

КОНФЕРЕНЦИИ И СИМПОЗИУМЫ

Научная сессия Отделения общей физики
и астрономии Российской академии наук

27 сентября 1995 г.

27 сентября 1995 г. в Казанском физико-техническом институте им. Е.К. Завойского КНЦ РАН состоялась выездная научная сессия Отделения общей физики и астрономии РАН, посвященная 50-летию Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского. На сессии были заслушаны доклады:

1. Салихов К.М., Кандрашкин Ю.Е. (Казанский физико-технический институт КНЦ РАН) *Эффекты спиновой когерентности в спектроскопии ЭПР разделенных зарядов в реакционном центре при фотосинтезе.*

2. Бухараев А.А. (Казанский физико-технический институт КНЦ РАН) *Исследование с помощью сканирующей туннельной и атомно-силовой микроскопии поверхностей, модифицированных ионными и лазерными пучками.*

3. Катаев В.Е., Грезнев Ю.С., Рамеев Б.З., Куковицкий Е.Ф., Тейтельбаум Г.Б. (Казанский физико-технический институт КНЦ РАН), Бройер М., Кнауф Н. (II Физический институт Кельнского университета, ФРГ) *ЭПР-исследование поведения плотности состояний и эффективной константы связи в La_2CuO_4 , легированном Sr и Ba.*

4. Хайбуллин И.Б. *Радиационно-стимулированные процессы в твердых телах.*

5. Овчинников И.В., Галяметдинов Ю.Г. *Магнитные металлодержащие жидкие кристаллы.*

6. Халиуллин Г.Г., Гарифуллин И.А., Горюнов Ю.В. *Спиновой резонанс в сверхпроводнике с парамагнитными примесями.*

Краткие сообщения по первым трем докладам публикуются ниже.

PACS numbers: 76.30.-v, 87.22.Fy

**Эффекты спиновой когерентности
в спектроскопии ЭПР разделенных
зарядов в реакционном центре
при фотосинтезе**

К.М. Салихов, Ю.Е. Кандрашкин

1. Введение

Для исследования первичных стадий разделения зарядов при фотосинтезе весьма плодотворными оказались методы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) (см., например, [1]). Спектроскопия ЭПР позволяет получать уникальную информацию о спиновой динамике электрон-дырочных пар в реакционном центре фотосинтетического аппарата, определять магнитно-

резонансные параметры, в частности спин-спиновое, диполь-дипольное и обменное взаимодействия в этих парах. В свою очередь, например, зная величину диполь-дипольного взаимодействия, можно определить расстояние между разделенными зарядами, получить важную информацию о строении реакционного центра [2].

Спектроскопия ЭПР электрон-дырочных пар в реакционном центре обнаруживает ряд замечательных особенностей, связанных с тем, что спины этих пар не находятся исходно в состоянии термодинамического равновесия, имеется взаимная корреляция в состояниях спинов электрона и дырки. Элементарный акт переноса электрона на первичной стадии фотосинтеза происходит в пико- или субнаносекундном диапазоне времени, и за такие короткие времена электронные спины не успевают изменить свое состояние [3]. В результате спины электрон-дырочных пар в реакционном центре наследуют синглетное состояние предшественницы — синглетного возбужденного состояния молекул хлорофилла. Синглетное состояние не является стационарным для разделенных зарядов в реакционном центре, в рассматриваемых парах происходят безызлучательные синглет-триплетные переходы. Динамика спинов пары характерным образом проявляется в спектроскопии ЭПР.

На первичной стадии фотосинтеза электрон перескакивает с одного акцептора на другой — имеется последовательность электрон-дырочных пар. В последовательных парах спиновое состояние одной пары переносится в последующую пару. Спины электронов пары обладают когерентностью, т.е. в Е-представлении имеются отличные от нуля недиагональные матричные элементы матрицы плотности. Обсуждаемые в данном сообщении особенности ЭПР реакционного центра фотосинтеза связаны с этой когерентностью спинов электрон-дырочных пар и с переносом когерентности в последовательности пар. Это сообщение суммирует результаты наших теоретических исследований проявления спиновой когерентности во время разрешенных ЭПР-экспериментах с фотосинтетическими системами, которые были представлены в [4–6].

2. Рассматриваемая модель

Рассмотрим пару со спин-гамильтонианом [5]

$$H_0 = \hbar [\omega_A S_{Az} + \omega_B S_{Bz} + (-2J + 2d) S_{Az} S_{Bz} - (2J + d) \times \\ \times (S_{Ax} S_{Bx} + S_{Ay} S_{By})], \quad (1)$$

где два первые слагаемые описывают зеемановское взаимодействие спинов с внешним постоянным магнитным полем, последние слагаемые описывают обменное и диполь-дипольное взаимодействия в паре. Первичная пара образуется в синглетном состоянии. Среднее время жизни первичной пары τ_0 . Последующая (вторая) пара имеет спин-гамильтониан такого же вида, как и первичная пара (1), но с другими значениями магнитно-резонансных параметров. При включении СВЧ-поля в спин-гамильтониане появляется дополнительное слагаемое вида

$$H_1 = \hbar\omega_1 (S_{Ax} + S_{Bx}), \quad (2)$$

где $\omega_1 = \gamma B_1$, B_1 — индукция СВЧ-поля, γ — гиромагнитное отношение электрона.

Мы рассчитали сигнал ЭПР в следующих экспериментах для четырех моделей:

Модель А: Времяразрешенный отклик на действие непрерывного ненасыщающего СВЧ-поля электрон-дырочных пар, которые создаются коротким (наносекундным) лазерным импульсом. Рассчитана интенсивность сигналов ЭПР в зависимости от времени, отсчитанного от лазерного импульса.

Модель В: В начальный момент созданы синглетные электрон-дырочные пары. С задержкой τ подается $\pi/2$ СВЧ-импульс и регистрируется сигнал свободной индукции (ССИ). Рассчитана интенсивность сигналов ССИ в зависимости от двух интервалов времени: задержки СВЧ-импульса τ и времени t , отсчитанного от момента приложения СВЧ-импульса.

Модель С: В начальный момент созданы синглетные электрон-дырочные пары. С задержкой τ подается последовательность двух СВЧ-импульсов и регистрируется сигнал первичного спинового эха (ЭСЭ). Рассчитана интенсивность сигналов ЭСЭ в зависимости от двух интервалов времени: задержки СВЧ-импульса τ и времени t , отсчитанного от момента приложения второго СВЧ-импульса.

Модель D: В начальный момент созданы синглетные электрон-дырочные пары. Со средним временем жизни τ_0 эта пара трансформируется в другую пару. Рассчитан времяразрешенный отклик этой последовательности пар на действие непрерывного ненасыщающего СВЧ-поля.

3. Результаты

В итоге проведенных аналитических и численных расчетов получены следующие результаты.

В модели А интенсивность всех линий ЭПР-пары испытывает квантовые биения [4, 5]

$$I \propto \sin^2(Rt), \quad R^2 = (\omega_A - \omega_B)^2 + (2J + d)^2. \quad (3)$$

Эти биения связаны с когерентностью в состоянии спинов рассматриваемых пар. Подробное обсуждение этого вопроса можно найти в [4, 5, 7, 8]. Предсказанные в этих работах биения интенсивностей линий ЭПР спин-коррелированных пар были экспериментально подтверждены для реакционного центра фотосинтетического аппарата в [9].

В модели В для ССИ получен весьма примечательный результат. Для рассматриваемых спин-коррелированных пар сигнал свободной индукции появляется не сразу после $\pi/2$ СВЧ-импульса: ССИ нарастает с нуля, а затем

проходит через максимум (рис. 1а, б). Из этих рисунков видно, что ССИ ведет себя, как сигнал первичного спинового эха, сформированного двумя СВЧ-импульсами в системе спинов, которая до начала экспериментов находилась в состоянии термодинамического равновесия [6]. Это необычное поведение ССИ объясняется тем, что лазерный импульс создает электрон-дырочные пары в когерентном состоянии. В данной модели ССИ можно рассматривать как сигнал спинового эха, который создается лазерным импульсом (первый импульс) и СВЧ-импульсом (второй импульс). Лазерный импульс создает пары в синглетном состоянии, т.е. в состоянии со взаимно коррелированными спинами. Поэтому рассматриваемый сигнал можно рассматривать как аналог дипольного спинового эха в твердых телах [10]: специальным образом выстроенными импульсами переменного поля создается дипольный порядок в системе спинов и с некоторой задержкой подается импульс для наблюдения ССИ.

Для спин-коррелированных пар можно наблюдать и обычное эхо (модель С). На рис. 2 приведены некоторые результаты наших расчетов (более полно это обсуждено в [6]). Можно отметить две особенности сигналов ЭСЭ спин-коррелированных пар:

1) максимум сигнала ЭСЭ достигается не точно в момент $2t$ после действия первого СВЧ-импульса, где t — интервал времени между двумя СВЧ-импульсами;

2) фаза сигнала ЭСЭ для спин-коррелированных пар отличается от ожидаемого значения для пар спинов в

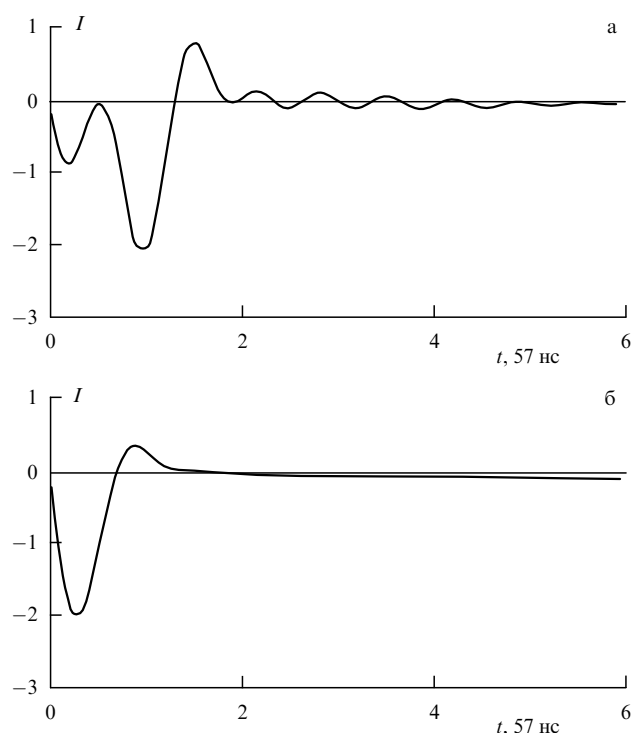


Рис. 1. Сигнал свободной индукции при $\tau = 28$, 5 нс (а) и $\tau = 228$ нс (б). Хорошо видно, что ССИ ведет себя подобно первичному эху: сразу после СВЧ-импульса сигнал равен нулю, в дальнейшем растет до максимума и потом начинает уменьшаться. Сравнение спектров при различных временах τ между лазерным и СВЧ-импульсами показывает спиновую эволюцию. Параметры расчета типичны для X-диапазона ЭПР-спектрометра: $\omega_A/\gamma = 3000$ Гс, $\omega_B/\gamma = 3010$ Гс, $J/\gamma = 1$ Гс, $d = 0$. Время t дано в единицах 57 нс, интенсивность I — в произвольных единицах

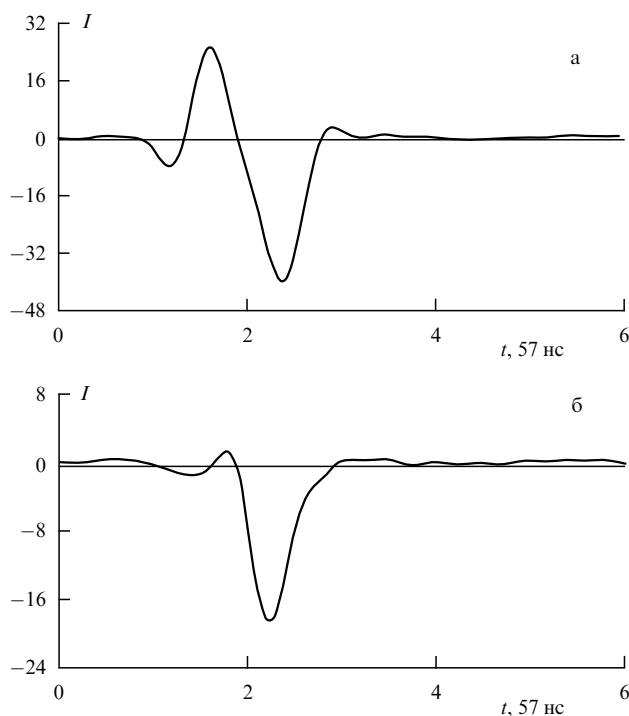


Рис. 2. Сигнал ЭСЭ при $\tau = 28,5$ нс (а) и $\tau = 228$ нс (б). Время между двумя СВЧ-импульсами $t = 114$ нс. Хорошо видно, что максимум амплитуды сигнала ЭСЭ появляется в момент времени t' , отличный от t . Параметры расчета те же, что и на рис. 1

термодинамическом равновесии. Фаза сигнала ЭСЭ спин-коррелированных пар зависит от характера (степени) возбуждения спинов СВЧ-импульсами, которые формируют сигнал эха. Например, в случае полного возбуждения сдвиг фазы сигнала ЭСЭ спин-коррелированных пар близок к $\pi/2$ относительно фазы сигнала ЭСЭ пар спинов в равновесии.

Как уже отмечалось выше, на первичных стадиях фотосинтеза образуется не одна пара, а последовательность электрон-дырочных пар. Поэтому были проведены расчеты времяразрешенных спектров ЭПР двух последовательных пар (модель D). Некоторые результаты представлены на рис. 3, 4 [11]. Как и в ситуации с одной парой, интенсивности линий спектра ЭПР двух последовательных пар обнаруживают квантовые биения. Однако временная зависимость интенсивности линий ЭПР второй пары отличается от таковой для случая, когда первой пары не было бы. Показано, что квантовые биения для второй пары обнаруживают сдвиг фазы. Отмеченный сдвиг фазы появляется даже тогда, когда из-за сравнительно короткого времени жизни первой пары спектр ЭПР первой пары невозможно регистрировать. Поэтому наличие сдвига фазы осцилляций интенсивности линий ЭПР радикальной пары может служить критерием существования предыдущей пары и позволяет оценить резонансные параметры этой пары.

Список литературы

1. *Advanced EPR. Applications in Biology and Biochemistry* (Ed. by A J Hoff) (Amsterdam Elsevier, 1989)
2. Fuchsl G et al. *Biochimica et Biophysica Acta* **1142** 23 (1993)
3. Norris J R, Schiffer M *Chemical and Engineering News* **68** (31) 22 (1990)

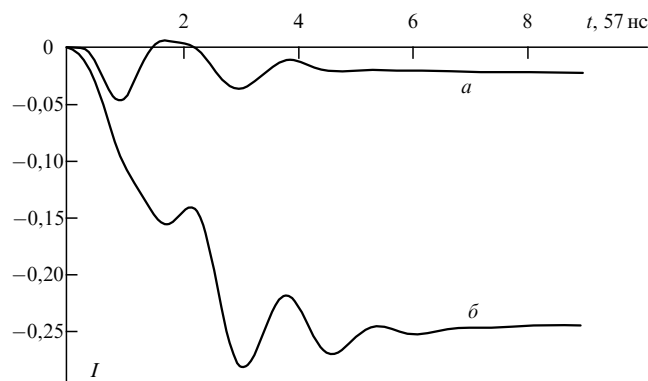


Рис. 3. Времяразрешенный спектр ЭПР для двух независимых радикальных пар (а) и двух последовательных пар (б). В обоих случаях первая пара рождается сразу после лазерного импульса и живет среднее время $\tau_0 = 57$ нс, а вторая пара рождается с константой скорости химической реакции $k = 1/\tau_0$. Видно, что спектры сильно отличаются друг от друга. Заметен сдвиг фазы биений интенсивности линий спектра ЭПР для последовательной пары по сравнению со спектром независимо рождающейся пары. Параметры расчета типичны для X-диапазона ЭПР-спектрометра: для первой пары $\omega_A/\gamma = 3003$ Гс, $\omega_B/\gamma = 3005$ Гс, $J/\gamma = 1$ Гс, $d = 0$; для второй пары $\omega_A/\gamma = 3002$ Гс, $\omega_B/\gamma = 3006$ Гс, $J/\gamma = 0,1$ Гс, $d = 0$

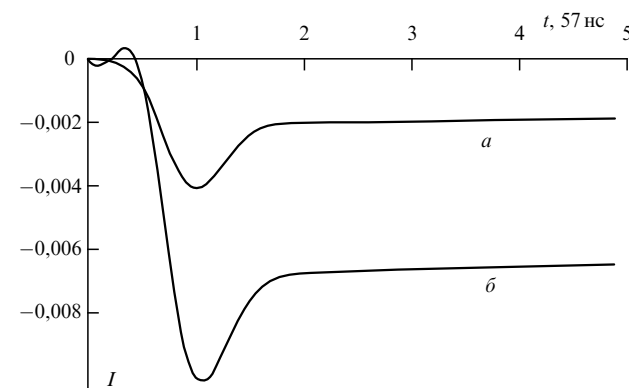


Рис. 4. Времяразрешенный спектр ЭПР для двух независимых радикальных пар (а) и двух последовательных пар (б). В обоих случаях первая пара рождается сразу после лазерного импульса и живет среднее время $\tau_0 = 5,7$ нс, а вторая пара рождается с константой скорости химической реакции $k = 1/\tau_0$. В отличие от предыдущего рисунка здесь константа скорости химической реакции больше на порядок. Поэтому реально видны только спектры от вторых пар. Тем не менее заметен сдвиг фазы биений интенсивности линий спектра ЭПР по сравнению со спектром независимо рождающейся пары. Параметры расчета типичны для X-диапазона ЭПР-спектрометра: для первой пары $\omega_A/\gamma = 3003$ Гс, $\omega_B/\gamma = 3005$ Гс, $J/\gamma = 1$ Гс, $d = 0$; для второй пары $\omega_A/\gamma = 3002$ Гс, $\omega_B/\gamma = 3006$ Гс, $J/\gamma = 0,1$ Гс, $d = 0$

4. Салихов К М *УФН* **160** 77 (1990)
5. Salikhov K M, Bock C H, Stehlik D *Applied Magnetic Resonance* **1** 195 (1990)
6. Salikhov K M, Kandrashkin Yu E, Salikhov A K *Applied Magnetic Resonance* **3** 199 (1992)
7. Bittl R, Kothe G *Chem. Phys. Lett.* **177** (6) 547 (1991)
8. Bittl R et al. *Chem. Phys. Lett.* **226** 349 (1994)
9. Kothe G et al. in *Spin Chemistry* (Ed. by Y J I Haya) (Tokyo, 1991) p. 420–434.
10. Jeener J, Broekaert P *Phys. Rev.* **157** (2) 232 (1967)
11. Кандрашкин Ю Е, Салихов К М, Штелики Д (в печати)