

## *Лекция 2. Когерентность спиновых систем*

Следующий уровень когерентности – квантовая периодичность в системе двух частиц, каждая из которых является носителем электронного спина (например, пара двух радикалов). Такая спиновая пара может находиться в двух спиновых состояниях: синглетном, реакционноспособном и триплетном, химически инертном. Ансамбль таких пар, приготовленный импульсным воздействием (фотолизом или радиолизом) в заданном спиновом состоянии (например, в триплетном) осциллирует синхронно между двумя спиновыми состояниями; движущей силой осцилляции является разность зеемановских энергий двух спинов-партнёров или сверхтонкое, электрон-ядерное взаимодействие (если в радикалах есть магнитные ядра). Величина этих взаимодействий порядка нескольких мегагерц; именно с такой частотой происходит периодическая осцилляция ансамбля пар между синглетом и триплетом. Ясно, что выход продуктов химической реакции (а они образуются только из синглета) модулирован во времени этой частотой (рис.2).

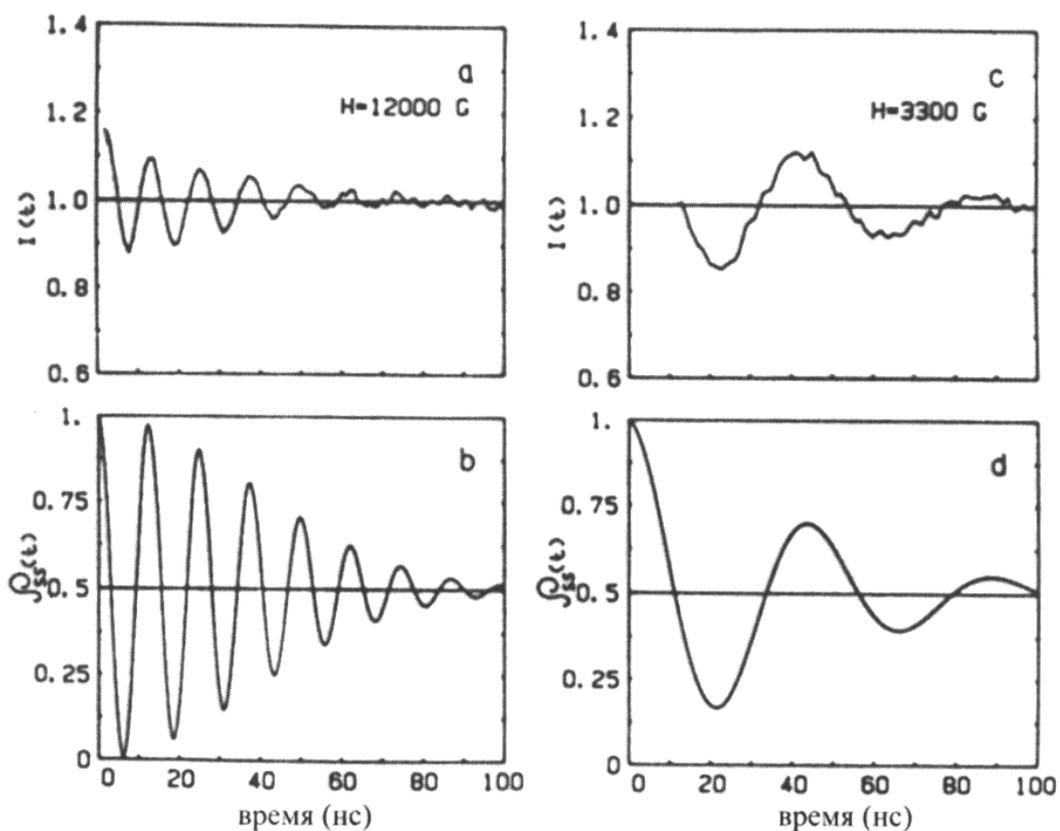


Рис.2. Квантовые биения в рекомбинации ион-радикальной пары (дифенилсульфид)<sup>+</sup>/(паратерфенил-d<sub>14</sub>)<sup>-</sup> в цисдекалине. Продукт рекомбинации – паратерфенил-d<sub>14</sub> детектируется по флуоресценции; (а, с) – эксперимент, (b, d) – теория. I(t) – интенсивность флуоресценции, ρ<sub>ss</sub>(t) – примесь синглетного состояния в ион-радикальной паре. (а, b) – при H = 12000 Гс, (с, d) – при H = 3000 Гс.

Периодичность генерации продукта есть следствие когерентности поведения спиновых пар; это и есть электронно-спиновые квантовые биения в химических реакциях (в отличие от колебательных квантовых биений, рассмотренных в предыдущем разделе).

Электронно-спиновая когерентность обнаружена в фотохимических и радиационно-химических реакциях радикальных пар, а также в фотосинтетических реакционных центрах в первичном фотохимическом акте разделения зарядов (и электронных спинов). И в этих системах происхождение когерентности – синхронная осцилляция спиновых пар между синглетом и триплетом. Более того, наряду с электронно-спиновой когерентностью обнаруживается также и ядерно-спиновая когерентность; прецессия системы поляризованных ядер, генерированной химической реакцией, происходит упорядоченно, с единой фазой.

Достоинство спиновой когерентности в том, что она обеспечивает новые методы исследования и распознавания тонких и точных деталей структуры и динамики химически генерированных спиновых систем. Более того, даже если химическая реакция, производящая спиновые системы, происходит статистически, некогерентно, в таких системах осуществляется спиновая когерентизация, открывающая пути в новую область – химическую радиофизику.