

СОВЕЩАНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ

53(048)

**НАУЧНАЯ СЕССИЯ ОТДЕЛЕНИЯ ОБЩЕЙ ФИЗИКИ  
И АСТРОНОМИИ АКАДЕМИИ НАУК СССР**

**(25 октября 1989 г.)**

25 октября 1989 г. в Институте физических проблем им. С. И. Вавилова АН СССР состоялась научная сессия Отделения общей физики и астрономии АН СССР. На сессии были заслушаны доклады:

1. К. М. Салихов. Поляризация электронных спинов и спектр ЭПР реакционного центра фотосинтеза.

2. И. С. Арансон, К. А. Горшков, А. С. Ломов, М. И. Рабинович. Нелинейная динамика локализованных состояний многомерных полей.

3. В. Е. Захаров. О тенденциях развития нелинейной физики. Краткие тезисы двух докладов публикуются ниже.

539.124.143(048)

**К. М. Салихов.** Поляризация электронных спинов и спектр ЭПР реакционного центра фотосинтеза. Первичное разделение зарядов в процессе фотосинтеза происходит в реакционном центре (РЦ): образуется пара ион-радикалов. Спектр ЭПР этой системы, полученный с помощью времязрешенного метода ЭПР обнаруживает явление химической (неравновесной) поляризации электронных спинов (ХПЭ). На рис. *а* схематически показан тип наблюдаемого спектра для некоторого выделенного РЦ. Реальный спектр представляет наложение спектров такого типа РЦ с разной ориентацией относительно внешнего магнитного поля  $B_0$ .

Линии, относящиеся к разным ион-радикалам  $R_1$  и  $R_2$ , расщепляются на две компоненты за счет спин-спинового (обменного и диполь-дипольного) взаимодействия. То, что в спектре есть линии поглощения и эмиссии, имеет простое объяснение: в рассматриваемых радикальных парах (РП) спины партнеров взаимно упорядочены уже в момент образования пар. Вместе с тем оказалось неожиданным, что все линии спектра (см. рис. *а*) имеют одинаковую интенсивность. Согласно бытующим в литературе представлениям о ХПЭ в РП можно было ожидать, что интенсивности разных линий будут отличаться, как это показано на рис. *б*.

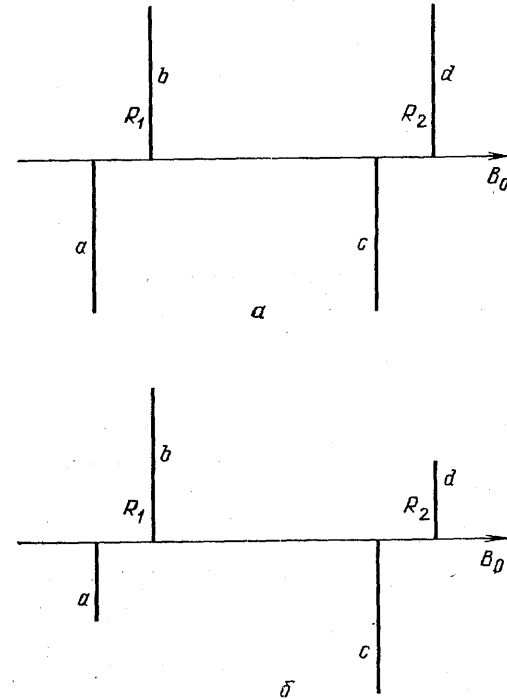
В докладе излагается новая интерпретация поляризации электронных спинов ион-радикалов в РЦ и ее проявления во времязрешенных спектрах ЭПР.

В обсуждаемой ситуации РЦ ион-радикальные пары образуются в синглетном состоянии. Это означает, что в начальный момент имеется

взаимная упорядоченность спинов  $S_1$  и  $S_2$  партнеров пары:  $\langle S_{1u} S_{2u} \rangle = -1/4$ ,  $u=x, y, z$ . В процессе эволюции спинов РП взаимная упорядоченность спинов изменяется и появляются другие типы порядка, например, они могут определенным образом выстраиваться относительно внешних полей, и в этом состоит механизм ХПЭ. В теории ХПЭ обычно рассматривалась такая последовательность событий: создание спин-коррелированных РП  $\rightarrow$  эволюция спинов под действием гамильтониана  $\hat{H}_0$  изолированных РП  $\rightarrow$  распад РП на независимые радикалы  $\rightarrow$  включение СВЧ поля  $H_1$  и регистрация спектров ЭПР. Именно для такого случая показано, что под действием  $\hat{H}_0$  спины партнеров пары выстраиваются относительно постоянного внешнего магнитного поля, появляются отличные от нуля величины  $\langle S_{1z} \rangle$  и  $\langle S_{2z} \rangle$ , причем спины поляризуются противоположно, т. е.

$$\langle S_{1z} \rangle = -\langle S_{2z} \rangle \neq 0.$$

В результате один спин в СВЧ поле излучает, а другой — поглощает. Эта модель может применяться для описания РП в растворах, где партнеры пары в наносекундном диапазоне времен расходятся. А в случае РЦ измеряется спектр ЭПР РП, а не изолированных радикалов. Поэтому



*a* — Схематическое изображение наблюдаемого на опыте спектра ЭПР радикальной пары в реакционном центре. *b* — Спектр, который должен был бы наблюдаться согласно существующей теории химической поляризации в радикальных парах

надо одновременно учитывать действия  $\hat{H}_0$  и СВЧ поля. Такое рассмотрение приводит к результатам, которые полностью согласуются с наблюдаемым спектром: интенсивности всех линий в пределе линейного отклика должны совпадать.

Интенсивность линий при точных резонансах пропорциональна величинам

$$J = \omega_1 \frac{\Delta\omega^2}{16R^2 \sin \varphi} [\cos(\omega_1 t \sin \varphi) - \cos(2Rt)] \sin(\omega_1 t \sin \varphi)$$

или

$$J' = \omega_1 \frac{\Delta\omega^2}{16R^2 \cos \varphi} [\cos(\omega_1 t \cos \varphi) - \cos(2Rt)] \sin(\omega_1 t \cos \varphi),$$

где  $\Delta\omega$  — разность зеемановских частот спинов,  $R^2 = (\Delta\omega^2 + B^2)/4$ ,  $B$  задает несекунлярную часть спин-спиновой взаимодействия,

$$\hat{H}_0 = \omega_A \hat{S}_{1z} + \omega_B \hat{S}_{2z} + A \hat{S}_{1z} \hat{S}_{2z} + B (\hat{S}_{1x} \hat{S}_{2x} + \hat{S}_{1y} \hat{S}_{2y}),$$

$$\Delta\omega = \omega_A - \omega_B,$$

$$\cos \varphi = \left( \frac{1}{2} + \frac{B}{4R} \right)^{1/2}, \quad \sin \varphi = \left( \frac{1}{2} - \frac{B}{4R} \right)^{1/2},$$

$\omega_1$  — амплитуда СВЧ поля.

При  $t \rightarrow 0$  интенсивности всех линий стремятся к нулю, так как начальное состояние РП является синглетным. Интересный результат получается при сравнительно малых  $\omega_1 t, \omega_1 t \ll 1$ . Тогда

$$J \approx J' \approx \frac{\Delta\omega^2}{8R^2 \sin^2(Rt)} (\omega_1 t) \omega_1.$$

Интенсивности всех линий совпадают. Здесь первый множитель задает вероятность РП перейти в триплетное состояние, а  $\omega_1 t$  — угол нутации. Такого типа результат можно было ожидать, так как СВЧ поле действует только на триплетные состояния РП.

Для РЦ с разной ориентацией величины  $\Delta\omega$ ,  $B$ , а значит, и  $R$  разные. Поэтому при  $t > \langle \Delta R^2 \rangle^{-1/2}$  можно положить  $\langle \cos(2Rt) \rangle \approx 0$ . Тогда

$$J \approx \omega_1 \frac{\Delta\omega^2}{16R^2} \frac{\sin(2\omega_1 t \sin \varphi)}{2 \sin \varphi}$$

и

$$J' \approx \omega_1 \frac{\Delta\omega^2}{16R^2} \frac{\sin(2\omega_1 t \cos \varphi)}{2 \cos \varphi}.$$

Интенсивности всех линий меняются с  $\omega_1$  и временем, причем две линии  $\sim J$ , а две другие  $\sim J'$ .

Норрисом, Турнауэр и др. было предложено объяснение равенства интенсивностей линий спектра ЭПР РЦ на основе соображений населенностей уровней РП и схемы переходов между уровнями. В докладе показано, что такой подход в пределах линейного отклика оправдан, если разброс значений  $R$  успевает быстро разрушить когерентность состояний РП. Для этого должно быть  $t > \langle \Delta R^2 \rangle^{-1/2}$ .

Автор благодарен Д. Штелику, Дж. Норрису за обсуждение этой проблемы.

См. по этому вопросу книгу: *Salikhov K. M., Molin Yu. N., Sagdeev R. Z., Buchachenko A. L. Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions.*—Amsterdam: Elsevier; Budapest: Akademiai Kiado, 1984.

530-182(048)

**И. С. Арансон, К. А. Горшков, А. С. Ломов, М. И. Рабинович.** Нелинейная динамика локализованных состояний многомерных полей. Примеры двумерных и трехмерных локализованных состояний (частицеподобных структур) нелинейных полей или сред хорошо известны. Это вихри в атмосфере, ринги в океане, различного рода дефекты в кристаллах и регулярных волновых решетках, локализованные волны зарядной плотности, плазменные шнуры в установках для управляемого ядерного синтеза, локализованные спирали в жидких кристаллах и др. Возможно, что и элементарным частицам соответствуют локализованные «свободные от сингулярности» решения нелинейных многомерных уравнений поля.

Пространственные характеристики локализованных состояний весьма универсальны. Они не зависят не только от физической природы исследуемого поля (среды), но и от того, идет ли речь о диссипативных неравновесных средах (например, конвективные течения), гамильтоновских полях («частицы») или статистических системах (кристаллические решетки). Подобная универсальность объясняется тем, что во всех этих ситуациях локализованные состояния есть результат спонтанного нарушения симметрии системы и потому они подчиняются общим топологическим законам.

Для физики неравновесных сред основной интерес представляет нелинейная динамика локализованных состояний (перенос зарядов, взаи-