

**ЗАОЧНАЯ
ОЛИМПИАДА
ФМХФ**

ИМЕНИ Н. Н. СЕМЕНОВА



**ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ И ПРИКЛАДНАЯ
ФИЗИКА ВО ВСЕМ ЕЕ МНОГООБРАЗИИ**

Дорогие ребята!

Перед Вами – сборник задач олимпиады имени Н.Н. Семёнова 2018 года. В этом году мы придумали для Вас уникальные задачи. Это было сделано для того, чтобы Вы могли почувствовать себя настоящими учеными: решая задачи, Вы увидите, чем именно занимается наш факультет, увидите, насколько многогранной может быть физика и как тесно с ней связана химия.

Мы старались приблизить задачи к реальным проблемам, которые ежедневно возникают в работе учёных. Из-за этого вам может показаться, что они сложные, но уверяем Вас: понадобятся только знания школьной программы, смекалка и внимательность к деталям. Кроме того, в некоторых случаях использование компьютера для вычислений может значительно облегчить задачу. В тех местах, где это было необходимо, Вам даны подсказки.

Искренне надеемся, что Вы получите удовольствие от решения предложенных задач и выберете для своего дальнейшего обучения именно наш факультет.

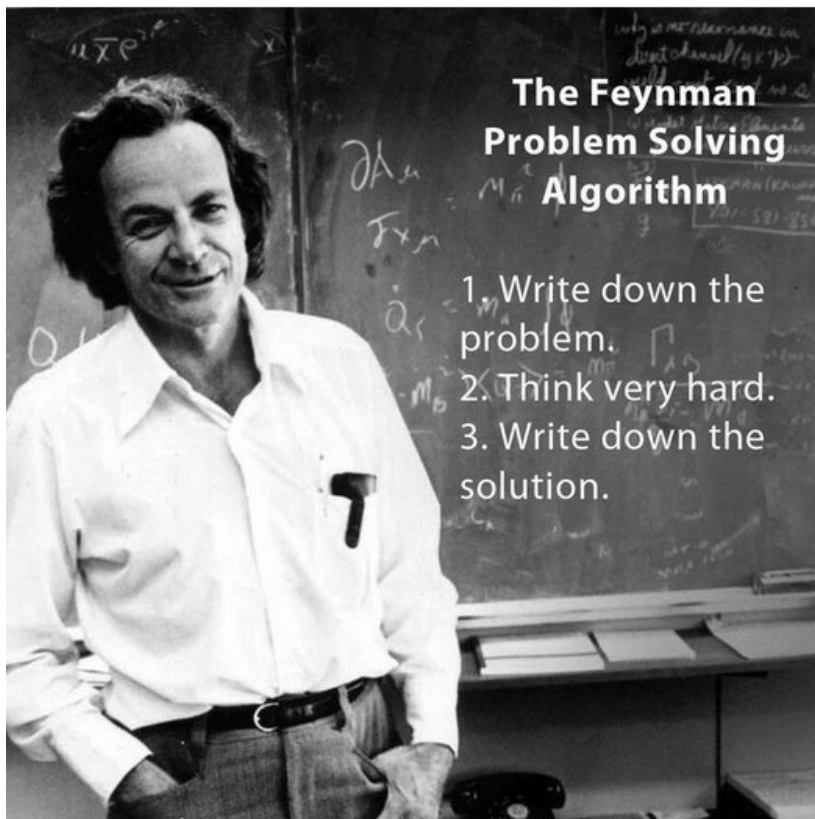
Олимпиада посвящена 122-летию со дня рождения Н.Н. Семёнова – выдающегося ученого в области химической физики, лауреата нобелевской премии по химии и отца-основателя нашего факультета.

Свои решения задач Вы можете присылать до 3 июня на почту 04physchem@gmail.com.

*С уважением, коллектив авторов.
Долгопрудный, 2018*

Задачи

1	Природный нанореактор	2
2	Фазовый переход в жидких кристаллах	4
3	HEDM	6
4	Электронный кристалл	8
5	Масс-спектрометрия	10
6	Необычная кинетика	13
7	Спонтанное нарушение симметрии	16
8	Физика фотосинтеза	19



The Feynman Problem Solving Algorithm

1. Write down the problem.
2. Think very hard.
3. Write down the solution.

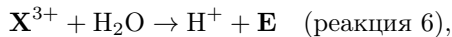
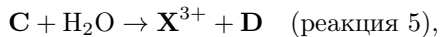
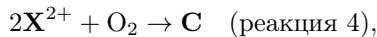
- Векторы обозначаются полужирным начертанием: **A**.
- В задачах по химии полужирным начертанием обозначаются вещества.
- В численных ответах допускается 10% точность

Задача 1. Природный нанореактор

Природа изящно решает сложные физические и химические задачи. В данной задаче это демонстрируется на примере нанореактора, который обеспечивает запас металла **X** у животных и человека. Металл **X** распространен в природе, а также выполняет множество биологических функций.

Химия этого металла очень разнообразна, он проявляет самые разные степени окисления. Например, распространенную соль металла **X** используют для получения серной кислоты (реакция 1). Также соединение **A** используют для получения чистейшего **X** в виде мелкодисперсного порошка (реакция 2) с выделением очень токсичного газа с молярной массой 28 г/моль. При растворении **A** в подходящем растворителе и последующем добавлении раздробленного натрия образуется весьма интересное комплексное соединение **B** с молярной массой 214 г/моль (реакция 3), при этом выделяется тот же токсичный газ в количестве одной молекулы.

Одна из главных проблем при запасании металла **X** – это токсичность его ионов. Поэтому природа придумала уникальный способ хранения **X** в легкодоступном виде и в то же время решила проблему с токсичностью. Для хранения металла используется "нанореактор" – белок, который химически осуществляет следующие превращения (обратите внимание, что это лишь упрощенные реакции, которые описывают суть процессов):



причем известно, что в реакции 4 степень окисления металла меняется не более, чем на единицу. В реакции 5 образуется вещество, которое широко используется как дезинфицирующее средство. Реакция 6 как раз решает проблему токсичности ионов металла. К сожалению, образующееся вещество **C** очень плохо растворяется в воде.

1. определите металл **X**, вещества **A** и **B**

1. Природный нанореактор

2. напишите реакции 1-6 (обратите внимание, что это лишь *схема* превращений и веществами являются только **D** и **E**)

3. нарисуйте структуру **C**

Для решения проблемы растворимости используется так называемый "размерный эффект": при уменьшении размеров частиц (кристаллов, к примеру) меняются физико-химические свойства вещества (в частности, растворимость). Это связано с тем, что значительно увеличивается доля приповерхностных атомов. Действительно, рассмотрим шарик из меди радиусом 1 нм (плотность меди $\rho = 8.9 \text{ г/см}^3$). Радиус атома меди около 1.3 Å.

4. оцените количество атомов в приповерхностном слое (толщиной в 1 атом)

5. рассчитайте долю приповерхностных атомов для медного шарика радиуса 1 нм и шарика с радиусом 1 см

Известно, что зависимость растворимости от радиуса частиц дается формулой

$$s(r) = s_0 \exp\left(\frac{PV_m}{RT}\right),$$

где V_m – молярный объем, а P – давление, возникающее из-за натяжения на границе раздела фаз. Попробуем оценить как меняется растворимость X^{3+} из-за размерного эффекта. Из результатов рентгеноструктурного анализа известно, что **C** находится в полости объемом $V_0 \approx 256 \text{ нм}^3$. Растворимость иона X^{3+} в объемной фазе в воде $s_0 = 10^{-18}$ моль/л. Поверхностное натяжение можно оценить как $\sigma \sim 20 \text{ Дж/м}^2$. Помните, что это всего лишь оценка и не стоит гнаться за точностью и правильностью рассуждений, ведь они оценочны.

6. оцените радиус поры нанореактора и давление на границе раздела фаз

7. оцените растворимость **C** в полости нанореактора

8. назовите белок, выполняющий описанную функцию

Задача 2. Фазовый переход в жидких кристаллах

Как известно, вещество может пребывать в нескольких агрегатных состояниях, или *фазах*: твёрдое тело, жидкость, газ... В данной задаче рассматривается состояние, которое сочетает в себе как свойства твёрдого тела, так и свойства жидкости и называется *жидким кристаллом* (см. рис 1).

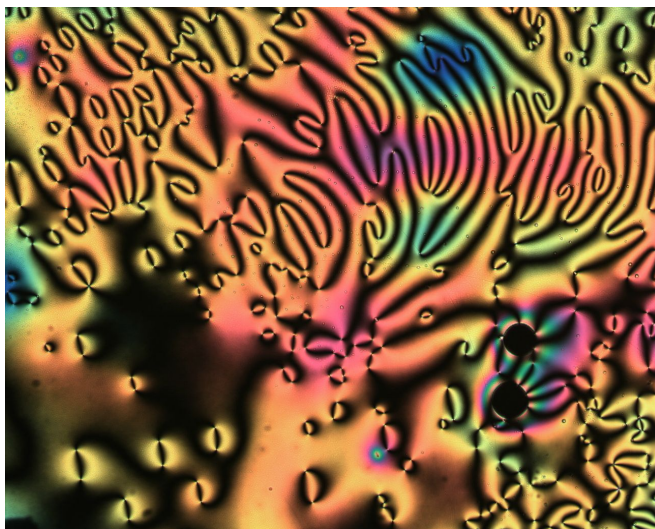


Рис. 1: Фотография жидкого кристалла в поляризованном свете

Существует огромное количество веществ, которые могут образовывать при определенных условиях жидкие кристаллы (ЖК). В данной задаче мы рассмотрим простейший вид ЖК – нематики. Они больше всего похожи на жидкость. В нематиках молекулы направлены довольно хаотично, однако в небольшом объеме можно увидеть характерное выделенное направление (см. 2).

Это направление описывают вектором \mathbf{n} единичной длины, который называют *директором*. Одно из интересных физических явлений в жидких кристаллах – это взаимодействие с внешним полем. Рассмотрим нематик между двумя стеклянными пластинками тол-

2. Фазовый переход в жидких кристаллах

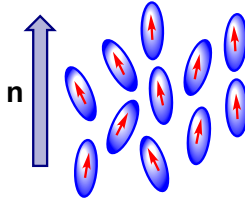


Рис. 2: Выделенное направление в небольшом объеме

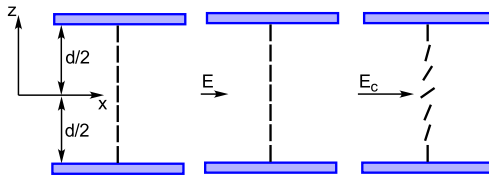


Рис. 3: Поворот молекул под действием внешнего поля

щиной d (см. рис. 3). Внутри пластинок директор имеет вид

$$\mathbf{n} = (\sin \theta, 0, \cos \theta),$$

где θ – угол между вектором \mathbf{n} и осью z . Если наложить внешнее электрическое поле \mathbf{E} , молекулы нематика начнут проворачиваться из-за действия поля, т.е. поворачивается сам вектор \mathbf{n} (см. рис. 3). Но повороту вектора мешает упругость кристалла, которая описывается объемным модулем упругости K , а связанная с упругостью кристалла сила на единицу объема есть $f_{el} = K\ddot{\theta}$ (точки обозначают производную по z). Сила, которая стремится повернуть директор, имеет вид $f_{ext} = E^2 \sin \theta \cos \theta \epsilon_0 \epsilon$ (на единицу объема).

1. запишите уравнение, описывающие изменение вектора \mathbf{n} под действием внешнего электрического поля E
2. найдите характерную длину l , которая связана с поворотом вектора \mathbf{n}
3. опишите закон, по которому меняется вектор \mathbf{n}

4. найдите критическое значение поля E_c , ниже которого изменение вектора E практически незаметно

Подсказки:

1. пользуйтесь аналогией с колебаниями груза на пружинке
2. помните, что длина директора не меняется, поэтому достаточно найти лишь закон изменения угла
3. граничные условия имеют вид $\theta(0) = \theta_0$ и $\theta(d/2) = \theta(-d/2) = 0$, где θ_0 – максимальный угол поворота

Задача 3. HEDM

Химик Гоша работает в лаборатории, которая занимается исследованием весьма необычных соединений. Гоша – экспериментатор, который готов часами сидеть в лаборатории в попытках синтезировать нужное ему вещество. Как-то раз наш химик, попивая утренний кофе и листая новости, прочитал:

*В последнее время в промышленности возникла необходимость в веществах, которые обладают высокой плотностью энергии. Эти вещества нестабильны и взрывоопасны, но они находят применение в качестве топлива для ракет, во взрывчатых смесях и т.д. В основе этих соединений лежит элемент **X**, который играет важное биологическое значение, а простое вещество этого элемента характеризуется высокой инертностью ввиду прочности связи X–X.*

Ухмыльнувшись, Гоша подумал: ”да что вы знаете об этом?..”– и пошел под тягу, работать. Сегодня ему предстояло сделать весьма сложный синтез, поэтому он был максимально сосредоточен.

В качестве стартового материала для синтеза он взял HN_3 . Нагрел его со фтороводородом и отделил бинарное соединение **A**, при этом массовая доля **X** в нем составляет 19.72% (реакция 1). Нельзя было терять ни минуты, поэтому Гоша тут же пропустил **A** над чистой медью при высокой температуре в 670 К (реакция 2) и получил вещество **B**, к которому потом добавил хлорид алюминия. В результате образовалось три газа и фторид алюминия (реакция 3), при этом два из трёх газов – простые вещества. Газ **C** (один из

3. HEDM

тех трёх) реагирует далее с фторидом элемента **Z** (массовая доля фтора во фториде 43.78%, очень сильная кислота Льюиса), образуя соединение **D**, которое содержит 7 атомов фтора и катион с молярной массой 52 г/моль (реакция 4). Затем кислота **Y** элемента **X** ($\omega_X = 97.67\%$) реагирует с **D**, образуя нужную Гоше соль **E** ($\omega_X = 22.88\%$, катион очень "большой") и выделяя фтороводород (реакция 5). Гоша может вытереть пот со лба: первая часть синтеза закончена.

Для дальнейшего синтеза получают натриевую соль кислоты **Y** (реакция 6), которая затем реагирует с пентахлоридом фосфора и образует продукт **F** ($\omega_{Na} = 7.52\%$, $\omega_P = 10.13\%$, $\omega_{Cl} = 0\%$), причем продукт содержит *только* один атом натрия.

На последнем шаге смешивают **E** и **F**, получая продукт **P** ($\omega_X = 91.21\%$) (реакция 6). Когда у Гоши получается **P**, то он очень радуется и после этого около трех дней отмывает посуду после синтеза с улыбкой на лице.

1. Назовите элемент **X** и его простое вещество
2. Назовите вещества **A-F**, кислоту **Y**, элемент **Z** и установите формулу его фторида
3. Напишите уравнения реакций 1-6
4. Нарисуйте два изомера вещества **C**
5. Предположите, какая геометрическая форма у катиона **P**?
6. Напишите уравнение реакции, протекающей при нагревании натриевой соли, упомянутой в задаче
7. Предположите, пользуется ли Гоша обычной стеклянной посудой в ходе синтеза?
8. Какую биологическую роль играет **X** в нашем организме?
9. Почему задача называется именно HEDM?

Задача 4. Электронный кристалл

Рассмотрим N свободных электронов в объеме V . Как известно, электроны подчиняются принципу запрета Паули: два электрона с одинаковым спином не могут занимать одно и то же состояние. Также, в соответствии с квантовой механикой, в такой системе существуют *уровни энергии*, причем на каждый из них может быть размещено только два электрона (из-за принципа запрета). Понятно, что электроны займут все уровни до тех пор, пока все N не будут размещены. Если ввести систему координат с осями p_x , p_y , p_z , то электроны будут расположены внутри сферы некоторого конечного радиуса p_F (здесь p_x , p_y , p_z – проекции импульса на соответствующие оси). В дальнейшем нам понадобится только один

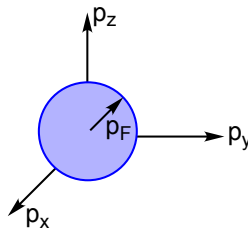


Рис. 4: Расположение электронов в системе координат импульсов

факт, который следует из квантовой природы электронов:

$$\Gamma_{3D} = \frac{(2\pi\hbar)^3}{V},$$

где Γ_{3D} – объем, приходящийся на один электрон в описанной выше системе координат.

1. Найдите значение p_F , т.е. радиус сферы, внутри которой расположены все электроны (учтите, что на одном уровне энергии может быть только 2 электрона), выразите эту величину через объемную концентрацию электронов n .
2. Оцените энергию E_F электронов, которые находятся на поверхности сферы для $n = 10^{20} \text{ м}^{-3}$.

4. Электронный кристалл

Физики, которые занимаются квантовой механикой, предпочитают вместо импульса использовать величину, которая называется *волновым вектором*. Она определяется как

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$$

Это определение *пригодится* для дальнейшего обсуждения. Теперь мы готовы к обсуждению интереснейшего явления – формирования кристалла, который состоит *только* из электронов. Надо лишь вспомнить, что между электронами действует сила кулоновского отталкивания. Если обозначить

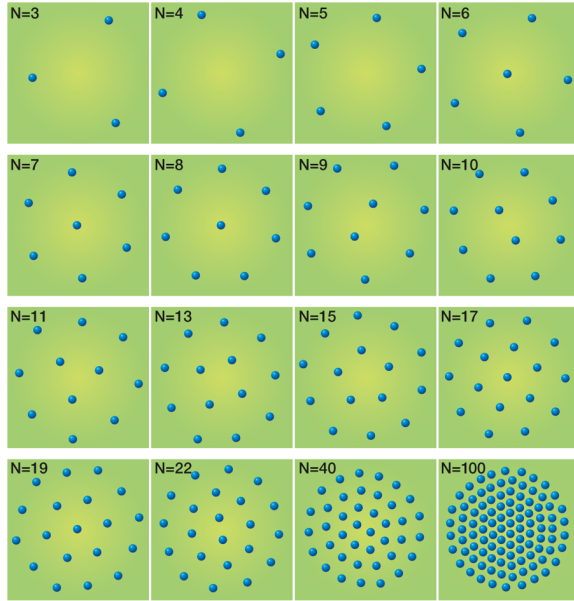
$$\beta \equiv \frac{E_{\text{pot}}}{E_{\text{kin}}},$$

то видно, что очень больших β кинетическая энергия электронов мала – они практически стоят на месте, т.е. образовался кристалл!

3. Найдите характерное расстояние d между электронами в таком кристалле (ответ должен быть выражен через константы и концентрацию, обратите внимание, что d – это *необязательно* период решетки кристалла, например, может быть $a = 2d$)
4. Выразите β через концентрацию электронов n и оцените концентрацию электронов n_0 , при которой $\beta = 10$

По понятным причинам такой электронный кристалл создать очень и очень трудно. Однако, удалось получить *двумерный* электронный кристалл. В двумерном случае электроны будут находиться не внутри сферы, а внутри круга, поэтому это существенно изменит поведение системы (см. рис. 5,6,7).

5. Получите выражение для k_F и β в двумерном случае, найдите концентрацию электронов n_s для которой $\beta = 10$
6. Найдите плотность двумерного электронного кристалла, если $a \sim 10a_B$
7. Получите выражение для β в случае D -мерного электронного кристалла



Ground state configurations for N=3 to 100

Рис. 5: Двумерный электронный кристалл [APS, 2009]

Задача 5. Масс-спектрометрия

В начале XX века Дж. Дж. Томсон провел исследования так называемых «анодных лучей». Известно было, что эти лучи имеют корпускулярную природу, а частицы их формирующие имеют атомарные размеры. Томсоном был поставлен следующий эксперимент: он поместил лучи одновременно в электрическое и магнитное поле таким образом, что они давали отклонение по перпендикулярным координатам. В результате им были обнаружены два стабильных изотопа неона: ^{20}Ne и ^{22}Ne .

1. Предложите конструкцию прибора, который бы реализовывал схему Томсона
2. Подберите параметры своей установки, которые позволили бы

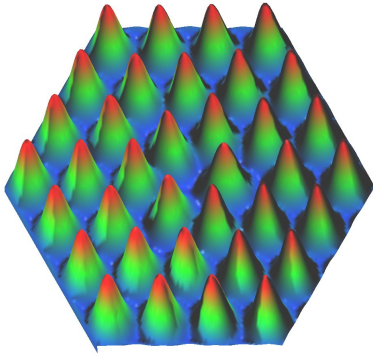


Рис. 6: Распределение зарядовой плотности в двумерном электронном кристалле [Cambridge, QMC projects]

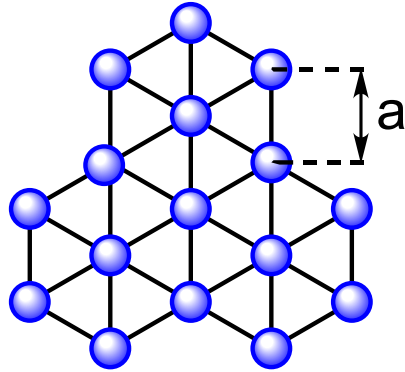


Рис. 7: Распределение зарядовой плотности в двумерном электронном кристалле, a – период решетки

различить изотопы неона в природной смеси (считать, что расстояния измеряются с точностью до 1 мм)

3. Нарисуйте ожидаемый масс-спектр природного неона с учётом интенсивности (считать, что детектор может зарегистрировать ионы, которых больше 0.5% в исходной смеси)

Практическая реализация метода Томсона сопряжена с техническими сложностями: нужно создавать мощные магнитное и электрическое поля, устанавливать большое количество детекторов и так далее. Максимально предпочтительно для практической реализации создавать одно только электрическое поле и устанавливать один детектор.

4. Предложите конструкцию линейного масс-спектрометра, измеряющего массу по времени пролета в вакууме
5. Оцените параметры времяпролетного детектора (ускоряющее напряжение, длину области дрейфа, начальный разброс скоростей частиц, точность счета во времени), которые необходимы

для того, чтобы различить два пика с m/z равным 2515 и 2518.

6. Предложите конструкцию масс-спектрометра, измеряющего массу по движению частицы в перпендикулярном магнитном и электрическом поле (подсказка: похожий метод используется в селекторах скорости в ускорительных экспериментах)

Отдельный интерес представляют методы ионизации молекул. В настоящее время основными можно считать метод MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization) и метод электроспрея (ESI). Коити Танака и его коллеги получили в 2002 году Нобелевскую премию по химии за разработку метода MALDI. Его преимущество состоит в том, что при его использовании получают в основном однозарядные ионы, чего не происходит при использовании метода ESI.

7. Предскажите вид масс-спектра глицина, полученного при ионизации с помощью электроспрея, считая что ион $A^{(n+1)+}$ образуется из иона A^{n+} с вероятностью 50% (параметры детектора считать неизменными)

Теперь можно перейти к анализу больших белковых молекул, для которых важную роль играет распределение изотопов. Так, к примеру, известно что в природе находится около 1% атомов углерода ^{13}C , что приводит к появлению так называемых пиков-сателлитов.

8. Предскажите вид масс-спектра гемоглобина, нейтрогранина и титина(***) в предположении, что используется метод MALDI. Учтите распределение изотопов азота и углерода. Считать, что разрешения спектрометра достаточно, чтобы различить все пики.
9. Объясните, почему для тяжелых белковых молекул первый пик не является самым интенсивным.

Задача 6. Необычная кинетика

В химии очень важно исследовать динамику химических реакций. Существует большой раздел химии под названием "химическая кинетика", который занимается описанием скоростей реакций и их механизмов. Мы предлагаем вам познакомиться с химической кинетикой на примере интересной реакции. Предварительно обсудим некоторые термины химической кинетики.

Рассмотрим реакцию



где A, B, C, D – некоторые вещества. *Скоростью* такой реакции можно считать величину

$$W = \frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t},$$

где квадратные скобки обозначают концентрацию соответствующего вещества (моль/л).

1. Выразите скорость реакции через концентрации веществ B, C и D. Обратите внимание на знак скорости реакции
2. Определите размерность скорости реакции

С другой стороны, по закону действующих масс, скорость химической реакции связана со стехиометрическими коэффициентами как

$$W = k[A]^a[B]^b,$$

где k – константа скорости реакции

3. Какова размерность константы k в случае $a = b = 1$? В случае $a = 1, b = 0$?

Однако оказывается, что закон действующих масс иногда дает неверные результаты. Это связано с тем, что реакция в общем случае происходит не в одну стадию, а состоит из некоторых *элементарных* реакций. Поэтому a и b не обязательно совпадают со стехиометрическими коэффициентами и могут быть, вообще говоря, нецелыми.

- Используя данные таблицы 1, установите частные порядки реакции (найдите a и b) при $T = 300$ К

Кроме того, очевидно, что скорость реакции зависит от температуры. Аррениус показал, что константа скорости реакции совсем не является константой: она зависит от температуры по закону

$$k = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right),$$

где A – константа (предэкспоненциальный множитель или просто предэкспонента), а Q – энергия активации реакции (минимальная энергия, которой должны обладать реагенты, чтобы реакция пошла).

- Пользуясь также данными таблицы 2, найдите A и Q этой реакции
- Оцените погрешности ваших расчетов
- Попробуйте объяснить будет ли протекать реакция при $T \rightarrow 0$ К. Аргументируйте свой ответ
- Подумайте случайным ли образом заполнены клетки измерений в таблицах. Какими способами на практике измеряют скорость химической реакции?

Задача 7. Спонтанное нарушение симметрии

Одно из важнейших явлений в физике – это спонтанное нарушение симметрии. Легче всего понять это явление на простом примере. Рассмотрим шарик в ямке некоторой высоты, при этом энергия шарика E_0 (см. рис. 8). Пусть изменяется форма ямки так, что сама ямка остается симметричной, однако её края ”выгибаются”. Тогда шарик скатится в одну из двух образовавшихся ямок. Выходит, из состояния, где была симметрия, мы оказались в состоянии где это симметрии нет. Спонтанным процесс называется потому, что изменение формы ямки происходит из-за весьма малых возмущений.

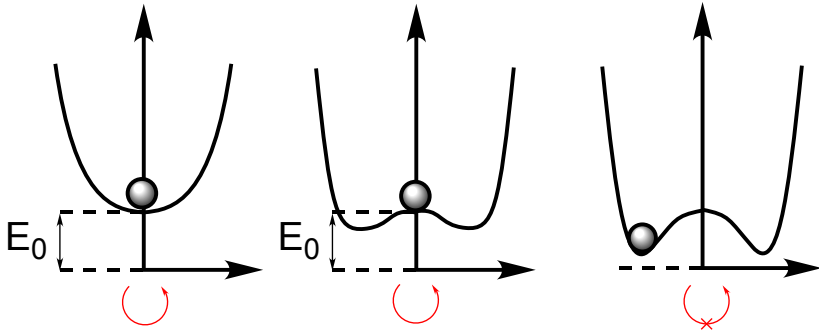


Рис. 8: Спонтанное нарушение симметрии на простом примере. Красная стрелка означает наличие симметрии при вращении. Обратите внимание, что на последнем рисунке стрелка перечеркнута – симметрии нет

Спонтанное нарушение симметрии объясняет появление массы у частиц (механизм Хиггса), описывает причину переходов в магнитное состояние и многие другие физические явления. Мы попробуем описать образование намагниченности в веществе, опираясь на спонтанное нарушение симметрии, однако сначала проверим когда имеет место нарушение симметрии

1. Нарушается ли симметрия при кристаллизации воды? Какая фаза (твердая или жидкая) обладает большей симметрией? Попробуйте описать симметрию жидкого и твердого состоя-

7. Спонтанное нарушение симметрии

ния

2. Нарушается ли симметрия при переходе из воды в пар?

Для простоты рассмотрим решетку больших размеров в каждом узле которой помещен атом. Каждый атом обладает спином, который может быть направлен либо вниз, либо вверх (см. рис. 9).

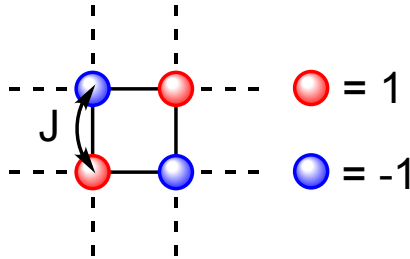


Рис. 9: Решетка со спинам, J – энергия взаимодействия между ними, 1 = спин вверх, -1 = спин вниз

3. Сколько ближайших соседей может быть у одного спина в двумерной решетке? А в трехмерной? (считать размеры решеток очень большими)

Квантовая механика показывает, что два спина в узлах решетки будут взаимодействовать и энергия этого взаимодействия есть

$$E = -Js_i s_j,$$

где s_i и s_j – это просто значения спина (либо ”вверх”, т.е. $+1$, либо ”вниз”, т.е. -1), а J – константа размерности энергии.

4. Какой энергией обладает система из двух спинов в зависимости от знака J (либо $J > 0$, либо $J < 0$)? Помните, что возможно два случая расположения спинов

Теперь посмотрим что будет если поместить решетку со спинами во внешнее магнитное поле H . Нам надо найти,какой будет энергия решетки при наличии поля. Квантовая механика также показывает, что спин порождает магнитный момент, поэтому мы ищем выражение для взаимодействия магнитного момента с магнитным полем.

5. Рассмотрите электрический диполь \mathbf{d} в электрическом поле \mathbf{E} . Используя понятие электрического потенциала, найдите выражение для энергии взаимодействия диполя с полем. Для этого используйте равенство

$$f(0) - f(l) \approx \frac{\Delta f}{\Delta l} l$$

(помните, что энергия – это скалярная величина, а диполь и поле – векторные)

6. Запишите выражение для энергии взаимодействия спина в узле решетки с магнитным полем H , направленным перпендикулярно решетке

Соберём воедино нашу модель решетки со спинами в её узлах (а именно выражение для энергии этой решетки) и идею *спонтанного* нарушения симметрии, легко увидеть, как возникает магнетизм в веществе.

7. Опишите, используя понятие спонтанного нарушения симметрии, возникновение намагниченности в веществе
8. Опишите симметрии, которыми обладает немагнитный кристалл и сравните их с симметриями, которыми обладает магнитный кристалл

Все, что мы описали выше, на самом деле гораздо сложнее, т.к. мы не включали в рассмотрение температуру. Пусть теперь у нас есть цепочка спинов из N . Рассмотрим случай возникновения "стенки" (см. рис. 10).

9. Объясните почему в одномерной цепочке невозможно возникновение упорядочения спинов при любой конечной температуре. *Подсказка: полная энергия "стенки" с учетом температуры имеет вид $U = J - k_B T \ln G$, где G – количество вариантов расположения "стенки", а k_B – постоянная Больцмана*
10. Как насчет двумерной решетки? Возможно ли возникновение намагниченности при конечной температуре? Аргументируйте свой ответ, проиллюстрируйте рисунком.

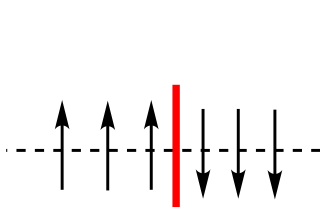


Рис. 10: Стенки в цепочке

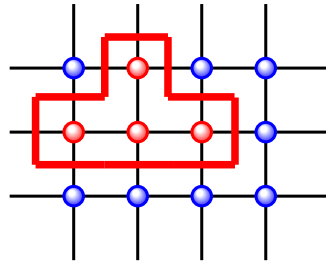


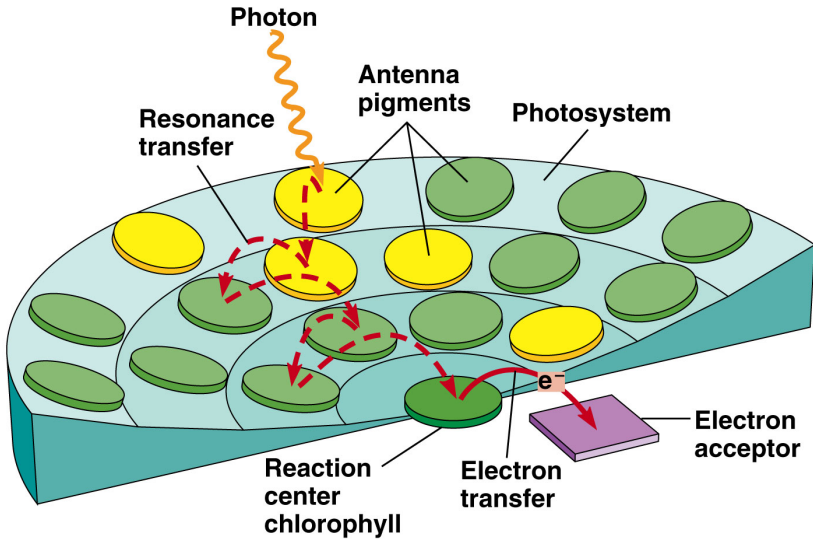
Рис. 11: Стенки в двумерной решетке

11. А для трехмерной? Аргументируйте ответ. *Подсказка: рассмотрите возникновение "стенок" в двумерной решетке (см. рис. 11), сравните с одномерной цепочкой и получите ответ для трехмерного случая*
12. Если вы справились с предыдущим вопросом, то вам не составит труда получить ответ для случая D -мерной решетки и обосновать его.

Задача 8. Физика фотосинтеза

Фотосинтез – это процесс преобразования энергии света в химическую энергию связей. Им пользуются растения, преобразовывая энергию Солнца. Фотосинтез невероятно сложен и красив, он является ярчайшим примером связи между химией и физикой в биологической системе.

Фотосинтетическая система состоит из двух важнейших компонент: ЛНС – светопоглощающего комплекса и РС – реакционного центра. Роль ЛНС заключается в максимально быстром транспорте энергии света до РС, где протекают реакции фотосинтеза. В ЛНС находятся особые молекулы – *пигменты*, которые интенсивно поглощают свет. РС устроен весьма сложно, но в рамках задачи нам и не важно его строение. Очевидно, что не весь спектр солнечного излучения (не все виды волн) пригоден для фотосинтеза. Существует так называемая "фотосинтетическая область" – это область



© 2012 Pearson Education, Inc.

Рис. 12: Схема фотосинтетической системы

волн длиной 400-700 нм. Интенсивность солнечного света в этой области составляет $E_0 = 1800 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (т.е. именно столько фотонов падает на квадратный метр за одну секунду).

Тот факт, что растения вынуждены "ловить" разные длины волн, существенно влияет на строение фотосистемы: ЛНС состоит из огромного количества антенн, которые собирают энергию.

1. Покажите расчетом, что возникновение антенных комплексов в фотосистеме неизбежно, если эта система "хорошо работает". *Подсказка: чем больше фотонов "поймала" система, тем лучше; считайте, что характерный размер молекулы, поглощающей фотон $a_0 \approx 10 \text{ \AA}$*

Итак, растения обзавелись ЛНС с большим количеством антенн, но, сделав это, обзавелись еще одной проблемой: нужно всю собранную энергию быстро доставить до РС. Благодаря работам Томаса Форстера удалось понять, как этот перенос энергии примерно происходит. Физика процесса очень напоминает "перекликивание" двух

8. Физика фотосинтеза

камертонов: если ударить по одному камертону, то со временем начнет звучать и второй.

Для обсуждения переноса энергии нам понадобится несколько вещей:

2. Найдите энергию взаимодействия $U(R)$ двух электрических диполей \mathbf{d}_1 и \mathbf{d}_2 на расстоянии R друг от друга
3. Найдите значение энергии в случае диполей, расположенных "голова к хвосту" и в случае параллельного расположения

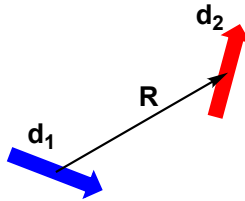


Рис. 13: Взаимодействие двух диполей зависит от трех углов: α – это угол, который составляет диполь \mathbf{d}_1 с \mathbf{R} , β – угол между \mathbf{d}_2 и \mathbf{R} и γ – угол между \mathbf{d}_1 и \mathbf{d}_2

Теперь мы готовы описать процесс переноса энергии в фотосистеме. Когда фотон поглощается пигментом, то он передает молекуле свою энергию – она переходит в возбужденное состояние. Затем, молекула может вернуться в исходное состояние, при этом выделившуюся энергию передать соседней молекуле пигмента. Такие переходы приводят к возникновению дипольного момента молекулы, который меняется во времени, т.е. между двумя молекулами имеется диполь-дипольное взаимодействие.

4. Какой множитель κ определяет взаимодействие диполей в зависимости от их ориентации?
5. Найдите κ в случае расположения диполей "голова к хвосту" и в случае параллельного расположения диполей если $\alpha = \beta = \pi/3$

Форстер показал, что скорость переноса энергии r связана с энергией диполь-дипольного взаимодействия простой формулой:

$$r \sim \frac{U(R)^2}{\hbar}, \quad (2)$$

где \hbar – постоянная Дирака. Также он показал, что скорость напрямую связана с временем τ_0 – временем ”жизни” пигмента в возбужденном состоянии:

$$r \sim \frac{1}{\tau_0} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6, \quad (3)$$

где R_0 – радиус Форстера.

6. Найдите радиус Форстера для двух диполей $d = ea_0$, где e – заряд электрона, с временем жизни $\tau_0 = 1$ нс
7. Найдите скорость переноса энергии для такой системы, если расстояние между диполями $R = 4$ нм, а затем для расстояния $R = 8$ нм

К сожалению, теория Форстера плохо описывает перенос энергии, если две молекулы расположены очень близко к друг другу (около 10 \AA). В этом случае важную роль играют чисто квантово-механические эффекты. Были проведены эксперименты при низких температурах ($T = 80 \text{ K}$), которые показали, что важную роль в переносе энергии играет квантовая когерентность.

Проиллюстрируем это явление на примере одной молекулы пигмента. После взаимодействия с фотоном она приходит в возбужденное состояние с энергией E_e , начальная энергия – E_g . С точки зрения квантовой механики, молекула *одновременно* пребывает в обоих состояниях: в возбужденном и невозбужденном. Именно такая ”двойственность” называется квантовой когерентностью.

8. Найдите разницу $\Delta E = E_e - E_g$, если молекула поглощает свет с длиной волны $\lambda = 500$ нм
9. Оцените время существования квантовой когерентности



Факультет молекулярной
и химической физики

Московский физико-технический институт
Институтский переулок, 9, Долгопрудный, Россия
Деканат: АК, 508 каб, тел: (495) 408-56-27
<https://mipt.ru/dmcp/> ✉ dmcp@mipt.ru