е А *УФН* **172** 1371 (2002); Vinogradov E A *Laser Phys.* **15** 954 (2005)
 28. Компанец В О и др. *Письма в ЖЭТФ* **68** 320 (1998)
 29. Дементьев Д А и др. *Письма в ЖЭТФ* **65** 388 (1997); Dement'ev D A et al. *Opt. Comm.* **150** 38 (1998); Aseyev S A et al. *Proc. SPIE* **6181** 274 (2006)
 30. Zagorulko K et al. *Opt. Express* **12** 5996 (2004)
 31. Lozovik Yu E et al. *Laser Phys.* **9** 564 (1999)

PACS numbers: 03.67.-a, 71.35.-y, 76.30.-v

Времяразрешенная ЭПР-спектроскопия неравновесных спиновых систем, создаваемых в ходе спин-зависимых фотофизических и фотохимических процессов в конденсированных средах

К.М. Салихов

1. Введение

В ходе спин-зависимых элементарных актов может формироваться неравновесная поляризация электронных спинов, на несколько порядков превышающая равновесную поляризацию спинов. Физическая природа формирования неравновесной поляризации состоит в следующем. В элементарных фотофизических и фотохимических актах гамильтониан спиновых систем нередко изменяется быстро, в масштабе характерных времен спиновой эволюции, так что спины не следуют адиабатически за изменениями параметров спин-гамильтониана. Например, при разрыве химической связи образуются два свободных радикала, которые наследуют спиновое состояние молекулы. Для таких неадиабатических процессов распад молекулы по отношению к

спинам валентных электронов представляет собой внезапное переключение спин-гамильтониана: большое значение обменного интеграла в молекуле быстро сменяется сравнительно малым значением для двух радикалов на расстоянии, равном сумме их ван-дер-ваальсовых радиусов; одновременно изменяется *g*-фактор неспаренных электронов. Спин-гамильтониан молекулы и спин-гамильтониан двух образовавшихся радикалов не коммутируют, поэтому в момент образования радикальной пары электронные спины радикалов оказываются в нестационарном когерентном состоянии [1]. Аналогичная ситуация возникает при фотоиндуцированном переносе электрона.

Изложенную схему формирования нестационарных состояний спинов можно формально представить так. Обозначим через H_1 и ψ_n спин-гамильтониан и собственные состояния системы до фотопревращения, а через H_2 и φ_p спин-гамильтониан и собственные состояния системы после фотопревращения. Предположим, что фотопревращение происходит в возбужденном состоянии ψ_2 и процесс протекает неадиабатически. В этой ситуации продукты фотопревращения (например пара образовавшихся радикалов при фотораспаде молекул или электрон-дырочная пара при фотопереносе электрона) образуются в начальном состоянии с волновой функцией ψ_2 , которая не является собственной функцией для продуктов, так как спин-гамильтонианы H_1 и H_2 , как правило, не коммутируют. Это начальное состояние можно представить в виде линейной суперпозиции собственных состояний продуктов: $\varphi(0) = \psi_2 = \sum c_p \varphi_p$. Дальнейшая эволюция электронных спинов описывается волновой функцией

$$\varphi(t) = \sum c_p \exp\left(-\frac{iE_p t}{\hbar}\right) \varphi_p, \quad (1)$$

где E_p — уровни энергии после фотопревращения.

Таким образом, индуцируя импульсом света неадиабатические фотопревращения, можно приготовить ансамбли систем электронных спинов в нестационарных когерентных состояниях.

В парах свободных радикалов или в электрон-дырочных парах эволюция волнового пакета (1) происходит нередко в наносекундном диапазоне времен [1]. Современные методы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) дают возможность наблюдать эволюцию нестационарных состояний электронных спинов также с наносекундным разрешением. В экспериментах по ЭПР непосредственно наблюдаемой является дипольная поляризация спинов. При фотопревращении диамагнитных молекул в исходном состоянии ψ_2 электронные спины не поляризованы. Поэтому и в продуктах неадиабатических реакций нельзя сразу наблюдать сигнал ЭПР. Но в результате спиновой динамики формируется наблюдаемая ЭПР-поляризация электронных спинов.

Следует отметить, что в результате элементарных фотоиндуцированных неадиабатических реакций удается приготовить ансамбли электронных спинов в таких начальных состояниях, которые невозможно достичь, если стартовать из состояния термодинамического равновесия. Поэтому для анализа данных по ЭПР, полученных при изучении нестационарных фотоиндуцированных превращений, нельзя непосредственно применять результаты исследований парамагнетиков при термодинамическом равновесии.

2. Разделение зарядов на первичных стадиях фотосинтеза

Пожалуй, самым замечательным примером формирования неравновесной поляризации электронных спинов является поведение спинов электрон-дырочных пар, которые образуются на первичной стадии ассимиляции солнечной энергии фотосинтетическими системами (см., например, [2]). Разделение зарядов происходит в реакционном центре фотосистем: от димера хлорофилла Р в синглетном электронно-возбужденном состоянии электрон переносится за время 5–6 пс на первичный акцептор, молекулу хлорофилла, и затем за время порядка 100 пс — на вторичный акцептор электрона, хинон Q. Эта реакция неадиабатическая, и образовавшаяся электрон-дырочная пара P^+Q^- наследует синглетное спиновое состояние предшественника пары, Р*. Расстояние между электроном и дыркой в этой паре около 3 нм, так что спин-спиновое взаимодействие в частотных единицах составляет порядка 10^7 рад s^{-1} и проявляется эффективно только на временах, больших ~ 10 нс. На временах, меньших 1 нс, данную электрон-дырочную пару можно рассматривать как реализацию пары Эйнштейна – Польского – Розена – Бома (ЭПРБ) [3]. Очень важное свойство ЭПРБ-пары состоит в том, что состояние спинов пары коррелированное, хотя спин-спиновое взаимодействие пренебрежимо мало. Эта корреляция — результат взаимодействия партнеров пары в прошлом, в димере Р*.

Таким образом, на первичной стадии фотосинтеза образуются электрон-дырочные пары в синглетном состоянии:

$$|S\rangle = \frac{|+1/2, -1/2\rangle - |-1/2, +1/2\rangle}{\sqrt{2}}. \quad (2)$$

Синглетное состояние является "темным" для ЭПР-спектроскопии. Регистрация ЭПР становится возможной только после того, как произойдет спиновая динамика или парамагнитная релаксация. ЭПР-спектроскопия разделенных зарядов в реакционном центре фотосинтеза дает необычные результаты [4–7]. Некоторые яркие особенности ЭПР разделенных зарядов в реакционном центре, которые уже обсуждались на научных сессиях ОФН РАН [8], перечисляются ниже.

а) Интенсивность линий ЭПР осциллирует и нарастает со временем, испытывая квантовые биения с частотой синглет-триплетных переходов в электрон-дырочной паре [4, 5, 8].

б) Спектр ЭПР имеет антифазную структуру: одни линии соответствуют поглощению, другие — излучению [8]. Интегральная интенсивность спектра ЭПР равна нулю. Это означает, что спиновая динамика электрон-дырочной пары формирует квадрупольную поляризацию пары электронных спинов, в то время как суммарная дипольная поляризация двух спинов равна нулю.

в) Сигнал первичного спинового эха имеет фазу, которая зависит от селективности возбуждения спинов сверхвысокочастотными (СВЧ) импульсами, которые возбуждают сигнал эха. В случае неселективного возбуждения спинов сигнал первичного спинового эха оказывается сдвинутым на $\pi/2$ по отношению к сигналу эха той же пары спинов после установления теплового равновесия [2, 6, 8].

г) Сигнал первичного спинового эха можно получить с помощью только одного СВЧ-импульса, если

перенос электрона инициирован лазерным импульсом [6, 8]. В этом случае в результате реакции переноса электрона создается пара в состоянии со спиновой когерентностью (2). Поэтому в принципе для формирования сигнала спинового эха нет необходимости в первом СВЧ-импульсе, который призван создавать спины в когерентном состоянии.

Кроме того, были выявлены и другие интересные свойства ансамбля электрон-дырочных пар, рожденных в квантовом запутанном состоянии (1).

д) При достаточно малых значениях амплитуды B_1 СВЧ-поля в спектре ЭПР наблюдаются четыре антифазные линии, которые соответствуют одноквантовым переходам в системе двух спинов 1/2. С увеличением B_1 линии одноквантовых переходов уширяются, а в центре спектра проявляется линия двухквантового перехода [9]. Линия двухквантового перехода спин-коррелированной пары имеет форму кривой дисперсии, а не поглощения [9]. Это означает, что в спин-коррелированных парах сигналы одноквантового и двухквантового переходов сдвинуты по фазе на 90°.

е) Одним из перспективных методов исследования является оптическое детектирование спектров ЭПР спин-коррелированных электрон-дырочных пар (ОДЭПР) [10]. Суть этого метода состоит в следующем. При рекомбинации пары возможна рекомбинационная люминесценция. Интенсивность этой люминесценции зависит от спиновой динамики в паре, а именно от синглет-триплетных переходов в паре. Если регистрировать изменение интенсивности рекомбинационной флуоресценции или фосфоресценции в зависимости от частоты СВЧ-поля, то можно получить ОДЭПР-спектр пары. В обычном спектре ЭПР линия двухквантового перехода отсутствует, если спины пары не взаимодействуют. В ОДЭПР-спектре спин-коррелированных пар линия двухквантового перехода проявляется и в отсутствие спин-спинового взаимодействия в паре [11, 12]. В качестве иллюстрации на рис. 1 приведены рассчитанные ОДЭПР-спектры для нескольких значений амплитуды B_1 СВЧ-поля. Расчеты проведены для модельной ситуации, в которой спин-спиновое взаимодействие в электрон-дырочной паре считается равным нулю. С ростом B_1 в центре ОДЭПР-спектра электрон-дырочной пары проявляется узкая линия двухквантового перехода. При малых значениях B_1 пикировая интенсивность линии двухквантового перехода в спектре ОДЭПР ведет себя как B_1^4 , а при больших значениях B_1 выходит на плато [12]. Таким образом, в ОДЭПР-спектре электрон-дырочных пар может возникнуть линия двухквантового перехода даже тогда, когда спин-спиновым взаимодействием можно пренебречь. В этой ситуации появление линий двухквантового перехода обусловлено спин-спиновым взаимодействием в прошлом до момента образования пары [12].

Проявления спиновой динамики в электрон-дырочной паре в реакционном центре фотосинтетических систем — только один из примеров особенностей неравновесной поляризации электронных спинов в спин-зависимых фотофизических и фотохимических процессах. Сценарий формирования поляризации состоит в том, что в результате спин-селективного молекулярного процесса образуется спин-коррелированная пара парамагнитных частиц и приготовляется когерентное состояние спинов. Спиновая динамика в спин-коррелированных

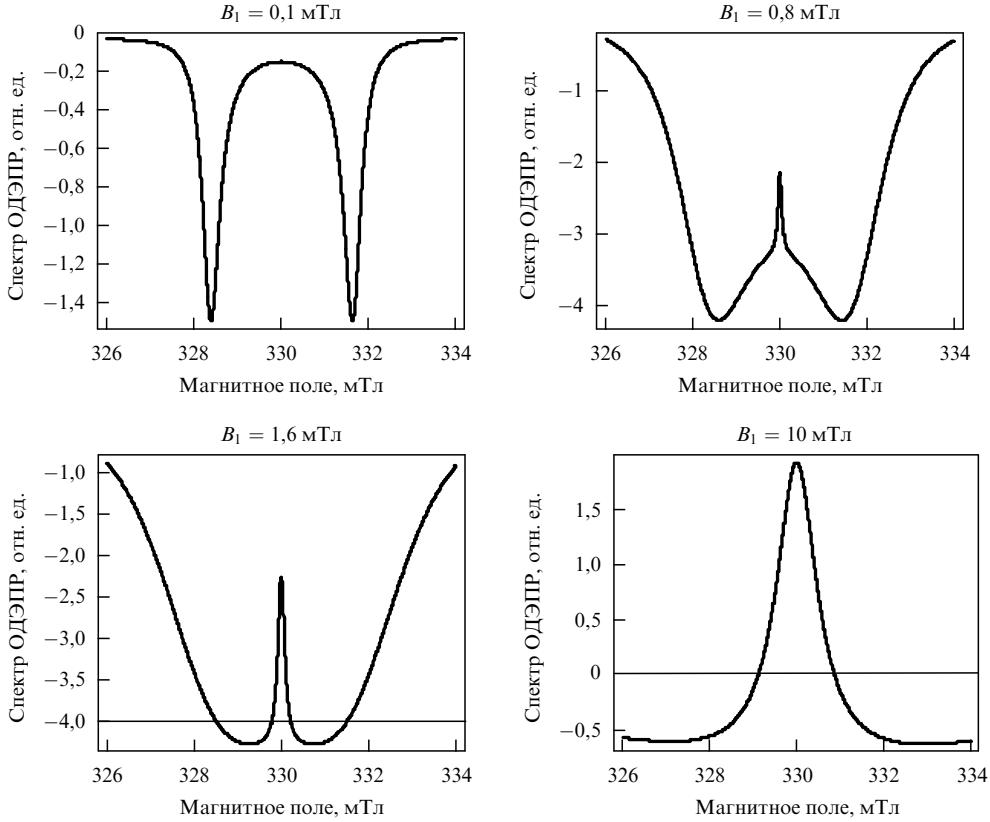


Рис. 1. Рассчитанные при разных значениях индукции B_1 СВЧ-поля ОДЭПР-спектры для модельной системы электрон-дырочных пар. В расчетах пренебрегалось спин-спиновым взаимодействием, а разность g -факторов считалась равной 0,02.

парах создает неравновесную поляризацию электронных спинов, которая характерным образом проявляется в ЭПР-экспериментах.

3. Триплет-триплетная аннигиляция экситонов

Разделение зарядов в реакционном центре является мономолекулярным процессом. Поляризация электронных спинов может происходить также в ходе спин-зависимых бимолекулярных процессов. В качестве примера приведем изученный нами механизм поляризации возбужденных триплетных состояний, индуцированной взаимной аннигиляцией триплетов. Известно [13], что пара взаимодействующих экситонов в молекулярных кристаллах может аннигилировать в результате переноса энергии от одной молекулы пары к другой с образованием синглетного возбужденного состояния. Это приводит к задержанной флуоресценции. Такая аннигиляция триплетов является спин-селективным процессом.

Поляризация состояний со спином $S = 1$ задается поляризационными операторами T_{LM} ($L = 0, 1, 2; -L \leq M \leq L$) [14]. Операторы T_{1M} определяют дипольный момент триплета:

$$\begin{aligned} T_{1,+1} &= -\frac{S_X + iS_Y}{2}, \\ T_{1,0} &= \frac{S_Z}{\sqrt{2}}, \\ T_{1,-1} &= \frac{S_X - iS_Y}{2}. \end{aligned} \quad (3)$$

Операторы T_{2M} эквивалентны тензору квадрупольного момента Q_{ik}

$$Q_{ik} = \frac{1}{2} \left(S_i S_k + S_k S_i - \frac{4}{3} \delta_{ik} I \right), \quad (4)$$

где $i, k = X, Y, Z$, а I — единичный оператор. Например,

$$T_{20} = \left(\frac{3}{2} \right)^{1/2} Q_{ZZ} = \left(\frac{3}{2} \right)^{1/2} \left(S_Z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right).$$

Среднее значение дипольного момента характеризует интегральную интенсивность спектра ЭПР триплетного состояния. Среднее значение квадрупольного момента характеризует форму спектра ЭПР [15]. Например, если дипольный момент равен нулю, а квадрупольный момент отличен от нуля, то две линии в спектре ЭПР триплета находятся в противофазе: одна линия соответствует поглощению (A, absorption), а другая — излучению (E, emission), т.е. ожидается антифазный спектр ЭПР типа A/E или E/A.

Когда встречаются два триплетных экситона, их суммарный спин может равняться 0, 1 или 2. Триплет-триплетная аннигиляция может произойти только в синглетных парах. В результате, пары триплетов, избежавшие аннигиляции, оказываются обогащенными в состояниях с суммарным спином 1 и 2, т.е. в триплетном и квинтетном состояниях пары соответственно. Обозначим суммарный спиновый момент пары столкнувшихся триплетов А и В как $\mathbf{S} = \mathbf{S}_A + \mathbf{S}_B$. Сразу после столкновения избежавшие взаимной аннигиляции пары трипле-

тов имеют матрицу плотности

$$\rho(0) = \frac{1}{9}(P_1 + P_2) \equiv \frac{1}{9} \left\{ \frac{2}{3} \mathbf{S}^2 - \frac{1}{12} \mathbf{S}^4 \right\}, \quad (5)$$

где P_1 и P_2 — операторы проектирования в состояния пары триплетов с суммарным спином 1 и 2 соответственно, $P_1 = \mathbf{S}^2(6I - \mathbf{S}^2)/8$, $P_2 = \mathbf{S}^2(\mathbf{S}^2 - 2I)/24$. В состоянии с матрицей плотности (5) пара триплетов оказывается спин-коррелированной. Действительно, среднее значение скалярного произведения спиновых моментов партнеров пары \mathbf{S}_A и \mathbf{S}_B не равно нулю:

$$\langle (\mathbf{S}_A \mathbf{S}_B) \rangle = \text{Tr} \{ \rho(0) (\mathbf{S}_A \mathbf{S}_B) \} = \frac{2}{9}. \quad (6)$$

Последующая спиновая динамика в этих спин-коррелированных парах формирует дипольную и квадрупольную поляризацию каждого из триплетов пары [15]. Спиновая динамика в парах триплетов задается спин-гамильтонианом, который содержит зеемановское взаимодействие триплетов с магнитным полем B_0 , энергию расщепления в нулевом магнитном поле (РНП) и обменное взаимодействие H_{ex} между триплетами:

$$\begin{aligned} H = & \beta g_A \mathbf{B}_0 \mathbf{S}_A + \mathbf{S}_A \hbar D \mathbf{S}_A + \\ & + \beta g_B \mathbf{B}_0 \mathbf{S}_B + \mathbf{S}_B \hbar D \mathbf{S}_B + H_{\text{ex}}, \quad (7) \\ H_{\text{ex}} = & -\hbar J \left(\frac{1}{2} + 2 \mathbf{S}_A \mathbf{S}_B \right), \end{aligned}$$

где $g_{A,B}$ — g -факторы триплетов, D — тензор РНП, J — обменный интеграл взаимодействия между двумя триплетными экситонами в спин-коррелированной паре. Главные значения $-X, -Y, -Z$ тензора D РНП выражаются через параметры D и E : $D = (1/2)(X + Y) - Z$, $E = -(1/2)(X - Y)$. В этой системе суммарный спин пары $\mathbf{S}^2 \equiv (\mathbf{S}_A + \mathbf{S}_B)^2$ не является интегромом движения, так как $[H, \mathbf{S}^2] \neq 0$. Следовательно, спиновая динамика в спин-коррелированных парах триплетов изменяет суммарный спин пары. В итоге изменяется поляризация спинов партнеров пары.

Обсуждаемая спиновая поляризация триплетных экситонов впервые была рассмотрена в [15]. Приведем некоторые результаты, полученные для случая короткоживущих спин-коррелированных пар триплетов. Отличная от нуля проекция $\langle S_B \rangle$ дипольного момента триплетного экситона на направление внешнего магнитного поля появляется в четвертом порядке времени теории возмущений. Дипольная поляризация триплета зависит от ориентации кристалла во внешнем магнитном поле. Например, при ориентации магнитного поля вдоль оси Z тензора РНП получаем

$$\langle S_B \rangle = -\frac{16}{27} J \gamma B_0 E^2 t^4, \quad (8)$$

где t — время жизни спин-коррелированной пары триплетов. Если поле направлено вдоль оси X тензора РНП, то дипольная поляризация равна

$$\langle S_B \rangle = -\frac{4}{27} J \gamma B_0 (D + E)^2 t^4. \quad (9)$$

Отличный от нуля квадрупольный момент триплета появляется уже во втором порядке теории возмуще-

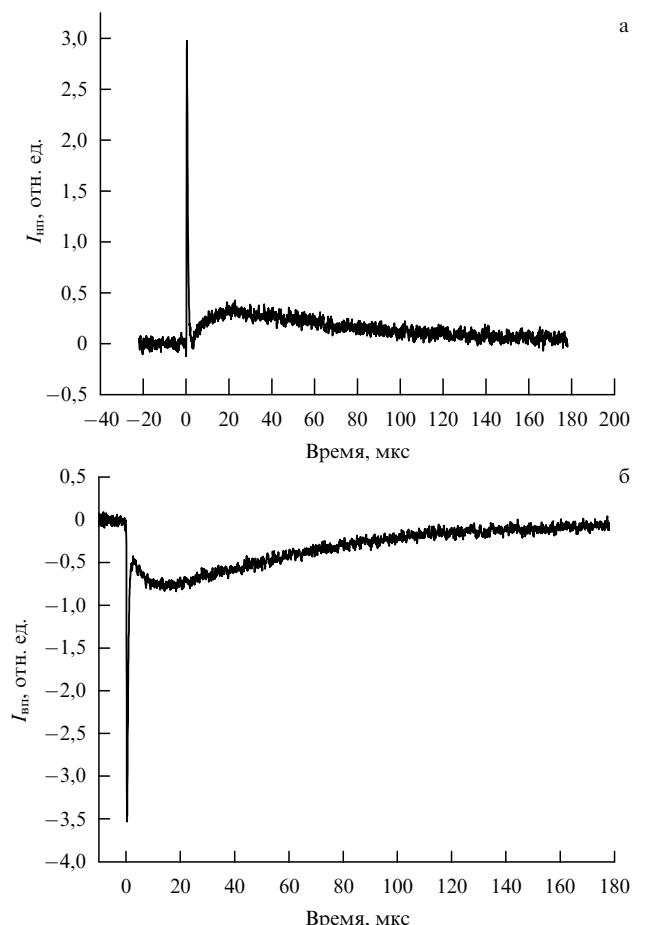


Рис. 2. Временная эволюция низкополевой $I_{\text{ни}}$ (а) и высокополевой $I_{\text{ви}}$ (б) компонент спектра ЭПР триплетов в кристалле феназин/тетрацианхинодиметан при $T = 300$ К. Магнитное поле B_0 параллельно главной оси X тензора РНП триплетного экситона.

ний:

$$\begin{aligned} \langle Q_{ZZ} \rangle &= -\frac{8}{27} D J t^2, \\ \langle Q_{XX} - Q_{YY} \rangle &= -\frac{8}{9} E J t^2. \end{aligned} \quad (10)$$

Таким образом, в результате взаимной аннигиляции триплетов создаются спин-коррелированные пары триплетов, избежавших взаимной аннигиляции. Спиновая динамика в спин-коррелированных парах трансформирует взаимную упорядоченность спинов пары в дипольную и квадрупольную поляризацию индивидуальных триплетов. Необходимым условием формирования спиновой поляризации, обусловленной триплет-триплетной аннигиляцией, является спин-спиновое взаимодействие между двумя триплетными экситонами в спин-коррелированной паре. Когда расстояние между экситонами увеличивается настолько, что спин-спиновым взаимодействием уже можно пренебречь, формирование спиновой поляризации триплетов прекращается. Но разошедшиеся триплеты сохраняют поляризацию, которая сформировалась за время их встречи и взаимодействия. Проявление этого механизма поляризации спинов было экспериментально доказано при исследовании временной эволюции спектров ЭПР триплетных экситонов в смешанных молекулярных кристаллах [16]. Для иллю-

стриации на рис. 2 приведена временная эволюция интенсивности низкополевой (рис. 2а) и высокополевой (рис. 2б) компонент спектра ЭПР триплетных экситонов в кристалле феназин/тетрацианхинодиметан при $T = -300$ К. Из рисунка 2 видно, что на временах порядка 1 мкс проявляется хорошо известная поляризация электронных спинов триплетных возбужденных состояний, которая возникает из-за спиновой селективности безызлучательного внутримолекулярного синглет-триплетного перехода [17]. А на временах порядка нескольких десятков микросекунд уже проявляется неравновесная поляризация, вызванная бимолекулярным процессом триплет-триплетной аннигиляции. В данном случае наблюдается спектр типа А/Е, что свидетельствует о возникновении неравновесной квадрупольной поляризации.

4. Возможность использования спин-зависимых фотоиндуцированных процессов в квантовом исчислении

Очень интересной представляется возможность использования спин-зависимых элементарных фотоиндуцированных актов в квантовом исчислении. В качестве примера рассмотрим возможность реализации квантовой телепортации состояния электронного спина, используя в качестве квантового канала связи спин-коррелированные электрон-дырочные пары, которые создаются в результате фотоиндуцированного переноса электрона.

Возможность квантовой телепортации была показана в работе [18]. Следуя общей схеме телепортации, изложенной в этой работе, для реализации квантовой телепортации можно использовать следующий протокол [19]. Представим молекулярную систему, которая содержит три характерных кофактора: А, В, С. На первом этапе А восстанавливается и в системе A^-BC спин электрона в анион-радикале A^- с помощью СВЧ-импульсов в резонаторе импульсного спектрометра ЭПР приготавливается в квантовом когерентном состоянии. На втором этапе импульсом света создается спин-коррелированная пара ион-радикалов B^+C^- , в результате чего получаем трехспиновую систему $A^-B^+C^-$. На третьем этапе пара A^-B^+ должна рекомбинировать. Эта рекомбинация является спин- зависимым процессом. Как правило, рекомбинация разрешена для синглетного состояния спинов в паре A^-B^+ . В результате получаем систему ABC^- , в которой спин анион-радикала C^- оказывается в когерентном состоянии, которое связано с когерентным состоянием анион-радикала A^- известным унитарным преобразованием. Таким образом, в соответствии с этим протоколом мы приготавляем электронный спин C^- в когерентном состоянии в результате квантовой телепортации когерентности другого анион-радикала, A^- . Для измерения когерентного состояния C^- можно использовать методы импульсной ЭПР-спектроскопии. Таким образом, для квантовой телепортации можно применить фотохимический процесс для создания спин-коррелированной пары B^+C^- , квантового канала связи, и использовать рекомбинацию A^-B^+ для проекции этой пары в синглетное состояние.

Для реализации описанного протокола квантовой телепортации целесообразно использовать природный фотосинтетический реакционный центр (РЦ) или искусственные модели РЦ. Пара разделенных зарядов P^+Q^- в РЦ является идеальным квантовым каналом для телепор-

тации в системе электронных спинов. Проблема при таком подходе состоит во включении в систему восстановленного A^- — носителя начального квантового состояния. Такая модификация реакционного центра в принципе возможна.

5. Заключение

То, что спины электронов играют важную роль в образовании химических связей, хорошо известно, начиная со времени появления теории Гайтлера – Лондона. Долгое время считалось, что в элементарном химическом акте состояние спинов электронов сохраняется (правило Вигнера). Однако времяразрешенные ЭПР-эксперименты показали, что в ходе элементарного фотохимического или фотофизического акта в конденсированных средах образуются короткоживущие промежуточные состояния — спин-коррелированные пары. Спиновая динамика в этих парах проявляется в необычных свойствах сигнала ЭПР. Изучение спиновой поляризации в ходе фотоиндуцированных процессов стало важной частью нового научного направления — спиновой химии [20]. Можно надеяться, что спин-зависимые фотоиндуцированные процессы найдут применение также в квантовом исчислении.

Автор весьма признателен Д. Штелику (Свободный университет, Берлин) за многолетнее сотрудничество при изучении с помощью времяразрешенного ЭПР разделенных зарядов в реакционном центре фотосинтеза и коллегам из Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского Казанского научного центра РАН В.К. Воронковой, Ю.Е. Кандрашкину, А.Е. Мамбетову, А.Р. Мурсалимову за сотрудничество при исследовании спин-зависимых процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ведущей научной школы НШ 1905.2003.2 и гранта РФФИ № 03-03-32602.

Список литературы

1. Salikhov K M *Chem. Phys. Lett.* **201** 261 (1993)
2. Angererhofer A, Bittl R *Photochem. Photobiol.* **63** 11 (1996)
3. Einstein A, Podolsky B, Rosen N *Phys. Rev.* **47** 777 (1935)
4. Salikhov K M, Bock C, Stehlík D *Appl. Magn. Reson.* **1** 195 (1990)
5. Kothe G et al., in *The Oji Intern. Conf. on Spin Chemistry, Tomakomai, Japan, 15–18 July 1991* (Ed. Y J G'Naya) (Tokyo, 1991) p. 420
6. Salikhov K M, Kandrashev Yu E, Salikhov A K *Appl. Magn. Reson.* **3** 199 (1992)
7. Salikhov K M, Zech S G, Stehlík D *Mol. Phys.* **100** 1311 (2002)
8. (а) Салихов К М УФН **160** (4) 77 (1990); (б) Салихов К М, Кандрашкин Ю Е УФН **166** 207 (1996)
9. Salikhov K M, Zech S, Stehlík D "Spin dynamics and EPR spectra of charge separated states in photosystem 1", in *30th Congress AMPERE on Magnetic Resonance and Related Phenomena, 23–28 July 2000, Lisbon, Portugal*
10. Molin Yu N et al. *J. Phys. Chem.* **84** 1853 (1980)
11. Salikhov K M, Sakaguchi Y, Hayashi H *Chem. Phys.* **220** 355 (1997)
12. Mursalimov L R, Salikhov K M *Appl. Magn. Reson.* **21** 223 (2001)
13. Kepler R G et al. *Phys. Rev. Lett.* **10** 400 (1963)
14. Варшавович Д А, Москалев А Н, Херсонский В К *Квантовая теория углового момента* (М.: Наука, 1975)
15. Salikhov K M *Appl. Magn. Reson.* **26** 135 (2004)
16. Corvaja C et al. *Appl. Magn. Reson.* **28** 181 (2005)
17. Schmidt J *Chem. Phys. Lett.* **14** 411 (1972)
18. Bennett C H, Wiesner S J *Phys. Rev. Lett.* **69** 2881 (1992)
19. Salikhov K M *Proc. SPIE* **5833** 52 (2005)
20. Салихов К М *10 лекций по спиновой химии* (Казань: Унипресс, 2000)