

Электронные механизмы активации молекулярного кислорода

Б.Ф.Минаев

Черкасский национальный университет им. Богдана Хмельницкого
18031 Черкассы, бул. Шевченко, 81, Украина, факс + 38(0472)35–4463

Рассмотрены теоретические представления о механизмах преодоления спиновых запретов в фотопроцессах и при ферментативной активации молекулы O_2 . Приведены электронные структуры различных квантовых состояний этой молекулы и комплексов столкновения кислорода с другими соединениями. Предложены схемы биохимической активации O_2 за счет Т–S-переходов в ферментативных комплексах. Отмечено, что механизмы усиления специфических обменных взаимодействий в ферментативных комплексах имеют ряд общих черт с механизмами физической фотоактивации кислорода.

Библиография — 164 ссылки.

Оглавление

I. Введение	1059
II. Механизмы триплет-синглетных переходов в молекуле кислорода	1060
III. Влияние столкновений молекулы кислорода на интенсивность запрещенных переходов	1064
IV. Тушение молекулы $O_2(a^1\Delta_g)$	1073
V. Биохимическая активация молекулярного кислорода	1076
VI. Заключение	1080

I. Введение

Двухатомная молекула кислорода обладает специфическими физико-химическими свойствами в силу незавершенности своего внешнего электронного π_g -слоя.^{1–9} Кислород парамагнитен,⁴ способен тушить и сенсibilизировать люминесценцию органических соединений,^{1,2} выступает катализатором ряда химических превращений⁶ и окислителем в многочисленных процессах, в частности при дыхании, горении и гниении, которые протекают с разной скоростью и подчиняются разным механизмам.^{5–7} Известно, что молекулярный кислород является основой жизни на Земле:⁶ он спасает живые организмы от жесткой солнечной радиации, поглощая большую часть УФ-излучения в верхних слоях атмосферы, генерирует озоновый слой, поглощающий более мягкие УФ-лучи в стратосфере и, наконец, дает энергию дыхания всей аэробной жизни. Однако со времен Лавуазье, открывшего способность молекулы кислорода поддерживать дыхание и горение, до сих пор нет четкого понимания механизмов ферментативной активации O_2 , их связи с электронным строением молекулы, со спином, тонкой структурой спиновых мультиплетных состояний кислорода и другими физическими (оптическими и магнитными) свойствами этой молекулы.^{3–21}

В данном обзоре рассмотрены многие аспекты фотофизической и биохимической активации O_2 , связанные с преодолением запрета по спину; вопросы фотохимии синглетного кислорода подробно не обсуждаются, так как им посвящен ряд недавно опубликованных обзоров^{17–21}.

Почти все реакции молекулы кислорода с химически устойчивыми диамагнитными веществами экзотермичны и требуют специфической активации.^{5–8} Для горения необходима начальная высокотемпературная активация O_2 в виде зажигания (создания первичных радикалов),⁸ для дыхания — биохимическая активация ферментами;⁵ при автоокислении активация малоэффективна и осуществляется медленно.⁶ Экзотермичность реакций окисления органических веществ обычно объясняют высокой электроотрицательностью атома кислорода и дополнительной стабилизацией связей С–О и О–Н за счет их более высокой полярности⁶ по сравнению со связями С–С и С–Н. Полагают,^{5,6} что из-за высокой прочности связи атомов в молекуле O_2 энергия активации реакций с участием кислорода оказывается слишком большой для того, чтобы они протекали достаточно быстро в обычных условиях. Однако причина химической инертности молекулы кислорода обусловлена не только энергией связи, но и спином.^{3–5,12}

Очевидно, что аэробная жизнь возникла и существует благодаря особым кинетическим запретам для реакций парамагнитного кислорода с диамагнитными органическими веществами.^{3,12} Главным источником торможения реакций O_2 является запрет по спину: исходные реагенты имеют два неспаренных спина (за счет O_2 и спаренных электронов в субстрате), а в диамагнитных продуктах окисления все спины всегда спарены. Преодоление этого запрета путем введения (генерирования) радикалов для взаимодействия с кислородом (горение) неприемлемо для живой материи. Ферменты живой клетки находят другой путь для того, чтобы «обойти» спиновый запрет для реакций «внедрения» кислорода в диа-

Б.Ф.Минаев. Доктор химических наук, заведующий кафедрой органической химии ЧНУ. Телефон: + 38(0472)37–6576, e-mail: bfmin@rambler.ru

Область научных интересов: теория фосфоресценции, спектральные методы исследования молекул, спиновые эффекты в спектроскопии, спиновый катализ, квантовая химия.

Дата поступления 16 апреля 2007 г.

магнитные органические вещества. Поэтому, чтобы установить механизмы биоактивации кислорода ферментами, необходимо изучение спиновых эффектов.^{3, 12}

Около 30 лет назад автор данной статьи впервые объяснил механизм формирования интенсивности магнитных дипольных переходов,^{22–24} определяющих известные атмосферные полосы свечения кислорода.¹¹ Расчеты строения комплексов столкновений O_2 с диамагнитными веществами^{25–28} и их химических реакций с учетом спин-орбитального взаимодействия^{29–33} легли в основу теории, которая позволила понять пути преодоления спиновых запретов при слабых межмолекулярных взаимодействиях и в ходе химических превращений.^{12, 29, 34–38} В последние годы эта теория находит многочисленные подтверждения.^{1, 3, 35–37, 39–43}

В данном обзоре рассмотрены электронные механизмы преодоления спиновых запретов для реакций самой молекулы O_2 , а также комплексов кислорода с другими молекулами, в том числе молекулами растворителей и активными центрами ферментов. Процессы, приводящие к ускорению радиационных и безызлучательных триплет-синглетных (T–S) переходов в молекуле O_2 под влиянием столкновений в газовой фазе и в растворах, включая сенсбилизацию синглетного кислорода, объединены термином «фотофизическая активация». Также рассмотрены механизмы свечения и тушения с участием синглетного кислорода, хотя такие процессы относятся к дезактивации. Возможность снятия запрета по спину в фотофизических процессах рассматривается как первый шаг к пониманию биохимических ферментативных реакций кислорода.^{3, 24–37} Обзор включает анализ физических (главным образом спектральных) и химических свойств молекулы O_2 , а также свойств других активных форм кислорода с приложениями к фотохимии атмосферы, процессам горения, катализа и биологического окисления.

II. Механизмы триплет-синглетных переходов в молекуле кислорода

1. Энергетика чистых спиновых состояний молекулы кислорода

Рассмотрим электронное строение молекулы O_2 и ее возбужденных состояний, а также факторы, определяющие вероятность T–S-переходов в свободной молекуле кислорода.

Еще в 1848 г., взвешивая различные газы на магнитных весах, Фарадей установил, что молекулярный кислород, в отличие от других простых веществ, парамагнитен.⁶ Объяснить этот удивительный факт смогли много позже.⁴ Малликен объяснил парамагнетизм молекулярного кислорода, указав на основную конфигурацию, в которой верхняя молекулярная орбиталь (МО) является дважды вырожденной π_g -орбиталью, занятой двумя электронами:⁴ учет «молекулярного аналога» правила Гунда дает при этом параллельное расположение спинов электронов в состоянии с наименьшей энергией. Таким образом, кислород воздуха, которым мы дышим, состоит из молекул O_2 в основном триплетном состоянии, которому отвечает электронная конфигурация^{4, 22}

$$\Psi = (1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2. \quad (1)$$

Возможны четыре квантовых состояния молекулы с определенным спиновым (S) и орбитальным (L_z) угловыми моментами⁴ в зависимости от расположения двух внешних электронов на двух вырожденных $1\pi_g$ -МО. Используя комплексные волновые функции МО вида¹⁵

$$\pi_g^\pm = \psi(r, \theta)e^{\pm i\phi}, \quad (1a)$$

где θ — угол между осью z и радиус-вектором r , ϕ — угол вращения радиус-вектора r вокруг оси z молекулы, эти состояния можно представить в виде следующих качественных моделей:

$$\begin{array}{cccc} [\uparrow\uparrow] & [\uparrow\downarrow] & [\downarrow\downarrow] & [\uparrow\downarrow] \\ |^3\Sigma_g^- & |^1\Delta_g & |^1\Delta_g & |^1\Sigma_g^+ \end{array} \quad (2)$$

Здесь квантовые ячейки $[\uparrow\uparrow]$ означают вырожденные $\pi_g^\pm$ -орбитали. Комплексные детерминантные волновые функции для открытых оболочек состояний (2) соответственно имеют вид^{4, 10}

$$|^3\Sigma_g^- = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\pi^+\bar{\pi}^-| - |\pi^-\bar{\pi}^+|), \quad (2a)$$

$$|^1\Delta_g = |\pi^+\pi^+|,$$

$$|^1\Delta_g = |\pi^-\pi^-|,$$

$$|^1\Sigma_g^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\pi^+\bar{\pi}^-| + |\pi^-\bar{\pi}^+|).$$

Здесь $||$ — стандартное обозначение детерминантных волновых функций,¹⁰ $\pi^\pm$ означает МО с α -спином (спин вверх), $\bar{\pi}^\pm$ — молекулярную $\pi_g^\pm$ -орбиталь с β -спином (спин вниз). Функции (2a) являются собственными функциями оператора проекции орбитального углового момента (L_z) со значениями квантового числа $\Lambda = 0$ (для состояний $\Sigma_g^\pm$) и 2 (для состояний $^1\Delta_g$)^{4, 10–16} в единицах $\hbar = h/2\pi$ (h — постоянная Планка). С учетом обменного взаимодействия двух π_g -электронов триплетное состояние $^3\Sigma_g^-$ обладает наименьшей энергией (т.е. является основным); далее следует дважды вырожденное синглетное состояние $^1\Delta_g$; синглетное состояние $^1\Sigma_g^+$ имеет наибольшую энергию.^{4, 9}

Квантовое число полного спина (S) в формуле для собственных функций оператора S^2

$$S^2\Psi = S(S+1)\hbar^2\Psi \quad (3)$$

равно нулю для синглетов и единице для триплетов.¹⁵ Функции (2a) удовлетворяют формуле (3), их мультиплетность (левый верхний символ) равна $2S+1$. Для описания энергетики O_2 на качественном уровне²² достаточно использовать простые полуэмпирические методы квантовой химии типа частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ЧПДП).¹⁵ При учете конфигурационного взаимодействия (КВ) в базисе (2) получаем одинаковое расщепление между тремя состояниями $|^3\Sigma_g^-$, $|^1\Delta_g$, $|^1\Sigma_g^+$, равное атомному обменному интегралу:¹³ $(p_x p_y | p_x p_y) = 0.8$ эВ. Взяв энергию основного триплетного состояния за начало отсчета, получим значения энергий синглетных состояний $|^1\Delta_g$ и $|^1\Sigma_g^+$ — 0.8 и 1.6 эВ соответственно,²² что согласуется с экспериментальными данными (0.98 и 1.63 эВ).⁹ С учетом КВ с конфигурацией $\dots(1\pi_u)^2(1\pi_g)^4$ согласие улучшается, однако это принципиально не отражается на виде волновых функций.¹² Важно следующее обстоятельство. В расчетных методах квантовой химии для атомного базиса p_x , p_y и p_z обычно используют вещественные волновые функции.¹⁵ При этом синглетные состояния описываются следующими комбинациями волновых функций:^{10, 22}

$$|^1\Delta_g = ^1\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\pi_x\bar{\pi}_x| - |\pi_y\bar{\pi}_y|), \quad (4)$$

$$|^1\Delta_g = ^1\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\pi_x\bar{\pi}_y| + |\pi_y\bar{\pi}_x|), \quad (4a)$$

$$|{}^1\Sigma_g^+\rangle = {}^1\Phi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\pi_x\bar{\pi}_x| + |\pi_y\bar{\pi}_y|), \quad (5)$$

$$|{}^3\Sigma_g^-\rangle = {}^3\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\pi_x\bar{\pi}_y| - |\pi_y\bar{\pi}_x|),$$

где π_x — обозначение $1\pi_{gx}$ -МО с α -спином, $\bar{\pi}_x$ — та же МО с β -спином. Вещественные функции π_g -МО в методе ЧПДП имеют простой вид²²

$$\pi_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_x^A - p_x^B), \quad (6)$$

$$\pi_y = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_y^A - p_y^B),$$

где p_x^A — обозначение вещественной атомной $2p$ -орбитали на атоме А, вытянутой вдоль оси x ; символами А и В обозначены два атома кислорода. Электроны замкнутой оболочки в формулах (4), (5) опущены, так как они не влияют на матричные элементы одноэлектронных операторов (дипольный и угловой моменты, спин-орбитальное взаимодействие (СОВ)). Для основного триплетного состояния $|{}^3\Sigma_g^-\rangle$ вид детерминантных функций (2) и (5) не меняется, а синглетные состояния (2) в вещественном базисе (6) выглядят иначе. Эту особенность необходимо учитывать¹² в расчетах комплексов столкновений молекулы кислорода с другими молекулами и ее химических реакций.

Применение комплексных функций (1а) и (2) удобно лишь для изолированной молекулы O_2 . Раскрыв детерминанты в формулах (5), можно выделить орбитальную и спиновую

части; тогда синглетное и триплетное состояния Σ -типа будут иметь вид

$$|{}^1\Sigma_g^+\rangle = {}^1\Phi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\pi_x(1)\pi_x(2) + \pi_y(2)\pi_y(1)] \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)], \quad (5a)$$

$$|{}^3\Sigma_g^-\rangle = {}^3\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\pi_x(1)\pi_y(2) - \pi_x(2)\pi_y(1)] \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]. \quad (5b)$$

Знаки $\pm$ при символе Σ означают симметрию относительно отражения в любой плоскости, содержащей ось молекулы. Выберем в качестве таковой плоскость yz . Заметим, что π_x -МО меняет знак при отражении в этой плоскости, а π_y — не меняет. Вследствие этого оба слагаемых в орбитальной части волновой функции (5b) меняют знак, т.е. данная функция антисимметрична относительно отражения в плоскости, а волновая функция (5a) — симметрична. Те же выводы получим при использовании плоскости xz . В отношении комплексных функций (1а), (2а) данные выводы справедливы для любой плоскости, содержащей ось молекулы,¹⁵ поскольку отражение в плоскости приводит к замене ϕ на $-\phi$, а значит, к замене π^+ на π^- в формуле (1а).

Таким образом, для плоских комплексов столкновения O_2 вещественные волновые функции (5) отражают основные свойства симметрии нижних электронных состояний этой молекулы. Правила отбора для функций (1), (2) справедливы и в отношении функций (4)–(6). Для комплексов столкнове-

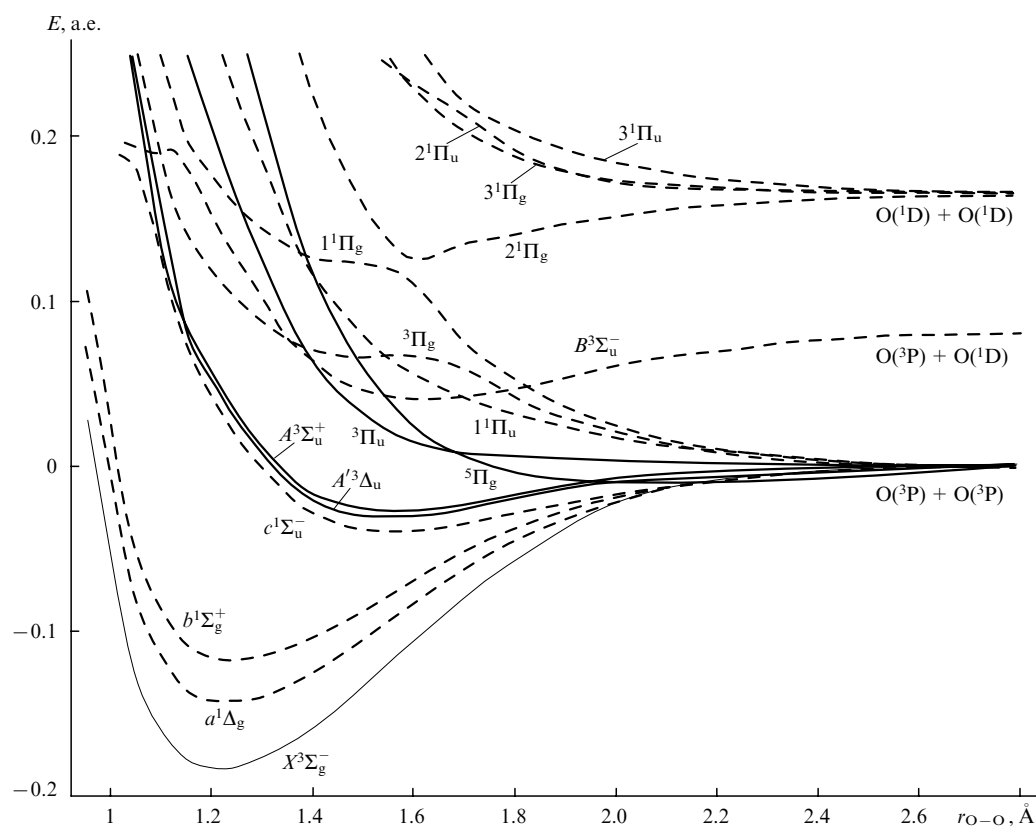


Рис. 1. Потенциальные кривые для ряда квантовых состояний молекулы O_2 , полученные в расчетах *ab initio*.^{30, 31}

Здесь и на рис. 2 использованы буквенные обозначения термов, принятые в молекулярной спектроскопии. Главные мультиплетные состояния: a, b, c — синглетные; A, B — триплетные.

ния исчезает такой элемент симметрии молекулы O_2 , как точка инверсии. При этом квантование проекции орбитального углового момента формально нарушается, и в многоатомных молекулах квантовое число оператора L_z уже не будет «хорошим квантовым числом». ¹³ Однако структура волновых функций (4), (5) и энергия соответствующих состояний в комплексах столкновения, как показали расчеты, ^{27–31} почти не изменяются. Поэтому для комплексов столкновения можно использовать те же обозначения термов (4), (5), что и для свободной молекулы O_2 .

Специфику поведения молекулы O_2 в живой природе определяет в основном наличие возбужденных синглетных состояний с низкой энергией, а также собственного магнитного момента (спина) в основном состоянии (парамагнетизм O_2). ^{12, 27} Потенциальные кривые для ряда состояний молекулы O_2 , полученные из расчетов методом многоконфигурационного самосогласованного поля (МК ССП) с последующим учетом конфигурационного взаимодействия, ^{30, 40} представлены на рис. 1. Возбужденные состояния с высокой энергией — $^3, ^1\Sigma_u^-, ^3\Delta_u, ^3\Sigma_u^+$ — ответственные за УФ-излучение кислорода (полосы Герцберга), представляют большой интерес для фотохимии атмосферы и спектроскопии газового разряда. ^{9, 39–42} При обсуждении фотохимии синглетного ($^1\Delta_g$) кислорода эти состояния обычно не учитывают, хотя с точки зрения теории спинового катализа ^{32–34} они также должны быть учтены. Триплетное состояние $B^3\Sigma_u^-$ дает разрешенный электродипольный переход $B^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ (см. ⁹), ответственный за полосу поглощения Шумана–Рунге. Благодаря этому интенсивному поглощению в верхних слоях атмосферы жесткое УФ-излучение Солнца (135–190 нм) не достигает поверхности Земли. Поскольку минимумы потенциальных кривых B - и X -состояний сильно смещены относительно друг друга (см. рис. 1), вертикальный переход $B^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ ведет к диссоциации молекулы O_2 ; возможна также преддиссоциация связанных колебательных состояний верхнего терма вследствие пересечения с потенциальными кривыми P_u -состояний. ⁹

Распадом молекулы кислорода на атомы и их последующей рекомбинации с образованием возбужденных молекул O_2 обусловлено появление разнообразного свечения в ночном небе, в том числе утренней зари. ⁹ Эти интересные явления здесь не рассматриваются; отметим только, что теория запрещенных переходов из возбужденных состояний $c^1\Sigma_u^-, A'^3\Delta_u$ и $A^3\Sigma_u^+$ дает много ценной информации о механизмах СОВ, ¹² важных для понимания ферментативной активации кислорода. Помимо полос Герцберга зафиксированы также красные атмосферные полосы кислорода (переход $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ (762 нм)) и инфракрасное излучение (переход $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ с длиной волны 1270 нм). ⁹ За счет большой длины оптического пути в атмосфере эти полосы хорошо видны и в поглощении (красная полоса — часть линий Фраунгофера), несмотря на запрещенный характер и малую вероятность этих переходов.

До недавнего времени синглетное состояние кислорода представляло интерес только для специалистов в области оптики атмосферы. ^{10, 11} В 1976 г. Красновский ¹⁴ впервые зафиксировал свечение синглетного ($a^1\Delta_g$) кислорода в растворах. В настоящее время кислород в синглетном состоянии находит применение в технике, ^{1, 17, 18} химии ^{17–21} и медицине. ^{1, 19, 43} Молекула $O_2(a^1\Delta_g)$ известна как окислитель в химических и биологических процессах, поскольку не имеет запрета по спину и более реакционноспособна, чем молекула кислорода воздуха $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ в триплетном состоянии. ^{1–7, 19–21} Учет четырех квантовых состояний (2) молекулы кислорода необходим не только для понимания фотохимии кислорода, но также для развития теории темновых химических реакций, ^{12, 29, 32} в частности для изучения ферментативных процессов окисления. ³⁷

2. Интенсивность синглет-триплетных переходов в оптических спектрах молекулы кислорода

Для понимания механизма снятия спиновых запретов в химических реакциях кислорода необходимо рассмотреть теорию интенсивности синглет-триплетных переходов изолированной молекулы O_2 , а также влияние растворителя на эти переходы. ^{22–96} Радиационные переходы между всеми состояниями (2) строго запрещены в электрическом дипольном приближении, ^{11, 43} поскольку все они имеют одинаковую четность (симметрия «gerade» относительно точки инверсии), тогда как правила отбора требуют изменения четности при переходах. Проекция орбитального углового момента на ось молекулы (Λ) для электродипольных переходов должна изменяться в пределах $\Delta\Lambda = \pm 1, 0$. Переход $^1\Delta - ^1\Sigma^+$ также запрещен по правилу изменения проекции орбитального углового момента ($\Delta\Lambda = 2$). В свободной молекуле O_2 он наблюдается как слабый квадрупольный переход, так как в квадрупольном приближении запрет для $\Delta\Lambda = 2$ снят. ^{12, 26} Синглет-триплетные переходы между термами (2) дополнительно запрещены правилом отбора по спину, $\Delta S = 1$. Переход между состояниями (5) также запрещен по правилу $\Sigma^- - \Sigma^+$, т.е. имеет место тройной запрет.

Все указанные запреты являются жесткими. ⁴⁹ Более длинноволновый синглет-триплетный переход $^1\Delta_g - ^3\Sigma_g^-$ дополнительно запрещен правилом отбора для орбитального углового момента ($\Delta\Lambda = 2$) и также имеет тройной запрет в электрическом дипольном приближении (по спину, по четности («gerade»–«gerade») и по орбитальному угловому моменту: $\Delta\Lambda = 2$). Схема различных квантовых состояний (4), (5) и переходов между ними для комплекса столкновения молекул O_2 и красителя представлена на рис. 2. Оба синглет-триплетных перехода, $a-X$ и $b-X$, должны быть крайне слабыми в силу тройного запрета на излучение в дипольном приближении.

Потенциальные кривые (см. рис. 1) для всех трех состояний (X , a и b) мало смещены друг относительно друга по равновесному межъядерному расстоянию (r), которое принимает соответственно значения 1.207, 1.216 и 1.227 Å (см. ⁹). Поэтому в оптических спектрах наиболее интенсивны только полосы 0–0, соответствующие электронно-колебательным переходам между этими состояниями. ^{9, 42, 46} Константа скорости (k) спонтанного излучения $a \rightarrow X$ оказалась рекордно низкой ($k_{a \rightarrow X} = 2.6 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$) при интерполяции к нулевому давлению кислорода, когда исключены столкновения и молекула O_2 не испытывает межмолекулярных возмущений. ¹⁷ Переход $b \rightarrow X$ гораздо более интенсивен ($k_{b \rightarrow X} = 8.9 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$). Радиационные времена жизни ¹⁷

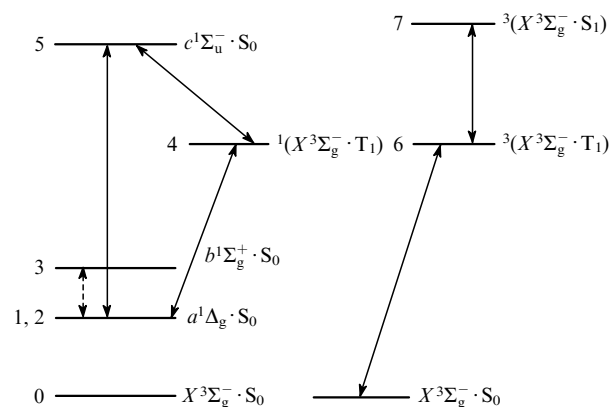


Рис. 2. Схема квантовых состояний в комплексе столкновения O_2 с красителем.

состояний a и b равны 4600 и 12 с соответственно. Расчет интенсивности переходов $a \rightarrow X$ и $b \rightarrow X$ впервые осуществлен в работе²². Несмотря на полуэмпирический характер волновых функций, используемых в методе ЧПДП, результаты расчета²² правильно отражают механизмы преодоления спиновых запретов, что подтверждено данными более поздних расчетов *ab initio*.^{42, 50, 57} Для понимания спиновых механизмов фото- и биоактивации кислорода рассмотрим основные положения полуэмпирической теории.²²

Анализ симметрии волновых функций показал, что синглетное и триплетное состояния (5) способны «смешиваться» за счет оператора СОВ.⁴⁹ Для упрощения запишем этот оператор в эффективной одноэлектронной форме^{12, 23}

$$H_{so} = \sum_A \zeta_A \sum_i \vec{l}_{i,A} \vec{s}_i = \sum_i \vec{B}_i \vec{s}_i = \sum_i (B_{i,x} s_{i,x} + B_{i,y} s_{i,y} + B_{i,z} s_{i,z}), \quad (7)$$

где ζ_A — константа СОВ для атома A ($\zeta_O = 153 \text{ см}^{-1}$), $\vec{l}_{i,A}$ и $\vec{s}_i$ — соответственно операторы орбитального и спинного угловых моментов i -го электрона.¹² Одноэлектронный оператор СОВ (7) с учетом констант ζ_A , определенных из атомных спектров, дает весьма надежные результаты для объяснения многочисленных эффектов СОВ в молекулах.^{12, 13, 49} Спин-орбитальное взаимодействие между синглетным и триплетным ($b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_{g,0}^-$) состояниями (см. формулы (5)) равно²²

$$\langle {}^3\Sigma_g^- | H_{so} | {}^1\Sigma_g^+ \rangle = \langle {}^3\Phi_0 | H_{so}^Z | {}^1\Phi_3 \rangle = \langle \pi_x | B_z | \pi_y \rangle = -i\zeta_O = -153i \text{ см}^{-1}. \quad (8)$$

В формуле (5) приведено триплетное состояние с проекцией полного спина на ось молекулы (ось z), равной нулю.²² В дальнейшем этот спиновый подуровень с квантовым числом $M_S = 0$ будет обозначен символами $|{}^3\Sigma_{g,0}^- \rangle$ (для системы координат, связанной с молекулой O_2) и t_z (для системы координат в комплексах столкновения O_2 с молекулами органических реагентов, где ось z совпадает со связью $O-O$). Два других спиновых подуровня триплетного состояния с квантовыми числами $M_S = \pm 1$ в молекуле кислорода являются вырожденными и будут обозначены символом $|{}^3\Sigma_{g,1}^- \rangle$. Они отделены от уровня $M_S = 0$ энергией расщепления в нулевом поле (РНП),^{9, 22} которая для молекулы кислорода довольно велика (3.97 см^{-1}). Для сравнения, в триплетно-возбужденных состояниях ароматических молекул¹³ она обычно не превышает 0.1 см^{-1} . Расщепление в нулевом поле обусловлено диполь-дипольным магнитным взаимодействием двух неспаренных спинов.⁴⁹ Для молекулы O_2 большой вклад в РНП дает также СОВ во втором порядке теории возмущений.⁴⁸ Недавно проведен корректный расчет *ab initio* энергии РНП для молекулы кислорода.⁴⁶ Многие предыдущие расчеты, рассмотренные в работах^{47–49}, содержали значительные погрешности, а полуэмпирические оценки^{22, 59} оказались более надежными.^{13, 46} Результаты расчета *ab initio*, приведенные в работе⁴⁷, казалось бы, хорошо согласуются с наблюдаемым РНП, однако это согласие случайное: вклад СОВ в РНП переоценен в два раза за счет ошибочного множителя. Правильный расчет магнитных возмущений в РНП важен для понимания механизма снятия запрета по спину для синглет-триплетных переходов кислорода.

Матричный элемент оператора СОВ между триплетным и синглетным состояниями типа $\Sigma^- - \Sigma^+$ отличен от нуля только для состояний (5) с квантовым числом $M_S = 0$.

В первом порядке теории возмущений волновые функции этих состояний смешиваются за счет СОВ²²

$$\Psi_b = |b^1\Sigma_g^+ \rangle + c |X^3\Sigma_{g,0}^- \rangle, \quad (9)$$

$$\Psi_{X,0} = |X^3\Sigma_{g,0}^- \rangle - c^* |b^1\Sigma_g^+ \rangle, \quad (10)$$

где коэффициент примеси

$$c = \frac{\langle X^3\Sigma_{g,0}^- | H_{so} | b^1\Sigma_g^+ \rangle}{E(b^1\Sigma_g^+) - E(X^3\Sigma_{g,0}^-)} \quad (11)$$

невелик (E — энергия соответствующего состояния). С учетом полуэмпирической оценки СОВ по уравнению (8) и разности энергий⁹ в знаменателе уравнения (11) ($13\,195 \text{ см}^{-1}$) получаем²² $c = -0.0116i$. Из-за малости коэффициента c применимость теории возмущений полностью оправдана и волновые функции (9), (10) имеют довольно высокую точность и правильную нормировку. Расчеты^{42, 50} *ab initio* дают матричный элемент СОВ (числитель в уравнении (11)), равный $-178i \text{ см}^{-1}$, при этом значение коэффициента c по модулю несколько возрастает: $|c| = 0.0135$. Этот коэффициент играет главную роль в теории синглет-триплетных переходов молекулы кислорода применительно как к газовой фазе при низком и высоком давлениях, так и к растворам O_2 в органических соединениях и в биополимерах.^{22–31}

Рассмотрим магнитный дипольный переход из состояния (9) в состояние $|{}^3\Sigma_{g,1}^- \rangle$ с квантовым числом $M_S = \pm 1$. В отличие от спинного подуровня $|{}^3\Sigma_{g,0}^- \rangle$ состояние $|{}^3\Sigma_{g,1}^- \rangle$ является практически «чистым», т.е. не содержит значительных примесей от синглетных состояний. (На самом деле оно имеет небольшую примесь состояния ${}^1\Pi_g$, однако в данном упрощенном рассмотрении²² перехода $b-X$ это не играет роли.) Оператор магнитного дипольного момента

$$M = \mu_B(L + 2S),$$

где μ_B — магнетон Бора, содержит орбитальный (L) и спинный (S) вклады. Орбитальный вклад в момент перехода $b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_{g,1}^-$, рассчитанный в работах^{22, 42, 50}, пренебрежимо мал. Главный вклад в интенсивность перехода $b-X$ дает спиновая составляющая²² с направлением вектора поляризации магнитного момента, перпендикулярным к оси молекулы. С учетом формулы (9) имеем²²

$$M_{b-X,1} = \mu_B \langle \Psi_b | 2S | \Psi_{X,1} \rangle = \mu_B \sqrt{2} c \langle X^3\Sigma_{g,0}^- | S_x \pm iS_y | X^3\Sigma_{g,1}^- \rangle = -2\mu_B c. \quad (12)$$

Таким образом, переход $b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_{g,1}^-$ в видимой области (красная атмосферная полоса кислорода с длиной волны 760 нм) фактически «черпает» интенсивность из микроволнового перехода между спиновыми подуровнями ${}^3\Sigma_{g,0}^- - {}^3\Sigma_{g,1}^-$ (магнитно-дипольный переход ЭПР за счет оператора спина). Значение рассчитанного момента перехода $M_{b-X,1} = -0.027 \mu_B$ почти точно совпадает с величиной, полученной из измерения интенсивности.⁹ Это уникальный пример в спектроскопии молекул, когда интенсивность оптического электронного перехода определяется интенсивностью спинового тока ЭПР. Этим можно объяснить более высокую вероятность перехода $b-X$ по сравнению с переходом $a-X$. Для последнего имеется только слабый орбитальный вклад в магнитный дипольный момент перехода, обусловленный смешиванием состояний a , X и ${}^3, {}^1\Pi_g$ за счет СОВ.²² Из-за большого различия энергий этих состояний

$$E(^1\Pi_g) - E_X = 78\,000\text{ см}^{-1},$$

$$E(^3\Pi_g) - E_a = 48\,000\text{ см}^{-1},$$

смешивание синглетов и триплетов пренебрежимо мало и запрет по спину для перехода $a-X$ остается жестким.

Необходимо также рассмотреть вероятность перехода $b-a$, играющего важную роль при анализе влияния растворителя на спектры кислорода. В свободной молекуле O_2 переход $b-a$ определяет слабую полосу Ноксона и является квадрупольным^{26,89} с максимально возможным квадрупольным моментом.²⁶ Однако при интерполяции к нулевому давлению константа скорости для спонтанного излучения $b \rightarrow a$ все же очень мала ($k_{b \rightarrow a} = 1.7 \cdot 10^{-3}\text{ с}^{-1}$).⁹ Теоретические исследования²⁵⁻²⁸ показали, что данный переход должен резко усиливаться при столкновении O_2 с любой диамагнитной молекулой. Позже этот вывод был подтвержден экспериментально для газовой,³⁹ твердой^{51,52} и жидкой фаз.^{1,17,43,56}

С учетом СОВ по теории возмущений появилась возможность объяснить интенсивность многих полос молекулы кислорода в УФ-области спектра.^{30,31,59,65,67,91-96} Кроме расчета хорошо известных полос Герцберга^{9,30,49,65,67} дано надежное объяснение интенсивности ряда новых полос, обусловленных новыми электронными переходами из метастабильного состояния (9), а именно $b^1\Sigma_g^+ - B^3\Sigma_u^-$ и $b^1\Sigma_g^+ - c^1\Sigma_u^-$, обнаруженных в последние годы.^{31,91-95} Переход $b^1\Sigma_g^+ - B^3\Sigma_u^-$ характеризуется механизмом «заимствования» интенсивности из полосы Шумана – Рунге ($X-B$) за счет смешивания СОВ (9); коэффициент c (см. уравнение (11)) дает правильный порядок величины^{31,92} электродипольного момента этого перехода. Переход $b^1\Sigma_g^+ - c^1\Sigma_u^-$ также имеет электродипольную природу; снятие запрета типа $\Sigma^- - \Sigma^+$ для синглет-синглетного перехода вызвано электронно-вращательным взаимодействием⁹⁵

$$\begin{aligned} & \left\langle \tilde{c}^1\Sigma_u^- \left| \sum_i e r_i \right| \tilde{b}^1\Sigma_g^+ \right\rangle = \\ & = \sum_n \frac{\langle n^1\Pi_g | BL_+ | b^1\Sigma_g^+ \rangle}{E(b^1\Sigma_g^+) - E(n^1\Pi_g)} \left\langle c^1\Sigma_u^- \left| \sum_i e r_i \right| n^1\Pi_g \right\rangle + \\ & + \sum_k \frac{\langle k^1\Pi_u | BL_+ | c^1\Sigma_u^- \rangle^*}{E(c^1\Sigma_u^-) - E(k^1\Pi_u)} \left\langle k^1\Pi_u \left| \sum_i e r_i \right| b^1\Sigma_g^+ \right\rangle. \end{aligned}$$

Здесь $e r_i$ — дипольный момент i -го электрона, B — постоянная вращения.

Обнаружение⁹⁴ и теоретическая идентификация⁹⁵ полос перехода $b^1\Sigma_g^+ - c^1\Sigma_u^-$ открывают новые возможности в исследовании фотохимии атмосферы. Однако до сих пор не обнаружен электронный переход $A^3\Sigma_u^+ - c^1\Sigma_u^-$ в ИК-области спектра (2400 см^{-1}), для которого механизм заимствования интенсивности разработан двадцать лет назад.¹² Магнитный дипольный момент этого перехода ($M_{A-c} = 0.12\text{ мВ}$) почти в 5 раз выше, чем перехода $b-X$ (см. уравнение (12)). Причем механизмы заимствования интенсивности и снятия запрета по спину очень похожи на те, что дают формулы (9) – (12), но только в отношении состояний $A^3\Sigma_u^+$ и $c^1\Sigma_u^-$. Матричный элемент СОВ между ними численно равен интегралу (8), а разность энергий в знаменателе крайне мала (2400 см^{-1}), этим и обусловлено большое заимствование интенсивности из переходов между спиновыми подуровнями состояния $A^3\Sigma_u^+$ (см.^{12,91}). Все сказанное выше справедливо для свободной молекулы O_2 в сильно разреженном газе (верхние слои атмосферы), когда столкновениями можно пренебречь. При нормальном давлении у поверхности Земли столкновения с другими молекулами (O_2 , N_2 , водяного пара) значительно влияют на интенсивность ряда полос поглощения кислорода.^{25-43,51-56}

III. Влияние столкновений молекулы кислорода на интенсивность запрещенных переходов

1. Переход Ноксона

Рассмотрим простые модели комплексов столкновений O_2 с диамагнитными молекулами.^{1,28,39,51,58,89,97-109} Изменение орбиталей открытой π_g -оболочки молекулы кислорода при ее столкновении с молекулой азота иллюстрирует рис. 3. Для простоты анализа будем считать, что комплекс столкновения плоский и лежит в плоскости xz . Все последующие выводы справедливы и для произвольной геометрии комплекса. Момент перехода Ноксона $a^1\Delta_g - b^1\Sigma_g^+$ в комплексе столкновения коренным образом меняет свою природу, поскольку меняется природа орбиталей открытой π_g -оболочки. Помимо чисто квадрупольной составляющей $\langle ^1\Delta_g | Q | ^1\Sigma_g^+ \rangle$, одинаковой для обеих компонент (4) и (4а), появляется электродипольная составляющая $\langle ^1\Delta_g | D | ^1\Sigma_g^+ \rangle$, которая может различаться для двух квазивырожденных компонент синглетного состояния a . Матричные элементы оператора дипольного момента

$$D = e \sum_i r_i = \sum_i d_i$$

для синглет-синглетного ($a^1\Delta_g - b^1\Sigma_g^+$) перехода (см. уравнения (4), (5)) равны разности дипольных моментов двух π_g -МО (см.²⁸)

$$\langle ^1\Phi_1 | D | ^1\Phi_3 \rangle = \langle \pi_x | d | \pi_x \rangle - \langle \pi_y | d | \pi_y \rangle. \quad (13)$$

Для второй компоненты состояния $a^1\Delta_g$ (см. уравнение (4а)) дипольный момент перехода $a-b$ равен

$$\langle ^1\Phi_2 | D | ^1\Phi_3 \rangle = \langle \pi_y | d | \pi_x \rangle + \langle \pi_x | d | \pi_y \rangle. \quad (14)$$

В плоском комплексе столкновения $O_2 + N_2$ (см. рис. 3) разность дипольных моментов двух π_g -МО кислорода не

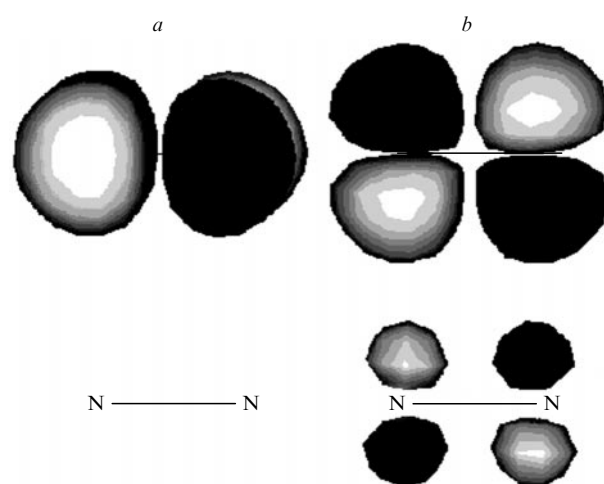


Рис. 3. Молекулярные орбитали $\pi_{g,y}$ (a) и $\pi_{g,x}$ (b) O_2 в комплексе столкновения молекул кислорода и азота.

Ось z соответствует оси молекулы N_2 ; ось y перпендикулярна плоскости комплекса xz . Светлый и темный фон соответствует положительным и отрицательным знакам волновых функций.

равна нулю. Расчет на основе ограниченного по спине метода Хартри–Фока⁸⁷ для триплетного основного состояния комплекса $O_2 + N_2$ (см. рис. 2) показал существенную деформацию $\pi_{g,x}$ -орбитали молекулы O_2 за счет примеси орбиталей молекулы азота (см. рис. 3,б), тогда как $\pi_{g,y}$ -МО остается практически неизменной (см. рис. 3,а).^{12,27} Перекрытие π_x -орбиталей двух молекул (по σ -типу, см. рис. 3,б) существенно больше, чем орбиталей π_y (по π -типу).

При учете конфигурационного взаимодействия структура состояний (4), (5) почти не меняется.¹² Дипольный момент орбитали $\pi_{g,x}$ не равен нулю, так как включает значительные вклады от атомов азота; несмотря на малые коэффициенты в ЛКАО-разложениях для этих атомов, дипольный момент $\langle \pi_x | d | \pi_x \rangle$ орбитали $\pi_{g,x}$ имеет большое значение, так как межмолекулярное расстояние велико ($R = 2.8 \text{ \AA}$). Момент перехода (13) достигает 0.1 Д, при этом интенсивность по сравнению с интенсивностью чисто квадрупольного перехода $a^1\Delta_g - b^1\Sigma_g^+$ в свободной молекуле O_2 увеличивается на четыре порядка.¹² Этот пример (см. рис. 3) иллюстрирует в наиболее простой форме механизм усиления полосы Ноксона (переход $a^1\Delta_g - b^1\Sigma_g^+$) в комплексе столкновения за счет появления электродипольного момента перехода. При произвольной геометрии столкновения оба члена в правых частях уравнений (13), (14) отличны от нуля, но суммарная интенсивность полосы Ноксона зависит главным образом от значения R . Недиagonальные матричные элементы одно-электронного оператора дипольного момента между $\pi_{g,x}$ -орбиталями открытой оболочки кислорода (см. уравнение (14)) зависят от отклонения структуры комплекса столкновения от плоской (см. рис. 3). Такая зависимость характерна и для большинства молекул, более сложных, чем N_2 . Например, при столкновении молекул кислорода и бутадиена ни одна плоскость не может быть элементом симметрии комплекса (имеется в виду наиболее вероятный неплоский π -комплекс) и в этом случае величины интегралов (13), (14) соизмеримы.⁸⁷

Усиление полосы Ноксона зависит от поляризуемости (α_{cp}) партнера по столкновению.^{1,17,87,98} Эта закономерность была выявлена в первых расчетах по методу МЧПДП/3 с учетом КВ для одно- и двукратно возбужденных конфигураций.²⁸ Автор отметил качественную корреляцию усиления полосы Ноксона с увеличением потенциала ионизации партнера по столкновению (известно, что поляризуемость молекулы возрастает с уменьшением потенциала ионизации).¹³ Величина дипольного момента $\langle \pi_x | d | \pi_x \rangle$ орбитали кислорода $\pi_{g,x}$ в комплексе с азотом (см. рис. 3) зависит от примеси вакантной $\pi_{g,x}$ -орбитали молекулы азота, что, в свою очередь, определяется поляризуемостью этой молекулы.^{87,98} Усиление полосы Ноксона с ростом поляризуемости партнера по столкновению^{28,87,98-101} еще более наглядно показано при анализе результатов расчетов КВ^{12,97,98} в комплексах кислорода с гелием и водородом.

2. Влияние столкновений на интенсивность синглет-триплетных переходов кислорода в видимой и ближней ИК-областях оптических спектров

Молекулярный кислород в синглетном состоянии $a^1\Delta_g$ получают путем фотосенсибилизации растворов с участием красителей.^{1,28} Он играет ключевую роль в ряде фотохимических и фотобиологических процессов.⁵³⁻⁵⁶ Такие болезни, как рак кожи, катаракта, процессы старения, связывают с реакциями, в которых участвует $O_2(a^1\Delta_g)$.¹⁷⁻²¹ В последние годы данную форму кислорода применяют в органическом синтезе, при отбеливании бумаги, в медицине для лечения ряда опухолей (фотодинамическая терапия),^{1,18,19} успешно используют как датчик давления воздуха в аэродинамике,^{17,105} фиксирующий агент в микроскопах с высоким пространственным и времен-

ным разрешением,^{56,82,83} а также в качестве микроскопического люминесцирующего детектора.^{1,17}

Широкое применение синглетного кислорода обусловлено уникальными свойствами синглет-триплетного перехода $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$. Выше было отмечено, что данный переход в свободной молекуле O_2 (при нулевом давлении) характеризуется крайне низким излучением (константа скорости для спонтанного излучения равна $2.6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$).⁹ В сжатом газе и в растворе вероятность перехода возрастает на 3–4 порядка; свечение детектируют с помощью чувствительных фотоумножителей.^{14,17,53,56} Впервые такое свечение обнаружено в растворах биологических пигментов (фотосенсибилизаторов 1O_2) с помощью усовершенствованного фосфороскопа при стационарном возбуждении.^{14,60} Характерную узкую полосу при 1270 нм, соответствующую переходу $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ молекулы кислорода в растворах, позднее наблюдали авторы большого числа работ с использованием импульсных возбуждений фотосенсибилизаторов.^{1,17,58,61-64,73-77} Хорошее временное разрешение с использованием германиевого детектора получено в работах^{61-63,75}. Измерены квантовый выход (Q_a) свечения $a \rightarrow X$ и время жизни синглетного кислорода (τ_a) в ряде растворов предельных углеводородов и их галогенпроизводных.⁶³ Измерения Q_a в ближней ИК-области осложнены отсутствием подходящих стандартов, поскольку квантовый выход синглетного кислорода (Q_a) необходимо измерять для каждого раствора с данным сенсибилизатором. Для серии насыщенных растворителей определена радиационная константа скорости перехода $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ (см.⁶³)

$$k_{a-X} = \frac{Q_a}{\tau_a Q_a}, \quad (15)$$

составившая $\sim 0.1 - 0.2 \text{ с}^{-1}$. Вывод о том, что k_{a-X} не зависит от растворителя, справедлив только для этой серии растворов.⁶³

Автор данного обзора разработал^{12,27,28} простую схему заимствования интенсивности свечения перехода $a \rightarrow X$ в комплексах столкновения O_2 с диамагнитными молекулами, исходя из расчета модельного комплекса $O_2 + N_2$. С помощью программы расчета КВ^{12,97} для одно- и двукратно возбужденных, отлаженной для модифицированного¹² метода МЧПДП/3,¹⁵ качественно верно описан спектр комплекса и рассчитаны электродипольные моменты переходов, индуцированные столкновением.^{27,28} При этом получилось, что переход $b-a$ в комплексе столкновения приобретает сравнительно большой дипольный момент (см. уравнение (13)). Как отмечено выше, это характерно для всех столкновений O_2 с диамагнитными молекулами; такой результат и следует из уравнений (13), (14). В соответствии с формулой (13) для плоского симметричного комплекса, похожего на изображенный на рис. 3, интенсивность перехода $b-a$ молекулы O_2 в комплексе столкновения должна резко усиливаться за счет деформации электронного облака $\pi_{g,x}$ -орбитали. Даже малые примеси орбиталей партнера по столкновению (H_2 , N_2 , C_2H_4 , C_6H_6) индуцируют значительный дипольный момент перехода $b-a$. С учетом аномально большого спин-орбитального взаимодействия состояний $b^1\Sigma_g^+$ и $X^3\Sigma_{g,0}^-$ (см. уравнение (8)) и примеси состояния $|b^1\Sigma_g^+\rangle$ в волновую функцию $\Psi_{X,0}$ основного термина (см. уравнение (10)) получаем, что переход $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_{g,0}^-$ «черпает» интенсивность¹² из перехода $a-b$

$$\langle a^1\Delta_g | D | \Psi_{X,0} \rangle = -c \langle a^1\Delta_g | D | b^1\Sigma_g^+ \rangle. \quad (16)$$

Поскольку в молекуле кислорода спин-орбитальное взаимодействие (8) остается максимально большим и коэффи-

циент c определяется только свойствами молекулы O_2 , то в комплексе столкновения величина $|c|$ практически не меняется.^{27, 98} Электродипольный момент перехода $a^1\Delta_g - b^1\Sigma_g^+$ в комплексе столкновения $O_2 + N_2$ при $R = 2.4 \text{ \AA}$ был найден²⁸ равным

$$\langle a^1\Delta_g | D | b^1\Sigma_g^+ \rangle = 0.0113 \text{ e} \cdot \text{\AA}.$$

В соответствии с формулой (16) значение момента перехода $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_{g,0}$, индуцированного столкновением $O_2 + N_2$, составляет

$$\langle a^1\Delta_g | D | \Psi_{X,0} \rangle = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ e} \cdot \text{\AA},$$

что соответствует силе осциллятора в поглощении $f = 2 \cdot 10^{-9}$ и радиационной константе скорости излучения $k_{a-X} = 0.08 \text{ с}^{-1}$. Это совпадает по порядку величины с результатами Красновского ($k_{a-X} \approx 0.1 \text{ с}^{-1}$).⁶³ Электронная оболочка молекулы N_2 дает простой пример замкнутой электронной оболочки молекулы насыщенного соединения, поэтому выбранная модель комплекса $O_2 + N_2$ вполне надежна.^{12, 28} Это подтвердилось расчетами ряда комплексов O_2 с другими молекулами.^{43, 53, 54, 71, 84–88, 109}

Выше было отмечено, что усиление полосы Ноксона зависит от поляризуемости партнера по столкновению, и это приводит к такой же зависимости для полосы люминесценции $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$. Зависимость константы скорости излучения k_{a-X} от растворителя была объектом дискуссий из-за противоречивых результатов измерений с использованием разных калибровочных люминесцентных стандартов.^{1, 17, 35, 36, 60–64, 73–77, 101–106} В работах группы Огилби^{17, 77, 104} показано, что относительная константа скорости k_{a-X} меняется на порядок при переходе от трифторэтанола к сероуглероду. Эти дискуссии отодвинули на второй план обсуждение принципиального вопроса о том, почему по сравнению с интенсивностью переходов свободной молекулы кислорода интенсивность запрещенного по спину перехода $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ усиливается на 3–4 порядка при столкновениях в растворах, в газах и в твердых матрицах.²⁷ Механизм заимствования интенсивности этого перехода из перехода $a^1\Delta_g - b^1\Sigma_g^+$ в комплексах столкновения был предложен более двадцати лет назад,^{12, 28} однако до недавнего времени^{1, 17, 43, 56} он не привлекал внимания специалистов по фотофизике синглетного кислорода. Из формулы (16) следует,^{12, 28} что отношение констант скоростей переходов, индуцированных столкновением молекул кислорода и растворителя,

$$\begin{aligned} \frac{k_{a-X}}{k_{b-a}} &= \frac{\omega_{a-X}^3 D_{a-X}^2 g_X g_b}{\omega_{b-a} D_{b-a}^2 g_a^2} = \frac{3\omega_{a-X}^3 |c|^2}{4\omega_{b-a}^3} = \\ &= \frac{3(7882 \text{ см}^{-1})^3 |0.0134i|^2}{4(5239 \text{ см}^{-1})^3} = 0.00045 \end{aligned} \quad (17)$$

(ω — частота перехода) должно оставаться постоянным для любого растворителя, поскольку столкновение не влияет на смешивание состояний (10), (11) за счет спин-орбитального взаимодействия. Здесь учтено равенство

$$\langle a^1\Delta_g | D | b^1\Sigma_g^+ \rangle = D_{a-b} = D_{b-a}$$

и использованы формальные значения статистических весов ($g_X = 3$, $g_a = 2$, $g_b = 1$). Матричный элемент СОВ (11) в молекуле кислорода достигает максимально возможной

величины; он велик сам по себе и не нуждается в усилении за счет понижения симметрии при столкновении. Последнее необходимо для синглет-синглетного перехода $a^1\Delta_g - b^1\Sigma_g^+$, запрещенного по симметрии в дипольном приближении для изолированной молекулы O_2 ; этот запрет эффективно снимается в комплексах столкновения. Таким образом, запрет по спину для перехода $a-X$ снимается за счет СОВ в самой молекуле O_2 . Этим объясняется усиление вероятности перехода $a-X$ в тысячи раз практически в любом растворителе (пропорционально усилению вероятности перехода $b-a$).¹²

Первые работы^{12, 28} в рассматриваемой области были посвящены объяснению полученных Красновским⁶³ результатов по исследованию свечения синглетного кислорода в растворах. Эти работы привлекли внимание специалистов, исследовавших спектры O_2 в кристаллах инертных газов^{51, 52} и в буферных газовых смесях.³⁹ Значительное усиление переходов $b \rightarrow a$ и $a \rightarrow X$ обнаружено, когда кислород находился в Ne-, Ar-, Kr- и Xe-матрицах. Интенсивность возрастала с увеличением порядкового номера атома инертного газа.^{51, 52} В экспериментах, проведенных в газовой фазе, отношение (17) было получено равным 0.00032, 0.00037, 0.00042 и 0.00083 соответственно.³⁹ (Последнее значение для Xe легко объяснить добавочным усилением синглет-триплетного перехода $a \rightarrow X$ за счет эффекта внешнего тяжелого атома.^{25, 98}) Примерное постоянство отношения (17) подтверждало предсказания теоретических работ^{12, 27, 28, 98}, а небольшой его рост с увеличением порядкового номера атома инертного газа объяснялся усилением СОВ и эффектом внешнего тяжелого атома.^{24, 25}

Отношение статистических весов всех состояний (17) в работе⁸⁸ было взято за единицу, поскольку для выбранной модели столкновения полагалось, что только один подуровень состояний a и X активен в переходах. Действительно, только подуровень (10) состояния $X^3\Sigma_g^-$ с квантовым числом $M_S = 0$ участвует в формировании интенсивности индуцированного столкновением перехода $a \rightarrow X$ за счет «смешивания» с состоянием $b^1\Sigma_g^+$ и заимствования дипольного момента перехода Ноксона (см. уравнение (16)). Обе компоненты вырожденного состояния $a^1\Delta_g$ могут участвовать в усилении полосы Ноксона (см. уравнения (13) и (14)), однако суммарная интенсивность соответствует только одной из них (по крайней мере для большинства рассчитанных моделей комплексов).^{12, 27, 87, 88} Поэтому для перехода $b \rightarrow a$ статистические веса состояний, участвующих в переходе, равны единице. Независимо от типа системы (газ, раствор) и способа генерирования $O_2(a^1\Delta_g)$ (газовый разряд или сенсibilизация) обе компоненты состояния Δ_g перед актом испускания света заселены. Поэтому для индуцированного столкновением перехода $a \rightarrow X$ отношение статистических весов нижнего и верхнего термов равно 1 : 2. Таким образом, реальное отношение этих величин в формуле (17) равно не 3/4, а 1/2 и теория предсказывает⁸⁸

$$\frac{k_{a-X}}{k_{b-a}} = \frac{\omega_{a-X}^3 D_{a-X}^2}{\omega_{b-a} D_{b-a}^2 g_a} = \frac{\omega_{a-X}^3 |c|^2}{2\omega_{b-a}^3} = 0.0003, \quad (17a)$$

что соответствует результатам измерений в газах,³⁹ растворах^{1, 17, 64, 106} и криогенных матрицах.⁵¹

Четкое подтверждение теоретической модели (9)–(14), (16) дал анализ электронного спектра излучения молекулы NCl в Ar-матрице.⁶⁸ Молекула NCl является валентно-изоэлектронным аналогом молекулы кислорода; она имеет основное триплетное состояние $X^3\Sigma^-$ и тот же ряд возбужденных синглетных состояний $a^1\Delta$ и $b^1\Sigma^+$, как и молекула O_2 (см.⁹). Хлорид азота не имеет только симметрии инверсии, поэтому переходы $b \rightarrow X$ и $a \rightarrow X$ разрешены как электродипольные при учете СОВ.^{12, 42} В частности, переход $a \rightarrow X$, разрешен для подуровней с $M_S = \pm 1$, а переход в подуровень

$M_S = 0$ запрещен, как и соответствующие магнитные дипольные переходы в свободной молекуле кислорода.¹² Для комплекса с атомом аргона в матрице инертного газа справедлива та же схема усиления переходов $b \rightarrow a$ и $a \rightarrow X$, что и для комплексов столкновения O_2 , рассмотренных выше (см. уравнения (9)–(14)). При этом усиливается переход только в подуровень с $M_S = 0$, как это следует из формулы (16). Молекула NCl удобна тем, что расщепление в нулевом поле для подуровней состояния $X^3\Sigma^-$ четко отражено⁶⁸ в спектре излучения $a \rightarrow X$. Кроме разрешенного перехода $a \rightarrow X, 1$ в спектре NCl в Ag-матрице (1091.2 нм) видна слабая полоса перехода $a \rightarrow X, 0$ (1090.7 нм), который строго запрещен в свободной молекуле.⁶⁸ Изменение ее интенсивности подчиняется формуле (16) с коэффициентом $c = 0.026$ для молекулы NCl, рассчитанным автором по методу KB с учетом COV, а также с учетом измеренной вероятности перехода $b \rightarrow a$ в матрице аргона.⁶⁸

Интенсивность перехода $a \rightarrow X, 0$ в изовалентных молекулах NBr и NI в твердом аргоне также согласуется с описанной выше моделью (16). Анализ относительных интенсивностей в тонкой структуре полосы $a^1\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ изозлектронных молекул NCl, NBr и NI в твердом аргоне⁶⁸ подтверждает справедливость теории заимствования интенсивности данной полосы (см. уравнения (8)–(13)), рассмотренной на примере кислорода. Эти данные, полученные значительно раньше, чем результаты прямых измерений интенсивности переходов $b \rightarrow a$ и $a \rightarrow X$ кислорода в растворах,^{17, 64} давали убедительные аргументы в пользу правильности модели (8)–(13), (17a), однако еще в течение десяти лет они оставались неустраиваемыми специалистами, изучающими фотофизику синглетного состояния кислорода в органических и биологических системах.^{43, 61–64}

В конце 1990-х годов Шмидт с соавт.^{1, 64} и Огилби¹⁷ провели прямую экспериментальную проверку предсказания в соответствии с формулой (17) для ряда растворов. В случае жидкого CCl_4 при комнатной температуре отношение констант скорости $k_{a-X} = 1.1 \text{ с}^{-1}$ и $k_{b-a} = 3400 \text{ с}^{-1}$ составляет 0.000325, что близко к значению 0.00317, полученному в матрице аргона: $k_{a-X} = 0.013 \text{ с}^{-1}$ и $k_{b-a} = 41 \text{ с}^{-1}$ при 5 К.^{1, 51, 64, 106} Несмотря на большие различия констант скорости, отношение (17a) остается постоянным и для ряда других исследованных растворов.^{17, 64} В работе⁸² это отношение было измерено для поглощения молекул кислорода в синглетном и триплетном состояниях в дейтерированной воде, где $O_2(a^1\Delta_g)$ имеет сравнительно продолжительное время жизни. Во всех случаях (включая гомогенные смеси растворителей) вероятности переходов $a-X$ и $b-a$ изменяются симбатно, в соответствии с предсказаниями теории.^{12, 27}

Знание механизма усиления излучательной способности синглетного кислорода принципиально важно для развития фотобиологии и медицины. Детектирование $O_2(a^1\Delta_g)$ в различных биологических средах затруднено из-за плохого качества сигнала (и малого временного разрешения) фосфоресценции $a \rightarrow X$, определяемого радиационной константой скорости, которая сильно зависит от структуры окружающих кислород биополимеров и раствора в целом. Синглетный кислород играет важную роль в процессах фотобиологии и фотодинамической терапии,^{1, 17, 18} поэтому можно ожидать, что детектирование $O_2(a^1\Delta_g)$ *in vivo* в недалеком будущем станет инструментом практической медицины. Широко распространенная в настоящее время методика его детектирования с использованием криогенных германиевых диодов еще не отвечает этим задачам. Применение новых фотомножителей для ближней ИК-области, чувствительность которых для полосы 1270 нм на порядок превышает чувствительность германиевых диодов, позволило измерить время жизни $O_2(a^1\Delta_g)$ *in vivo* при исследовании печени крыс;¹ полу-

чены величины $\tau_\Delta = 40 \text{ нс}$, $Q_\Delta = 0.005$. Биологические среды очень неоднородны, и наблюдаемое время жизни синглетного кислорода является усредненным результатом действия различных процессов тушения. Заметим, что значения τ_Δ на много порядков меньше значений радиационных времен жизни τ_Δ^r , найденных через константы скорости $k_{a-X} = 1/\tau_\Delta^r$. Однако понимание механизмов межмолекулярных взаимодействий, определяющих величины τ_Δ^r , не менее важно для развития теории и стратегии детектирования $O_2(a^1\Delta_g)$, чем механизмов его тушения.

Выше было отмечено, что при столкновении O_2 с молекулой растворителя $M^\dagger$ константа скорости k_{a-X} возрастает пропорционально увеличению константы скорости k_{b-a} . Последняя зависит от разности индуцируемых дипольных моментов двух вырожденных МО — $\pi_{g,x}$ и $\pi_{g,y}$ (см. уравнение (13)), а значит, и от поляризуемости молекулы растворителя α_s . Такая асимметрия переноса заряда на эти орбитали молекулы кислорода возникает при «плоском» столкновении, когда молекулы O_2 и M находятся в одной плоскости либо когда атомные орбитали ближайших атомов в молекулах O_2 и M наиболее сильно перекрываются и при этом имеют одну общую узловую плоскость. При отклонении от такой «плоской» структуры оба слагаемых в формуле (13) начинают «гасить» друг друга, но зато возрастают слагаемые в формуле (14). Все слагаемые в уравнениях (13), (14) зависят от перекрывания орбиталей молекул O_2 и M , а также от смешивания орбиталей. Межмолекулярное взаимодействие, ответственное за усиление константы скорости k_{a-X} , является по своей сути дисперсионным^{12, 88} и зависит от R^{-6} . Поляризуемость молекулы растворителя может быть выражена через молярную рефракцию:⁶⁴

$$R_m = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha_s,$$

где N_A — число Авогадро.

Если взаимодействие, ответственное за ускорение перехода $a \rightarrow X$, носит бимолекулярный характер, то должна наблюдаться корреляция между константой скорости второго порядка

$$k_{a-X}^c = \frac{k_{a-X}}{[S]} \quad (18)$$

и молярной рефракцией ($[S]$ — молярная концентрация растворителя). Линейная корреляция величин $\lg k_{a-X}^c$ и $\lg R_m$ действительно была получена для большого ряда растворов.⁶⁴ Радиационные константы скорости фосфоресценции $a \rightarrow X$ для чистых жидкостей представлены в табл. 1. Величины k_{a-X} меняются в широких пределах: от 0.209 с^{-1} для воды до 3.14 с^{-1} для CS_2 .

Константы скорости первого порядка k_{a-X} рассчитаны нами в предположении,^{12, 27} что весь растворитель представлен только ближайшим партнером по столкновению и время жизни такого комплекса в сольватной оболочке достаточно велико, чтобы определить константу скорости.

Влияние растворителя учитывалось и в других моделях.^{12, 27, 54, 71, 85, 86, 99} Например, слабосвязанный комплекс столкновения $O_2 + M$ помещали в полость растворителя; последний рассматривали как диэлектрический континуум (полуконтинуальная модель).⁷¹ Близкодействующие взаимодействия в паре $O_2 + M$ принципиально важны для описания квантовых обменных и дисперсионных взаимодействий, ответственных за усиление квантовых переходов и сдвиги

† Буквой M обозначена молекула растворителя, участвующая в комплексах столкновения, буквой S — остальные молекулы растворителя.

Таблица 1. Радиационные константы скорости синглет-триплетного перехода $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ молекулы кислорода в разных растворителях.^{17, 64, 76, 74, 104}

Растворитель	$k_{a-X}, \text{с}^{-1}$	$k_{a-X}^c, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
Вода	0.209	0.0038
Метанол	0.390	0.0159
Ацетонитрил	0.45	0.0234
Ацетон	0.543	0.040
Этанол	0.55	0.032
Циклогексан	0.66	0.071
Хлороформ	0.962	0.077
Тетрахлорметан	1.17, ^a 0.8, ^b 0.25 ^c	0.113
Толуол	1.44	0.153
Бензол	1.50 ^a	0.133
Хлорбензол	1.68	0.171
Тетрахлорэтилен	1.89	0.193
Иодбензол	2.61	0.291
Дифенилсульфид	2.66	0.442
1,3-Дибромбензол	2.72	0.328
1-Метилнафталин	2.96	0.420
1-Бромнафталин	3.11	0.432
Дисульфид углерода	3.14	0.189

Примечание. k_{a-X} и k_{a-X}^c — моно- и бимолекулярная константы скорости. Для свободной молекулы O_2 (в вакууме)^{1,9} $k_{a-X} = 0.00023 \text{ с}^{-1}$. Для гомогенной смеси растворителей $k_{a-X} = \sum_i k_{a-X,i}^c [i]$, где $[i]$ — молярная концентрация i -го компонен-

та системы, $k_{a-X,i}^c$ — соответствующая константа скорости второго порядка.

^a Измерено с тремя разными сенсбилизаторами с использованием в качестве люминесцентных стандартов их флуоресценции.⁶⁴

^b В качестве люминесцентного стандарта использовано фосфатное стекло Li—Nd.¹⁰¹

^c В качестве люминесцентного стандарта использована флуоресценция тетрафенилпорфина.⁶³

уровней. В полуконтинуальной модели учтены малые дополнительные поправки к энергии переходов, что дает лучшее согласие экспериментальных данных и результатов расчета красного сдвига $\ddagger$ полосы перехода $a \rightarrow X$ в растворах, но влияние континуума на интенсивность излучения пренебрежимо мало.^{54,71} Полоса 0–0 перехода в газовой фазе (7882 см^{-1}) (см.⁹) в трифторуксусной кислоте немного сдвигается (7873 см^{-1}), в других растворителях (например, в CH_2I_2 7824 см^{-1}) этот сдвиг усиливается.¹ Красный сдвиг перехода $a \rightarrow X$ полосы в пределах 100 см^{-1} был получен уже в первых расчетах комплексов $\text{O}_2 + \text{M}$, где $\text{M} = \text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_6, \text{C}_{10}\text{H}_8$.^{12,103} В расчете ⁷¹ *ab initio* полоса 0–0 перехода $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ кислорода в бензоле сдвигается на 45 см^{-1} (см. табл. 3 в работе ⁷¹), что согласуется с опытными данными.^{1,54} Рассчитанная зависимость красного сдвига полосы перехода $a \rightarrow X$ в комплексе столкновения $\text{O}_2 + \text{Ar}$ от расстояния между частицами приведена в работе ⁹⁸; в области минимума на потенциальной кривой ($R = 3.6 \text{ \AA}$) сдвиг очень мал ($\Delta\nu = 2.1 \text{ см}^{-1}$), но быстро возрастает с уменьшением R . При $R = 3.25$ и $3 \text{ \AA}$, когда потенциал отталкивания частиц начинает заметно расти, значение $\Delta\nu$ составляет соответственно 13.2 и 39 см^{-1} . Чисто континуальная модель самосогласованного реакционного поля растворителя дает худшие результаты.⁷¹ В этой модели не учтено перекрывание и смешивание орбиталей партнеров по столкновению, что не позволяет правильно рассчитать не только усиление излуча-

тельной способности перехода $a \rightarrow X$, но и ее сольватохромный сдвиг.

Знание механизма усиления излучательной способности синглетного кислорода принципиально важно и для понимания природы сольватохромного сдвига полосы $a-X$. Во всех исследованных растворах происходит смещение максимума 0–0-полосы (7882.4 см^{-1}) флуоресценции O_2 в длинноволновую область на $20-50 \text{ см}^{-1}$, которое увеличивается с ростом поляризуемости растворителя.

Учитывая, что главный вклад в сдвиг уровней дает дисперсионное взаимодействие, Шмидт^{1,35} предложил теорию сольватохромного сдвига полосы $a-X$. В соответствии с этой теорией, смещение максимума 0–0-полосы ($\Delta\nu$) зависит от разности поляризуемостей состояний $a^1\Delta_g$ и $X^3\Sigma_g^-$ (т.е. от α_Δ и α_Σ)

$$\Delta\nu = -\frac{3\alpha_s}{2d_c^6} \left(\frac{\alpha_\Delta I_\Delta I_s}{I_\Delta + I_s} - \frac{\alpha_\Sigma I_\Sigma I_s}{I_\Sigma + I_s} \right),$$

где I_Σ, I_Δ и I_s — потенциалы ионизации молекул O_2 и растворителя, $d_c = (d_\Sigma + d_s)/2$ — расстояние между сферическими молекулами, величина d_s определяется из молярного объема растворителя, а d_Σ — из ван-дер-ваальсова объема молекулы O_2 . Поляризуемость растворителя

$$\alpha_s = \frac{3R_m}{4\pi N_A}$$

определялась через рефракцию

$$R_m = V_m P_n,$$

где V_m — молярный объем растворителя,

$$P_n = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2},$$

(n — показатель преломления). Для объяснения красного сдвига полосы $a-X$ Шмидт предположил,³⁵ что $\alpha_\Delta > \alpha_\Sigma$, как это обычно принимается для поляризуемостей возбужденного и основного состояний. Однако характеристики молекулы кислорода с открытой оболочкой (см. уравнения (1)–(3)) и парамагнитным основным состоянием коренным образом отличаются от характеристик обычных диамагнитных молекул с замкнутыми оболочками в основном состоянии. Это касается и тензора поляризуемости. Например, диагональные элементы этого тензора для оси x определяются так:

$$\alpha_{xx} = \sum_n \frac{\langle 0 | e x | n \rangle \langle n | e x | 0 \rangle}{E_n - E_0}, \quad (18a)$$

где $e x$ — проекция дипольного момента на ось x ; $|n\rangle$ и E_n — соответственно волновая функция и энергия n -го возбужденного состояния; при $|n\rangle = 0$ (не включено в сумму) имеем основное состояние, для которого и вычисляется этот тензор.¹³ Формулы для других компонент тензора аналогичны. Для возбужденного состояния обычной органической молекулы поляризуемость должна быть больше, чем для основного синглетного состояния, поскольку энергии переходов между возбужденными состояниями всегда меньше, чем энергия возбуждения из замкнутой оболочки при достаточно большом количестве интенсивных переходов в обоих случаях.

Предположение Шмидта³⁵ о том, что $\alpha_\Delta > \alpha_\Sigma$, было опровергнуто на основе расчетов *ab initio* для молекулы O_2 (см.^{40,53,93}), и это поставило под сомнение⁵³ его теорию красного сольватохромного сдвига полосы $a-X$. При всех

$\ddagger$ Сдвиг в длинноволновую область.

значениях межъядерных расстояний в молекуле O_2 поляризуемость в состоянии $a^1\Delta_g$ меньше, чем в состоянии $X^3\Sigma_g^-$ (см.⁹⁸), что противоречит гипотезе Шмидта. Таким образом, даже усреднение по колебательным состояниям не изменяет вывода: $\alpha_\Delta < \alpha_\Sigma$. Объяснить этот результат можно следующим образом. Для основного триплетного состояния поляризуемость α_Σ определяется главным образом электродипольным моментом перехода Шумана – Рунге (D_{SR}^2 , деленном на энергию перехода), а для синглетного состояния $a^1\Delta_g$ он определяется электродипольным моментом перехода $a^1\Delta_g - ^1\Delta_u$, который значительно меньше, чем D_{SR} (энергия перехода Шумана – Рунге тоже меньше, особенно при $r > 1.23 \text{ \AA}$).^{30, 66} Здесь мы говорим о компонентах тензора α_{zz} , так как эти переходы поляризованы вдоль оси молекулы. Именно они дают главные вклады в среднюю величину поляризуемости

$$\alpha_{cp} = \frac{2\alpha_{xx} + \alpha_{zz}}{3}.$$

Перпендикулярная компонента определяется дипольными моментами переходов в состояния $^1,3\Pi_u$, которые примерно одинаковы для триплетных и синглетных переходов. Нами получены значения α_{xx} и α_{zz} , равные 8.16 и 15.48 a_0^3 для состояния $X^3\Sigma_g^-$, для синглета $a^1\Delta_g$ они равны соответственно 8.15 и 14.12 a_0^3 . При этом $\alpha_{cp} = 10.6 \text{ a}_0^3$ для $X^3\Sigma_g^-$ и $\alpha_{cp} = 10.14 \text{ a}_0^3$ для $a^1\Delta_g$, $\alpha_\Delta - \alpha_\Sigma = -0.46 \text{ a}_0^3$.

Соотношение $\alpha_\Delta < \alpha_\Sigma$ справедливо для свободной молекулы O_2 в вакууме,⁵³ но будет ли оно выполняться для кислорода в растворе? Чтобы выяснить данный вопрос нами проведены расчеты поляризуемости комплексов столкновения O_2 с диамагнитными молекулами.⁹⁸ В качестве примера рассмотрим комплекс столкновения $O_2 + He$, где атом He моделирует простейшую частицу с замкнутой электронной оболочкой.⁹⁸ В этом случае средние поляризуемости триплетного и синглетного состояний несколько возрастают: для $X^3\Sigma_g^-$ $\alpha_{cp} = 11.72 \text{ a}_0^3$, для $a^1\Delta_g$ $\alpha_{cp} = 12.69 \text{ a}_0^3$, т.е. получено $\alpha_\Delta > \alpha_\Sigma$. Причина в том, что для состояния $a^1\Delta_g$ появляются дополнительный вклад в поляризуемость за счет индуцированного $a - b$ -перехода (см. уравнения (13), (14)), а также вклады от переходов с переносом заряда. Последние более интенсивны для состояния $a^1\Delta_g$, чем для основного состояния $X^3\Sigma_g^-$ (см.^{12, 27, 70}). Синглетные и триплетные состояния с переносом заряда практически вырождены,²⁷ поэтому энергии переходов с переносом заряда из синглетного состояния $a^1\Delta_g$ почти на 1 эВ меньше, чем из основного триплетного состояния $X^3\Sigma_g^-$. Коэффициенты смешивания основной волновой функции (2) с функциями состояний с переносом заряда за счет конфигурационного взаимодействия для состояния $a^1\Delta_g$ заметно выше, чем для состояния $X^3\Sigma_g^-$ (см.^{12, 27}), что обуславливает более высокую интенсивность дипольных переходов и их больший вклад в поляризуемость.⁹⁸ Значение рассчитанной разности поляризуемостей

$$\alpha_\Delta - \alpha_\Sigma = 0.97 \text{ a}_0^3$$

качественно согласуется с прогнозируемым (см.³⁵). Используя результаты таких расчетов, можно объяснить красный сольватохромный сдвиг полосы перехода $a - X$ в рамках теории Шмидта.

Тепловое движение молекул в растворах сводится к беспорядочным скачкообразным поступательным перемещениям из одного временно устойчивого положения в другое. Известно, что молекулы газов типа O_2 в растворах располагаются в полостях, время «оседлой» жизни в которых достаточно велико и значительно больше времени перескоков. Важный вклад в индуцирование радиационного перехода

$a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ в молекуле кислорода вносят асимметричные межмолекулярные колебания в таких полостях, которые при моделировании учитывают как влияние только ближайших соседей. Учет нескольких молекул растворителя в ближней сольватной оболочке приводит к неаддитивному усилению перехода $a \rightarrow X$ (см.⁹⁸). В работе¹⁰⁰ рассчитаны модельные тройные комплексы $O_2 + C_2H_4 + H_2$ при разных геометриях столкновения и детально исследовано кооперативное влияние сложной сольватной оболочки на интенсивность полос переходов $b \rightarrow a$ и $a \rightarrow X$. Показано, что возможно как усиление, так и ослабление вероятности радиационного перехода $a \rightarrow X$ в зависимости от взаиморасположения партнеров по столкновению. В целом расчеты показали,^{98, 100} что сразу несколько молекул растворителя могут кооперативно влиять на момент перехода $a \rightarrow X$, чем объясняется значительное усиление свечения синглетного кислорода в растворе по сравнению со свечением в газовой фазе.

Финк с соавт.³⁹ исследовал интенсивность полосы Ноксона в спектре микроволнового разряда в смесях O_2 с инертными и другими газами при пониженном давлении. Используя фурье-ИК-спектрометр, он получил высокое разрешение для полосы перехода $b \rightarrow a$ при 1.91 мкм и нашел, что с ростом давления появляется непрерывное излучение на фоне отдельных линий колебательно-вращательных ветвей квадрупольного перехода $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^1\Delta_g$. Авторы работы³⁹ отнесли линейчатый спектр к невозмущенной молекуле $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, а континуум — к излучению, индуцированному столкновениями. Метастабильные молекулы $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, генерируемые в разряде, также дают полосу излучения $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$, интенсивность которой мало зависит от столкновений.³⁹ Этот результат следует из старой полуклассической теории^{12, 25} и подтверждается расчетами *ab initio*:⁸⁷ при учете СОВ (см. уравнения (9), (10)) электродипольный момент перехода $b \rightarrow X$ равен разности дипольных моментов состояний $b^1\Sigma_g^+$ и $X^3\Sigma_g^-$. Для ряда рассчитанных комплексов столкновения эта разность ничтожно мала и усиления перехода $b \rightarrow X$ не наблюдается.

Измерив отношения интенсивностей полос переходов $b \rightarrow X$ и $b \rightarrow a$ в зависимости от давления для разных газов, авторы работы³⁹ определили константы скорости второго порядка для синглет-синглетного перехода $b \rightarrow a$ за счет столкновений (табл. 2). Для неона $k_{b-a}^c = 0.9 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, а для PCl_3 эта константа возрастает в 420 раз ($k_{b-a}^c = 42 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$).³⁹ В табл. 2 константы из работы³⁹ даны в пересчете на 1 моль (для сравнения с измерениями в растворах¹). Константы скорости тушения возбужденных молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ на 2–3 порядка выше, чем радиационные константы в газовой фазе.^{1, 39} В конденсированной фазе тушение еще более эффективно, поэтому измерения люминесценции перехода $b \rightarrow a$ в растворах затруднены.^{1, 17, 58, 64} Чоу и Фрэй⁵⁸ впервые обнаружили это свечение в растворе CCl_4 , используя триплетный бензофенон в качестве сенсibilизатора состояния $O_2(b^1\Sigma_g^+)$. Долгое время этот результат не мог быть воспроизведен.¹⁰⁶ Учитывая малую константу скорости для полосы Ноксона в свободной молекуле O_2 ($k_{b-a} = 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$), сам факт наблюдения узкой полосы при 1.92 мкм указывал⁵⁸ на огромное усиление перехода $b \rightarrow a$ в растворе. Шмидт с соавт.^{1, 106} определил квантовый выход люминесценции перехода $b \rightarrow a$ в растворе CCl_4 равным 0.00045 . Используя наблюдаемое время жизни молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, он получил радиационную константу скорости для полосы Ноксона в растворе CCl_4 ($k_{b-a} = 3.45 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$), в миллион раз превышающую константу скорости для свободной молекулы O_2 . Рассчитанный момент перехода $b \rightarrow a$ в комплексе столкновения $O_2 + CCl_4$ сильно зависит от межмолекулярного расстояния и почти не зависит от углов столкновения.¹² Средняя величина R определяется скоростью движения молекул в

Таблица 2. Радиационные константы скорости синглет-синглетного перехода $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^1\Delta_g$ молекулы O_2 , индуцированного столкновениями с молекулами различных буферных газов.³⁹

Буферный газ	$k_{b-a}^s, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$R_m, \text{ мл} \cdot \text{моль}^{-1}$
He	≤ 0.6	—
Ne	~ 0.6	1.00
N ₂	7.8	4.34
O ₂	9.0	4.00
Ar	10.2	4.13
Kr	21.6	6.22
Xe	46.8	10.10
SF ₆	26.4	11.34
SO ₂	31.8	9.71
PCl ₃	252.0	25.0

Примечание. Бимолекулярные константы k_{a-X}^s определены из отношения интегральных интенсивностей дискретных линий и широких полос переходов, индуцированных столкновениями. Для перехода $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^1\Delta_g$ свободной молекулы O_2 принята³⁹ константа скорости $k_{b-a} = 0.0014 \text{ с}^{-1}$.

окрестности ближней сольватной оболочки. Допустив, что при комнатной температуре $R_{cp} = 2.87 \text{ \AA}$, можно получить наблюдаемое усиление перехода $b \rightarrow a$. Тетрахлорметан вовсе не является «чемпионом» по усилению переходов $a \rightarrow X$ и $b \rightarrow a$ в растворах, как это следует из расчетов^{12, 24–28, 85–88, 98–100} и данных, представленных в табл. 1.

3. Учет колебаний и вибронных взаимодействий

В матрице инертного газа при низкой температуре усиление запрещенных переходов в молекуле кислорода значительно слабее.^{98–123} Приняв во внимание симметрию ближайшего окружения примесного O_2 -центра в кристаллической решетке, приходим к выводу, что без учета колебаний решетки переход $b \rightarrow a$ остается запрещенным.^{113, 123} Переходы становятся разрешенными только под влиянием электрон-фононных взаимодействий.¹²³ В аргоновой матрице при 5 К переход $b \rightarrow a$ имеет радиационное время жизни 24.5 мс, или константу скорости $k_{b-a} = 41 \text{ с}^{-1}$ (см.^{51, 52}), которая почти на два порядка меньше, чем в растворе в CCl_4 . В такой матрице электродипольный момент перехода $b \rightarrow a$ индуцируется каждым соседним атомом аргона в направлении от O_2 к Ar, так что результирующий момент перехода равен нулю. Таким образом, эффект усиления перехода $b \rightarrow a$ может быть вызван асимметричными колебаниями решетки. С учетом ядерных смещений

$$q = R - R_0$$

из положения равновесия R_0 (изменения межмолекулярного расстояния) в адиабатическом приближении дипольный момент электронно-колебательного (вибронного) перехода $a \rightarrow X$ можно представить в виде¹¹³

$$\langle a^1\Delta_g \chi_0 | D | \Psi_{X,0} \chi_v \rangle = -c \left(\frac{\partial D_{b-a}}{\partial q} \right)_{R_0} \langle \chi_0 | q | \chi_v \rangle, \quad (19)$$

где χ_0 и χ_v — колебательные функции с квантовыми числами 0 и v соответственно, коэффициент c — см. уравнение (11). Для перехода $b \rightarrow a$ аналогично имеем

$$\langle b^1\Sigma_g^+ \chi_0 | D | a^1\Delta_g \chi_v \rangle = \left(\frac{\partial D_{b-a}}{\partial q} \right)_{R_0} \langle \chi_0 | q | \chi_v \rangle.$$

Положения равновесия и колебательные функции для состояний b , a и X считаем одинаковыми, что близко к реаль-

ности.^{9, 98} Рассчитанный момент перехода D_{b-a} для многих моделей сильно зависит от q в районе равновесного комплекса $O_2 + M$.^{12, 98, 99, 113} С учетом асимметричных колебаний в октаэдрической модели примесного центра $O_2 \cdot Ar_6$ радиационные константы скорости излучений переходов $a \rightarrow X$ и $b \rightarrow a$ близки к наблюдаемым.^{12, 51, 98}

Для переходов $a \rightarrow X$, $b \rightarrow a$ и $b \rightarrow X$ наиболее интенсивны 0–0-полосы, поскольку потенциальные кривые этих состояний имеют примерно одинаковые равновесные расстояния (см. рис. 1). Факторы Франка – Кондона (ФК) для этих полос близки к единице, тогда как для вибронных повторений факторы ФК пренебрежимо малы. Для O_2 в газовой фазе даже полосы 0–1 малоинтенсивны. Помимо факторов ФК здесь необходимо учитывать и зависимость момента перехода от межатомного расстояния r . Магнитный момент перехода (см. формулу (12)) быстро возрастает с расстоянием r , поскольку разность энергий в знаменателе уравнения (11) уменьшается до нуля в пределе $r \rightarrow \infty$. Прямым интегрированием по r для магнитного момента перехода $b \rightarrow X$ в молекуле O_2 найдены значения коэффициента Эйнштейна в случае спонтанного излучения этого перехода, равные 0.0047, 0.0064 и 0.0003 с^{-1} для полос 0–1, 1–0 и 2–0 соответственно.⁵⁰ Эти коэффициенты близки к измеренным,⁹ и их отношения не равны отношениям факторов ФК.

Отклонения от эффектов ФК получены также и для перехода $a \rightarrow X$.^{12, 86} Помимо 0–0-полосы перехода $a \rightarrow X$ (1.27 мкм) Чоу и Хан¹¹⁴ обнаружили в спектрах хлорсодержащих органических растворителей ($C_2H_4Cl_2$, $C_3H_5Cl_3$ и др.) новую очень слабую полосу излучения в районе 1.4 мкм, сдвинутую в красную область относительно 0–0-полосы на частоту колебаний связи C–Cl. Похожие слабые полосы найдены в других галогенсодержащих растворах.¹¹⁴ Они соответствуют переходу $a \rightarrow X$ в O_2 и одновременному колебательному возбуждению молекулы растворителя.

Понимание природы таких кооперативно-вибронных переходов принципиально важно для теории синглетного состояния ($a^1\Delta_g$) кислорода в растворах. Если учесть эти переходы, то мы получим прямое подтверждение как формул (11), (16), так и бимолекулярной модели комплекса кислорода с растворителем в качестве главного источника индуцирования излучения запрещенного перехода $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$.¹¹³

Модель комплекса O_2 с CH_3Cl , использованная в расчетах¹¹³ момента перехода D_{b-a} и его производной (см. уравнение (19)), приведена на рис. 4. Дипольный момент кооперативно-вибронного перехода $a \rightarrow X$ с одновременным колебательным возбуждением связи C–Cl в молекуле CH_3Cl можно рассчитать по формуле (19) с учетом стандартного интеграла

$$\langle \chi_0 | q | \chi_v \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}},$$

где μ — приведенная масса, а ω — частота колебаний.

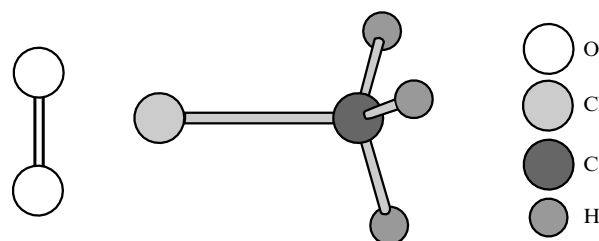


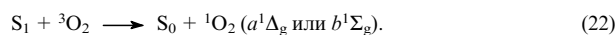
Рис. 4. Схема строения комплекса столкновения $O_2 + CH_3Cl$. Колебание C–Cl модулирует межмолекулярное расстояние в равновесном комплексе.

Колебания связи C—Cl в равновесном комплексе модулируют межмолекулярное расстояние, это, в свою очередь, сильно влияет на индуцируемый межмолекулярным взаимодействием момент электронного перехода $a \rightarrow X$. Дипольный момент кооперативно-вибронного перехода (см. уравнение (19)) оценен равным $1.42 \cdot 10^{-5} \text{ e} \cdot \text{Å}$.¹¹³ Это дает радиационную константу скорости 0.0056 c^{-1} , что в ~ 100 раз меньше, чем типичные константы скорости фундаментального 0–0-перехода $a-X$ молекулы O_2 в подобных растворителях (см. табл. 1). Данная оценка хорошо согласуется с результатами Чоу и Хана:¹¹⁴ полоса нового излучения в ~ 100 раз слабее по интенсивности, чем 0–0-полоса перехода $a \rightarrow X$.

Поглощение инфракрасного теплового излучения гомоядерными молекулами O_2 и N_2 строго запрещено правилами отбора. Однако известно слабое поглощение ИК-излучения воздухом на длине волны 6.4 мкм. Теория интенсивности колебательных переходов неразрывно связана с теорией усиления полос поглощения кислорода в электронных спектрах. Оптимизация геометрии комплексов $\text{O}_2 + \text{Ag}$ позволила рассчитать сдвиги ИК-полос в разных возбужденных состояниях молекулы O_2 и интенсивность этих полос. Особенно следует подчеркнуть предсказание теории⁹⁸ о влиянии межмолекулярного взаимодействия на метастабильное состояние $\text{O}_2(^5\Pi_g)$ и его ИК-спектр поглощения. Это состояние образуется при рекомбинации атомов $\text{O}(^3P)$ в атмосфере и соответствует слабосвязанному комплексу или бирадикальной паре $\text{O}(^3P) \cdots \text{O}(^3P)$ при большом межатомном расстоянии (2.2 Å). При этом энергия связи (0.12 эВ) и частота колебаний (113 cm^{-1}) необычайно малы для двухатомной молекулы.⁹⁸ Недавно этот ассоциат был обнаружен по квинтет-квинтетному переходу в состояние ионной пары.⁹⁴ В соответствии с расчетом, проведенным для комплекса $\text{O}_2 + \text{Ag}$, наибольшее усиление ИК-поглощения происходит именно в состоянии $^5\Pi_g$ (см.⁹⁸). Слабосвязанные молекулы O_2^* могут «прилипать» к инертным газам или аэрозольным частицам, что должно обнаружиться по их ИК-спектрам. При рекомбинации атомов $\text{O}(^3P)$ образуются также более устойчивые состояния $^1\Sigma_u^+$, $^3\Sigma_u^+$, $^3\Sigma_u^-$ молекул O_2^* ; при этом выделяется энергия, под действием которой комплекс кислорода с аэрозолем распадается. Только метастабильные квинтеты могут легко релаксировать, оставаясь связанными с третьей частицей (аэрозолем). Проверка этих предсказаний представляется важной для развития фотохимии атмосферы.

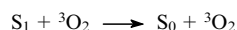
4. Оптические эффекты, вызванные столкновением молекул кислорода и органического красителя

Среди многочисленных оптических эффектов^{1,2} рассмотрим усиление интенсивности поглощения при переходе $S_0 \rightarrow T_1$ в красителе, тушение его люминесценции и ряд кооперативных переходов.^{27,69–71,73–88,98–122} Для молекул органических красителей характерны развитая цепь π -сопряжения, наличие легко возбудимых π -электронов, низкие энергии триплетных состояний и высокая поляризуемость.^{2,7} Поэтому эффекты межмолекулярного взаимодействия проявляются наиболее ярко при взаимном влиянии на оптические свойства молекул кислорода и красителя. Вследствие столкновения возбужденной молекулы красителя с $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ образуется короткоживущий комплекс столкновения с константой равновесия, близкой к нулю.^{7,13} При этом в результате смешивания возбужденных состояний комплекса и электронно-колебательной релаксации могут протекать процессы тушения флуоресценции перехода $S_1 \rightarrow S_0$ в молекуле красителя.^{2,7,13}



Здесь S_0 и S_1 — основное и возбужденное синглетные состояния молекулы красителя.

Путем измерения выхода триплетных состояний (T_1) молекул пирена, антрацена и его перфтораналогов было показано,² что тушение флуоресценции идет по реакции (20) и продуктов переноса энергии (см. уравнение (21)) при этом не обнаружено. Давно замечено,² что скорость тушения флуоресценции кислородом несущественно меняется при переходе от органических молекул, для которых расщепление $S_1 - T_1$ таково, что реакция (21) экзотермична, к молекулам, для которых она сильно эндотермична. Реакция (22) запрещена по спине. Процесс прямого тушения



не зависит от специфики межмолекулярного взаимодействия, связанного с парамагнетизмом кислорода, поскольку не требуется изменения спина в индивидуальных молекулах; он не должен отличаться от тушения обычными диамагнитными молекулами и потому малоэффективен. В настоящее время общепринято, что тушение флуоресценции красителя кислородом обусловлено в основном процессом стимулирования интеркомбинационной конверсии (ИКК) с переходом из состояния S_1 в T_1 (см.^{1,2,13}). Теоретическое объяснение высокой эффективности процесса ИКК (20) дано на основе квантово-химических расчетов комплексов столкновения.^{27,70,71,103,109} Приведем некоторые примеры, включая новые расчетные данные.¹⁰⁷

Сначала в качестве упрощенной модели рассмотрим комплекс столкновения с этиленом. Этот ненасыщенный углеводород не является красителем, но имеет S_1 - и T_1 -состояния $\pi\pi^*$ -типа; расчет комплекса столкновения этилена с кислородом моделирует характерные черты межмолекулярного взаимодействия O_2 с π -системой. В данной модели молекула O_2 находится над плоскостью этилена на расстоянии R между центрами молекул; атомы кислорода и углерода образуют правильную трапецию $\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{C}$, аналогичную образованной атомами кислорода и азота в комплексе столкновения $\text{O}_2 + \text{N}_2$ (см. рис. 3). Расчет комплекса проведен¹⁰⁷ с помощью ограниченного по спине метода Хартри–Фока для открытых оболочек с учетом КВ в базисе 6-311G**активное пространство КВ включает все важнейшие орбитали кислорода, начиная с $3\sigma_g$ и заканчивая вакантной $3\sigma_u$ -МО. В расчет КВ включены также 6 орбиталей этилена.¹⁰⁷ Из-за расширения базисов АО и КВ данный метод¹⁰⁷ превосходит по точности метод, использованный в опубликованной ранее работе¹⁰⁹, хотя модели комплексов совпадают.

Сравнение результатов данного метода (рис. 5) с расчетом моментов синглет-синглетных переходов, проведенным в работе¹⁰⁹, показало, что расширение базиса КВ приводит к усилению ряда переходов, индуцированных столкновением. В первую очередь это касается перехода 1–4 (см. рис. 2) — кооперативного синглет-триплетного перехода в этилене с одновременным возбуждением состояния $a^1\Delta_g$ кислорода. Отмечено,¹⁰⁹ что данный переход мог бы наблюдаться в излучении как фосфоресценция красителя, со сдвигом полосы в красную сторону спектра на энергию кванта перехода $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^-$. Одновременно при столкновении молекул кислорода и красителя происходит тушение фосфоресценции красителя, поэтому наблюдать это кооперативное свечение довольно трудно. В принципе нельзя исключить, что при соответствующем подборе красителя и концентрации раствора кооперативное свечение может быть обнаружено.

Момент перехода 1–4 быстро уменьшается с ростом R (см. рис. 5); при $R = 4.2 \text{ Å}$ он становится наименьшим среди всех моментов переходов, индуцированных столкновением. Интересно сравнить его с моментом перехода 1–5 (переход

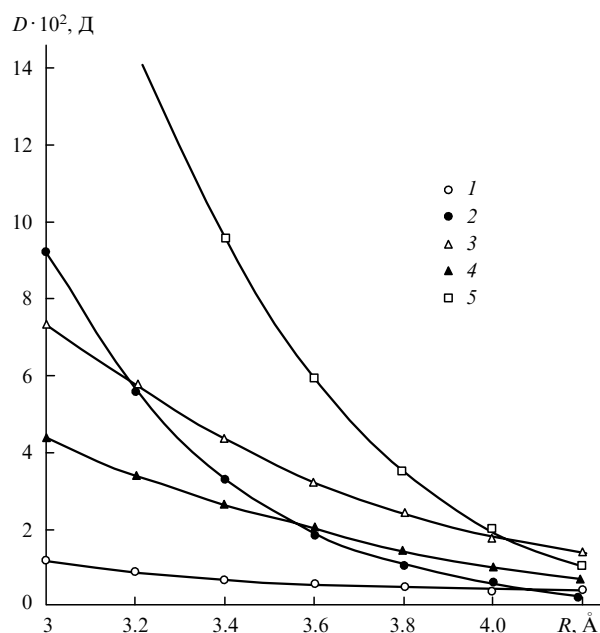


Рис. 5. Дипольные моменты синглет-синглетных переходов (D), индуцированные столкновением молекул кислорода и этилена, как функции от межмолекулярного расстояния (R). Расчет конфигурационного взаимодействия в базисе 6-311G** на молекулярных орбиталях с использованием ограниченного по спину метода Хартри–Фока. Переход (см. рис. 2): 1 — 3–1; 2 — 1–4; 3 — 1–5; 4 — 3–2; 5 — 4–5.

$a^1\Delta_g - c^1\Sigma_u^-$ в молекуле кислорода, частота которого близка к частоте полосы Чемберлена $a^1\Delta_g - A'^3\Delta_u$).⁹⁴ В матрице аргона обнаружен переход $a^1\Delta_g - c^1\Sigma_u^-$, интенсивность которого резко усилена по сравнению с интенсивностью переходов свободной молекулы кислорода,¹⁰⁸ что было объяснено сильным влиянием межмолекулярного взаимодействия на электродипольный момент данного перехода.^{98, 107, 109} Как видно из рис. 5, момент перехода 1–5 велик даже при больших межмолекулярных расстояниях; при $R = 4.2$ Å он является наибольшим среди всех рассчитанных моментов. В матрице инертного газа усиление переходов кислорода определяется асимметричными колебаниями решетки относительно O_2 ; оно зависит не столько от R , сколько от разности расстояний до ближайших соседей. Поэтому усиление интенсивности перехода $a^1\Delta_g - c^1\Sigma_u^-$ на дальних межмолекулярных расстояниях особенно важно для объяснения влияния матрицы на этот переход.¹⁰⁹

При сравнении переходов 1–5 и 1–4 видно, что последний становится более интенсивным при $R < 3.2$ Å (см. рис. 5). По данным работы¹⁰⁹, увеличение моментов переходов при сближении молекул нарастало не так быстро, как это показано на рис. 5, что можно объяснить менее гибким базисом 6-31G (см.⁹⁷) и меньшим учетом электронной корреляции в методе КВ по сравнению с рассчитанными позднее. Результаты нового расчета (см. рис. 5) лучше совпадают с опытными данными по определению радиационного времени жизни свечения $c^1\Sigma_u^- \rightarrow a^1\Delta_g$; они предсказывают также большую вероятность кооперативного перехода 1–4. Это дает основание надеяться, что при достаточно большой концентрации $O_2(a^1\Delta_g)$ в растворе данный переход может быть обнаружен и в поглощении.

Для перехода $b^1\Sigma_g^+ - a^1\Delta_g$ компонента (4) более активна (переход 3–2), чем другая квазивырожденная компонента (4a) состояния $a^1\Delta_g$ (переход 3–1), что согласуется с результатами упрощенного анализа формул (13), (14) и рис. 3.

Переход $b^1\Sigma_g^+ - a^1\Delta_g$ (3–2) сравнительно интенсивен при больших значениях R (3.8–4.2 Å), однако при меньших значениях R другие, более коротковолновые, переходы усиливаются значительно больше (см. рис. 5). Это связано с ростом вкладов от состояний с переносом заряда в термы с большей энергией.¹⁰⁹

Зависимость 5 на рис. 5 показывает быстрый рост вероятности перехода 4–5 при сближении молекул. Это кооперативный переход из триплетного состояния этилена в основное синглетное с одновременным возбуждением состояния $c^1\Sigma_u^-$ кислорода. При $R = 3$ Å дипольный момент данного перехода равен 0.2 Д, т.е. соизмерим с моментами разрешенных оптических переходов.¹³ Для многих красителей длина волны этого кооперативного перехода попадает в видимую область; его наблюдение в электрическом разряде может быть полезным при исследовании концентрации состояний $c^1\Sigma_u^-$ молекулы кислорода и при разработке новых химических лазеров.

Переход $S_0 - T_1$ в этилене становится разрешенным триплет-триплетным переходом в комплексе столкновения с кислородом (переход 0–6 на рис. 2).^{2, 12, 27, 70, 110} Формально момент перехода между чистыми конфигурациями $X^3\Sigma_g^- \cdot S_0 - X^3\Sigma_g^- \cdot T_1$ равен нулю; но поскольку вследствие КВ смешиваются триплетные состояния и добавляются примеси состояний с переносом заряда, а также триплетные состояния типа $X^3\Sigma_g^- \cdot S_1$, то переход 0–6 индуцируется при столкновении.^{70, 109} Переходы $S_0 - T_1$ наблюдали в этилене при добавлении кислорода под высоким давлением,¹¹¹ а также в растворах многих красителей.² Рассчитанная интенсивность¹⁰⁹ перехода 0–6 совпадает с экспериментальными данными,¹¹¹ и это дает основание считать, что расчеты¹⁰⁹ позволяют сделать сравнительные предсказания вероятности ряда других триплет-триплетных переходов, включая кооперативные возбуждения. Спрогнозированы новые интенсивные переходы, которые могут быть индуцированы столкновениями молекул кислорода и красителя.^{12, 27, 109}

Особый интерес представляет синглет-триплетный переход 6–7 между возбужденными состояниями S_1 и T_1 красителя: в контакте с триплетным ($X^3\Sigma_g^-$) кислородом он не просто становится дипольно-разрешенным триплет-триплетным переходом, но и приобретает максимальную интенсивность, что обусловлено сравнительно большими примесями состояний с переносом заряда.^{12, 70, 86, 99, 109} Действительно, состояние S_1 красителя имеет сравнительно высокую энергию (на 1.5–2 эВ больше, чем состояние T_1) и сильнее смешивается с состояниями с переносом заряда. В комплексе O_2 с этиленом дипольный момент перехода $X^3\Sigma_g^- \cdot S_1 - X^3\Sigma_g^- \cdot T_1$ равен 0.38 Д при межмолекулярном расстоянии $R = 3.6$ Å, близком к равновесному.⁹⁹ Соизмеримые (хотя и меньшие) величины получены для комплекса O_2 с нафталином и с традиционными красителями.¹⁰³ Таким «гигантским» усилением радиационного перехода $S_1 - T_1$, запрещенного в свободной молекуле красителя, объясняется высокая скорость тушения флуоресценции красителя.²⁷

Анализ расчетов, проведенных в работах^{99, 109}, позволил объяснить и известный факт усиления третьей полосы Герцберга ($X^3\Sigma_g^- - A'^3\Delta_u$) при высоком давлении кислорода или буферного газа, а также в матрицах инертных газов.^{9, 93, 103} Высокая интенсивность третьей полосы Герцберга и перехода $c^1\Sigma_u^- - a^1\Delta_g$, а также кооперативных переходов, включающих состояния Герцберга,¹⁰⁴ обусловлена тем, что молекулярные орбитали π_u перемешиваются с орбиталями растворителя гораздо более эффективно, чем π_g -орбитали.¹² Все особенности взаимодействия открытых оболочек кислорода с молекулами растворителя четко отражаются на усилении радиационных переходов. С учетом этого становятся понятными многочисленные оптические эффекты, вызван-

ные столкновением молекул кислорода и органического красителя.^{12, 86}

5. Связь между усилением радиационных переходов и тушением флуоресценции красителя

Механизм усиления радиационных синглет-триплетных переходов кислорода при столкновениях неразрывно связан с механизмом ускорения безызлучательной дезактивации $O_2(a^1\Delta_g)$ (см.^{26, 27, 81}) и других процессов тушения в контактном комплексе $O_2 + M$.^{2, 13, 112–137} В рамках модели дисперсионных сил индуцированный при столкновении электрический дипольный момент перехода в молекуле кислорода может взаимодействовать с моментами переходов в растворителе. Напомним, что диполь-дипольное взаимодействие всех виртуальных переходов в двух сблизившихся молекулах определяет дисперсионные силы притяжения между ними; это взаимодействие отвечает за диполь-дипольный безызлучательный перенос энергии, а также (частично) за тушение синглетного кислорода.^{1, 2, 27, 71, 115}

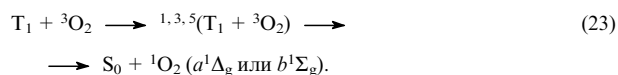
В работе²⁷ объяснены различные типы генерирования синглетного кислорода за счет диполь-дипольного переноса энергии и рассчитанных методом КВ моментов переходов в комплексах столкновения. Индуцированные столкновением дипольные моменты $S \rightarrow T$ -переходов (запрещенные в изолированных молекулах) обусловлены главным образом обменным взаимодействием; с учетом этого данный тип переноса энергии можно считать обменно-резонансным.¹⁰⁷ Однако при таком подходе²⁷ его скорость рассчитывается по формуле диполь-дипольного взаимодействия моментов индуцированных переходов. Так, тушение флуоресценции красителя можно объяснить усилением безызлучательного $S_1 \rightarrow T_1$ -перехода за счет столкновения с $O_2(X^3\Sigma_g^-)$: сравнительно большой дипольный момент $S_1 \rightarrow T_1$ -перехода (D_{S-T}), индуцированного столкновением молекул красителя и кислорода, интенсивно взаимодействует по диполь-дипольному механизму с моментами резонансных $T_{1,0} \rightarrow T_{1,v}$ -переходов между колебательными подуровнями высокочастотных колебаний $C-H$ ($O-H$) и их обертонов в молекуле красителя.^{2, 27} При этом становится понятным также вклад состояний с переносом заряда в механизм тушения, поскольку от них сильно зависит величина D_{S-T} .²⁷ Тушение состояний T_1 за счет переноса энергии на синглетный кислород зависит от усиления интенсивностей переходов $0-6$ и $1-3$ ($2-3$), а также перехода $a-X$; все они становятся дипольно-разрешенными при столкновении.²⁷ Применимость диполь-дипольного механизма обоснована тем, что расстояние между «излучающим» осциллятором (индуцированный дипольный момент $S_1 \rightarrow T_1$ -перехода) и «поглощающими» осцилляторами (обертона) заметно больше размеров самих осцилляторов:² длины обоих «диполей» не превышают $0.1 \text{ \AA}$.

Дипольные моменты $S_1 \rightarrow T_1$ -переходов в комплексах O_2 с этиленом²⁷ и нафталином,¹⁰³ рассчитанные по методу МЧПДП КВ, равны 0.02 и 0.01 Д соответственно при межмолекулярном расстоянии $3.2 \text{ \AA}$. Значение D_{S-T} быстро нарастает при дальнейшем сближении молекул,^{27, 87} однако в газе (при обычном давлении) такого сближения трудно достичь. Вектор диполя D_{S-T} ориентирован между центрами молекул и достаточно удален от осцилляторов $C-H$ -колебаний. Размер и ориентация последних сопоставимы с аналогичными параметрами при смещении атомов водорода.^{2, 86} Детали теории безызлучательных переходов при неадиабатическом возмущении рассмотрены в работе². Расчеты скорости тушения флуоресценции красителей кислородом за счет усиления безызлучательного $S_1 \rightarrow T_1$ -перехода дают значения констант скорости порядка $10^{13} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, т.е. значительно выше диффузионных.²⁷

6. Сенсibilизация молекулы $O_2(a^1\Delta_g)$

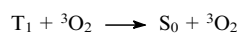
Чаще всего синглетный кислород генерируется за счет фотосенсибилизации — переноса энергии с возбужденного состояния сенсибилизатора на $O_2(^3\Sigma_g^-)$. В качестве сенсибилизаторов могут выступать многие красители, поглощающие свет в видимой области, в частности широко распространенные природные вещества, такие как хлорофилл, гем, протопорфирин и другие производные порфина. Поэтому синглетный кислород играет важную роль во многих фотобиологических процессах.

Возбужденное синглетное состояние сенсибилизатора-красителя (S_1), возникшее при поглощении кванта света, эффективно тушится за счет процесса ИКК (см. уравнение (20)), индуцированного кислородом, либо за счет быстрого мономолекулярного перехода в состояние T_1 . Долгоживущее состояние T_1 при столкновении с $O_2(^3\Sigma_g^-)$ порождает квинтетное, триплетное и синглетное состояния комплекса столкновения. Последнее может распасться на продукты без запрета по спину



Процесс тушения фосфоресценции триафлавина, адсорбированного на силикагеле (реакция (23)), был предложен Каутским еще в 1931 г.^{2, 7} Эксперименты проводили в откачанном сосуде при низкой концентрации добавляемого кислорода. Тушение было объяснено образованием активного кислорода в синглетном состоянии. По гипотезе Каутского, 1O_2 достигал противоположной поверхности зерна силикагеля с адсорбированным красителем и превращал его в окрашенную форму. Гипотеза Каутского была вскоре забыта, и тушение состояний T_1 органических молекул объясняли образованием нестабильных промежуточных пероксидов (молоксидов).⁷ Только 30 лет спустя идеи Каутского были полностью подтверждены.^{1, 2, 7} Кислород эффективно тушит состояния T_1 всех изученных органических молекул в парах, жидких растворах, адсорбатах и полимерах (где возможна диффузия O_2).^{1, 2} Константа скорости тушения триплетов кислородом ($k_T^{O_2}$) примерно на порядок меньше константы скорости диффузии (k_d).

Поскольку квинтетное, триплетное и синглетное состояния комплекса столкновения равновероятны, то на девять столкновений в среднем приходится пять квинтетов, три триплет и один синглет; только для последнего реакция (23) разрешена по спину и только он способен давать синглетный кислород. В этом случае $k_T^{O_2} \leq (1/9)k_d$, что согласуется со многими (но не всеми) экспериментальными данными.^{1, 2} Процесс полного тушения



может начинаться из триплетного состояния комплекса,²⁷ он также дает вклад в $k_T^{O_2}$. Измерения квантового выхода подтверждают важность этого канала тушения.¹³¹ Измерения константы скорости тушения состояний T_1 каротиноидов дали значения $k_T^{O_2} \approx 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. В этом случае образование $O_2(a^1\Delta_g)$ невозможно, так как его энергия превышает энергию T_1 -состояний,^{1, 131} что также свидетельствует о важности канала полного тушения.

IV. Тушение молекулы $O_2(a^1\Delta_g)$

Перенос энергии электронного возбуждения $O_2(a^1\Delta_g)$ на колебательные степени свободы партнера по столкновению — основной механизм тушения синглетного кислорода в газовой и жидкой фазах.^{2, 12, 26, 78, 116–122} В чистом виде этот механизм реализуется для тех тушителей, молекулы которых

имеют высокие окислительные потенциалы или большую энергию триплет-возбужденных состояний: для них механизм переноса заряда¹¹⁹ или тушение путем переноса электронной энергии на триплет невозможны.¹ Энергия электронного возбуждения $O_2(a^1\Delta_g)$ превращается в колебательную, вращательную или кинетическую поступательную энергию тушителя. Хуже всего синглетный кислород тушится инертными газами¹ (для аргона константа скорости тушения второго порядка $k_Q^A = 5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$); атомы в газовой фазе не имеют колебательных степеней свободы и не могут эффективно превращать энергию электронного возбуждения $O_2(a^1\Delta_g)$ в тепло. Зато такие газы, как H_2 ($k_Q^A = 2800 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), NH_3 ($k_Q^A = 2600 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), пары C_6H_6 ($k_Q^A = 3200 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) и воды ($k_Q^A = 4900 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) являются наиболее эффективными тушителями.^{1,118} Все гидриды имеют высокочастотные колебания X—H-связей (например, $\omega_{\text{сим}} = 2916 \text{ см}^{-1}$ в молекуле CH_4 , $\omega_{\text{асим}} = 3939 \text{ см}^{-1}$ в молекуле H_2O , $\omega_e = 4401 \text{ см}^{-1}$ в молекуле H_2);^{2,9} для них достаточно двух-трех колебательных квантов, чтобы поглотить энергию синглетного кислорода (7918 см^{-1}). Молекулы, не содержащие связей C—H или O—H, такие как CS_2 , CCl_4 , тушат синглетный кислород значительно хуже.^{1,78}

Первые измерения времени жизни синглетного кислорода в растворах были проведены непрямыми химическими методами.^{78,120–122} При проведении стационарного фотоокисления бензофурана в растворе с изменяющейся концентрацией β -каротина, который физически тушит $O_2(a^1\Delta_g)$,¹²² можно определить произведение $\tau_\Delta k_Q^A$. Предполагая, что константа скорости k_Q^A для β -каротина является диффузионно-контролируемой (как показано в работе¹²⁰), Юнг с соавт.¹²² нашел $\tau_\Delta = 5.5 \text{ мкс}$ в метаноле.¹²² Позднее^{77,78,121} с применением импульсных лазеров были осуществлены прямые измерения времени жизни синглетного кислорода в растворах (в метаноле получено большее значение — $\tau_\Delta = 9.5 \text{ мкс}$).^{1,106} Меркел и Кернс⁷⁸ первыми отметили значительные изменения τ_Δ для разных растворов и применили теорию переноса энергии электронного $a^1\Delta_g$ -возбуждения кислорода на колебания растворителя. Эти результаты многократно уточнялись в дальнейшем.^{1,73–77,101–106,116–118} По последним данным,^{1,102} значение τ_Δ варьируется от 3.1 мкс (H_2O) до 128 мс (CCl_4) и 309 мс ($C_{10}F_{18}$), т.е. в пределах пяти порядков.

Предложено несколько количественных теорий тушения $O_2(a^1\Delta_g)$ за счет переноса энергии электронного возбуждения на колебания растворителя.^{1,26,78,116,118} (Такой перенос называют e—v-дезактивацией.^{1,76}) Меркел и Кернс⁷⁸ применили теорию диполь-дипольного переноса энергии и связали τ_Δ с оптической плотностью (ОП) ИК-поглощения растворителя на длинах волн вибронных полос 0—0 и 0—1 перехода $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ (соответственно 1270 и 1592 нм)

$$\frac{1}{\tau_\Delta} = 0.5(\text{ОП}_{1270}) + 0.05(\text{ОП}_{1592}) + \quad (24)$$

+ поправки более высокого порядка.

Роджерс¹¹⁷ измерил τ_Δ для ряда растворителей и определил константы скорости второго порядка для тушения $O_2(a^1\Delta_g)$ молекулами растворителя A ($1/\tau_\Delta = k_{Q,A}^A[A]$); затем измерил τ_Δ в бинарных смесях растворителей A и B и показал выполнимость уравнения

$$\frac{1}{\tau_\Delta} = k_{Q,A}^A[A] + k_{Q,B}^A[B]. \quad (25)$$

Работа¹¹⁷ была не только полезна для практических оценок, но и подтвердила, что тушение синглетного кисло-

рода носит бимолекулярный характер и в жидкой фазе. Еще один важный вклад внесли Херст и Шустер,¹¹⁶ которые провели тщательный отбор растворителей. Для серии молекул ароматических соединений $C_6H_nF_{6-n}$ ($n = 1-5$) была найдена линейная корреляция величины $1/\tau_\Delta$ с концентрацией атомов водорода на 1 моль соединения, что позволило ввести константы скорости тушения второго порядка k_{CH}^A за счет одной химической связи C—H (независимо от числа атомов фтора в молекуле). Это означало, что некое специфическое свойство C—H-связей определяет тушащую способность растворителя; при этом донорно-акцепторные взаимодействия в данных растворах не играют роли (поскольку исследованные фторбензолы проявляют свойства доноров). Однако это не значит, что такие взаимодействия не важны для тушения $O_2(a^1\Delta_g)$ в других средах (например, в растворах порфиринов).

В работе¹¹⁶ проведено сравнение зависимости $1/\tau_\Delta$ от концентрации C—H-связей и от членов формулы (24), содержащих ОП. Оказалось, что зависимость от [CH] точнее отражает влияние растворителя на скорость тушения, а результаты расчета по формуле (24) плохо совпадают с экспериментальными значениями $1/\tau_\Delta$. Оба параметра взаимосвязаны (чем больше [CH], тем больше ОП), однако оптическая плотность ИК-поглощения напрямую зависит от дипольного момента перехода, так что результаты работы¹¹⁶ ставят под сомнение диполь-дипольный механизм переноса энергии. Очевидно, что обменный механизм наряду с диполь-квадрольным механизмом²⁶ также дает вклад в тушение через e—v-дезактивацию.

Херст и Шустер¹¹⁶ предложили формулу для константы скорости тушения второго порядка (k_{XY}^A) за счет химической связи X—Y в молекуле растворителя

$$k_{XY}^A = C_\Delta \sum_{mn} F_m F'_n R_{mn}. \quad (26)$$

Здесь C_Δ — матричный элемент электронного взаимодействия, содержащий член типа (11) и не зависящий от растворителя, F_m и F'_n — факторы Франка—Кондона для вибронной полосы (0—m) перехода $a \rightarrow X$ и для колебательного перехода (0—n) связи X—Y; множитель R_{mn} характеризует расстройку резонанса между этими двумя переходами. Некоторые константы скорости тушения синглетного кислорода k_{XY}^A , предложенные Херстом и Шустером,¹¹⁶ приведены в табл. 3; виден большой разброс значений этой величины.

Шмидт и Брауэр¹¹⁸ исследовали слаботушащие растворители, изотопную модификацию $^{18}O_2$, а также усовершенствовали теорию Херста и Шустера. Измеренные константы скорости тушения синглетного кислорода для большого числа растворителей неплохо описываются формулой^{1,116,118}

$$k_Q^A = \sum_{XY} N_{XY} k_{XY}^A, \quad (26a)$$

Таблица 3. Константы скорости второго порядка k_{XY}^A процесса тушения $O_2(a^1\Delta_g)$ за счет валентных колебаний связей X—Y в молекуле растворителя.¹¹⁶

Связь X—Y	Волновое число колебания, см^{-1}	k_{XY}^A , $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
O—H	3500	2000
O—D	2550	150
C—H	3050	420
C—D	2240	17

где N_{XY} — число связей $X-Y$, расположенных на периферии молекулы растворителя и доступных для взаимодействия с молекулярным кислородом.

Тушение синглетного кислорода помимо диполь-дипольного взаимодействия может быть обусловлено диполь-квадрупольным взаимодействием.^{2, 26} Квадрупольный момент перехода $a-X$ был впервые оценен в работе²⁶: показано, что он заимствуется из квадрупольного момента перехода $b^1\Sigma_g^+ - a^1\Delta_g$, разрешенного по спину. Механизм заимствования полностью аналогичен механизму, описываемому формулой (16), и обусловлен смешиванием X - и b -состояний (9) и (10) за счет СОВ; при этом в формуле (16) необходимо заменить оператор дипольного момента (D) на оператор квадрупольного момента (Q). Квадрупольный момент перехода $a-X$ равен

$$Q_{a-X} = -cQ_{a-b} = 0.0038 \text{ е} \cdot \text{\AA}^2.$$

Он дает пренебрежимо малый вклад в излучательную способность,¹² но существенный вклад в тушение состояния $O_2(a^1\Delta_g)$ за счет диполь-квадрупольного взаимодействия.²⁶

Индуктированный при столкновении дипольный момент перехода $a-X$ в кислороде также взаимодействует с моментами слабых обертоновых ИК-переходов в растворителе и тушит фосфоресценцию O_2 .²⁷ В обоих случаях константа скорости тушения должна зависеть от перекрывания спектров свечения синглетного кислорода и ИК-поглощения обертонов растворителя. Оба предсказания находятся в полукоррелированном согласии с косвенными измерениями τ_A .^{2, 26, 78} Однако такая корреляция не была подтверждена при прямых (более точных) измерениях времени жизни $O_2(a^1\Delta_g)$,^{116–118} очевидно, из-за дополнительных вкладов в механизм тушения, которые еще не обсуждались в литературе.

Выше было отмечено, что в работах^{28, 113} дано объяснение удивительному спектральному явлению — наблюдению кооперативно-вибронного излучения синглетного кислорода в растворах галогенсодержащих углеводородов. При этом длина волны перехода $a-X$ была сдвинута в красную область на энергию кванта колебаний растворителя.¹¹⁴ Дипольный момент $a-X$ -перехода кислорода в растворе индуцируется столкновением O_2 с молекулой растворителя (M) и сильно зависит от расстояния между молекулами (R). Колебания связи $C-Cl$ в молекуле M при столкновении O_2 и растворителя (см. рис. 4) сильно влияют на величину R и порождают производную от дипольного момента перехода $a-X$ по R . Эта производная и определяет вероятность кооперативно-вибронного излучения синглетного кислорода со сдвигом на частоту колебаний связи $C-Cl$ в красную сторону.^{28, 113} В кислороде происходит переход $a \rightarrow X$ с одновременным возбуждением колебания связи $C-Cl$ в молекуле растворителя. Расчет производной в уравнении (19) дает правильную оценку интенсивности этого одновременного перехода в двух молекулах.^{28, 113} Его интенсивность на два порядка слабее интенсивности перехода $a-X$ (см.²⁸), что согласуется с экспериментальными данными.¹¹⁴

Теория, рассмотренная в работе¹¹³, важна не только для понимания слабого кооперативного свечения,¹¹⁴ но и для объяснения отклонений в скорости тушения $O_2(a^1\Delta_g)$ от рассчитанных с использованием простой теории индуктивно-резонансного переноса энергии на колебания растворителя.^{1, 2, 26, 60, 78} Скорость тушения синглетного кислорода не всегда коррелирует с интегралом перекрывания спектров свечения $a \rightarrow X$ и ИК-поглощения обертонов растворителя.^{1, 60, 78} Кооперативно-вибронный переход имеет другую частоту, отличную от собственных частот кислорода, учтенных в уравнении (24), и момент этого перехода эффективно взаимодействует с колебаниями в молекуле растворителя. Движущая сила переноса энергии по существу сводится к

взаимодействию между колебаниями в молекуле растворителя и электронным движением в молекуле O_2 с учетом СОВ (см. уравнение (11)). Электронно-колебательное взаимодействие в контактном комплексе $O_2 + M$ напрямую связывает электронную волновую функцию состояния $O_2(a^1\Delta_g)$ с межмолекулярными и внутренними колебаниями в молекуле M . В формуле (19) межмолекулярное расстояние q определяет не только электронно-колебательный вклад в дипольный момент кооперативного перехода, но и смешивание с колебаниями молекулы растворителя. Интенсивность кооперативного перехода крайне мала, однако вследствие прямого характера обмена энергии с колебаниями растворителя он может давать заметный вклад в тушение синглетного кислорода. Заметим, что результаты, полученные с помощью простой теории индуктивно-резонансного переноса энергии на колебания растворителя, наиболее сильно отклоняются от экспериментальных данных для растворителей, содержащих галогены.²⁶

Другим важным механизмом тушения $O_2(a^1\Delta_g)$ является учет КВ и СОВ при смешивании с состояниями переноса заряда.¹¹⁵ Механизм переноса заряда в отличие от универсального механизма $e-v$ -деактивации проявляется только для молекул с низким окислительным потенциалом (≤ 1.9 В относительно н.к.э.).¹ Важно не путать данный механизм с реальным переносом заряда, который протекает как кинетическая стадия процесса тушения.^{1, 115} На наш взгляд, такая путаница^{119, 121} часто имеет место при обсуждении механизма тушения $O_2(a^1\Delta_g)$. Зависимость константы скорости тушения ($k_Q^A = 1/\tau_A$) от потенциала ионизации (ПИ) тушителя обнаружена давно.^{119–122} Замечено, что алифатические амины не вступают в химические реакции с $O_2(a^1\Delta_g)$, но эффективно ингибируют окисление других соединений, обладающих высокой реакционной способностью по отношению к синглетному кислороду.^{2, 119} Учитывая рост $\lg k_Q^A$ с уменьшением ПИ амина, можно предположить,¹¹⁹ что конфигурации с переносом заряда (КПЗ) примешиваются к состояниям $a^1\Delta_g$ и $^3\Sigma_g^-$ и каким-то образом усиливают СОВ между ними. Объяснение этого механизма (важного и для понимания биохимической активации кислорода) дано в работе¹¹⁵.

Запишем волновые функции состояний $a^1\Delta_g$ и $^3\Sigma_g^-$ в комплексе столкновения с молекулой амина в виде^{12, 115}

$$^3\Psi_0 = |S_0^3\Sigma_{g,0}^- \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|a\bar{a}\pi_x\bar{\pi}_y| - |a\bar{a}\pi_y\bar{\pi}_x|), \quad (27)$$

$$^1\Psi_1 = |S_0^1\Delta_g \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|a\bar{a}\pi_x\bar{\pi}_x| - |a\bar{a}\pi_y\bar{\pi}_y|). \quad (28)$$

Здесь a означает верхнюю занятую молекулярную орбиталь (ВЗМО) алифатического амина в основном синглетном состоянии S_0 , т.е. орбиталь неподеленной пары атома азота. Электроны внутренних оболочек не рассматриваются. Заметим, что волновая функция (27) отличается от таковой в работе¹¹⁵ перестановкой двух МО, а значит, и знаком детерминанта. Перенос заряда с амина на вырожденные орбитали молекулы кислорода $\pi_{g,x}$ и $\pi_{g,y}$ дает четыре КПЗ: два вырожденных синглета и два триплета имеются в радикальной паре $\{D^+ \cdot O_2^-\}$, возникшей в результате переноса заряда (D — донор электронов).¹¹⁵ Рассмотрим только те из них, которые важны для объяснения механизма тушения,

$$^3\Psi_{ct, \gamma} = |D^+ \cdot O_2^- \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\pi_y\bar{a}\pi_x\bar{\pi}_y| - |\bar{a}\pi_y\pi_x\bar{\pi}_x|), \quad (29)$$

$$^1\Psi_{ct, \gamma} = |D^+ \cdot O_2^- \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\bar{a}\pi_x\pi_x\bar{\pi}_y| + |\pi_x\bar{a}\pi_y\bar{\pi}_x|). \quad (30)$$

Анализ межмолекулярного взаимодействия по методу КВ показал, что в комплексе столкновения происходит эффективное смешивание триплетных конфигураций (27) и (29). Синглетные состояния (28) и (30) обладают иной симметрией по отношению к отражению в плоскости $O-O-N$ и тоже эффективно смешиваются между собой за счет КВ. При этом вторая синглетная компонента (4а) не может смешиваться с КПЗ (30). С учетом межмолекулярного взаимодействия по методу КВ получаем состояния ${}^3\Psi_0 + \varepsilon {}^3\Psi_{ct_y}$ и ${}^1\Psi_1 + \delta {}^1\Psi_{ct_x}$, которые сильно взаимодействуют между собой за счет СОВ.¹¹⁵ Матричный элемент оператора СОВ между ними включает интеграл

$$\varepsilon\delta^* \langle {}^3\Psi_{ct_y} | H_{so} | {}^1\Psi_{ct_x} \rangle = \frac{\varepsilon\delta^*}{2} \langle \pi_y | B_z | \pi_x \rangle = \frac{\varepsilon\delta^* i}{2} \zeta_O, \quad (31)$$

где ε и δ — коэффициенты примесей к состояниям $a^1\Delta_g$ и $X^3\Sigma_g^-$ соответственно.

В формулах (27), (29), (31) даны волновые функции триплетных состояний с проекцией полного спина на ось z , равной нулю. При их сравнении с формулой (8) можно отметить, что СОВ между КПЗ (29) и (30) сводится к тому же интегралу между вырожденными орбиталями $\pi_{g,x}$ и $\pi_{g,y}$ молекулы кислорода, что и в матричном элементе СОВ между состояниями (5). Таким образом, в работе¹¹⁵ показано, что при наличии примесей КПЗ всегда возникает СОВ между состояниями $a^1\Delta_g$ и $X^3\Sigma_g^-$, что ускоряет безызлучательный переход и тушение синглетного кислорода. Коэффициенты примесей ε и δ к состояниям становятся значимыми только для молекул-тушителей с низким окислительным потенциалом (≤ 1.9 В относительно н.к.э.). В противном случае энергия КПЗ слишком высока, а коэффициенты примесей КПЗ в уравнении (31) пренебрежимо малы. Расчеты^{12, 27, 34, 70, 99, 103} показали, что для молекул с потенциалом ионизации > 10.5 эВ величины ε и δ не превышают 0.01; при этом интегралы (31) пренебрежимо малы.

Конфигурации с переносом заряда (29) и (30) отличаются спином, а также заселенностью орбиталей $\pi_{g,x}$ и $\pi_{g,y}$. Матричный элемент оператора СОВ между ними можно трактовать как «перескок» электрона с МО $\pi_{g,y}$ на орбиталь $\pi_{g,x}$ с переворотом спина. Такой «перескок» равнозначен повороту орбитали, т.е. возникновению орбитального углового момента или кругового тока. Последний создает магнитный момент, который взаимодействует со спином. Поскольку речь идет о квантовом эффекте синглет-триплетного перехода, то его наглядная интерпретация, строго говоря, недопустима.¹⁵ Однако упрощенное представление о «перескоке» электрона и вращении орбитали помогает выявить суть механизма тушения синглетного кислорода аминами за счет примесей состояний с переносом заряда.

Усиление СОВ (в той или иной степени) между состояниями $a^1\Delta_g$ и ${}^3\Sigma_g^-$ молекулы O_2 за счет вкладов КПЗ всегда имеет место в комплексах столкновения. Оно определяется весовыми вкладами примесей ε и δ , которые велики только в случае донорных неподеленных электронных пар с низким потенциалом ионизации при локальном характере донорно-акцепторного взаимодействия.¹¹⁵ Точно определить вклады различных механизмов в константу скорости тушения k_Q^A пока не представляется возможным из-за трудностей учета колебательных мод молекул растворителя в ближайшем окружении молекулы $O_2(a^1\Delta_g)$. Концепция примесей состояний с переносом заряда (см. уравнения (29)–(31)) принципиально важна при анализе механизмов биохимической активации кислорода оксидазами.

V. Биохимическая активация молекулярного кислорода

Академик А.Н.Бах около ста лет тому назад впервые подошел к изучению дыхания с позиции активации кислорода.^{137–139} Исходя из представлений классической химии, он предполагал необходимость разрыва одной из связей двухвалентного кислорода и освобождение валентности для соединения с другими веществами. Энергия для такой активации, по Баху, должна обеспечиваться ненасыщенными соединениями, которые легко окисляются; O_2 соединяется с ними с образованием пероксидов, которые расщепляются под действием ферментов, и кислород переносится на другие субстраты, не способные непосредственно соединяться с кислородом воздуха.¹³⁷ Очевидно, что в то время не могли быть учтены специфические квантовые особенности движения микрочастиц, составляющих молекулы, в частности спин. Энергия магнитных взаимодействий, связанных со спином, невелика, однако ее необходимо учитывать при исследовании не только расщепления линий в атомных оптических спектрах и в спектрах ЭПР радикалов,^{13, 38, 46–49, 84, 138, 139} но и механизмов протекания ряда химических реакций.^{12, 37, 140–149} Несмотря на бурный прогресс биохимии и детализацию молекулярных механизмов действия множества ферментов, природа биоактивации кислорода остается неясной.^{5, 6, 150, 151} Как будет показано ниже, именно магнитные и обменные спин-эффекты часто ответственны за активацию молекулярного кислорода коферментами оксидаз. Природа этих эффектов имеет много общих черт с теми механизмами, которые были рассмотрены выше при анализе фотофизических свойств кислорода.

1. Роль спина в химических реакциях с участием кислорода

Наличие двух неспаренных электронов на антисвязывающих π_g -МО определяет специфичность взаимодействия молекулярного кислорода с радикалами (горение) и химически стабильными диамагнитными веществами (медленное окисление). Наличие двух антисвязывающих π_g -вакансий позволяет превращать O_2 в анионы O_2^- и O_2^{2-} , образование последних сильно зависит от присутствия доноров электронов (ферментов) и магнитных возмущений, влияющих на спиновые запреты.

В 1937 г. Л.Полинг обнаружил, что с увеличением pH раствора уменьшается магнитный момент гемопротейнов. Эффект был объяснен переворотом спина иона железа за счет небольших изменений в координации лигандов.⁵ Полный спин иона Fe^{3+} определяется числом неспаренных электронов на 3d-оболочке металла. Состояние с низким спином ($S = 3/2$) стабилизируется с ростом pH по сравнению с состоянием $S = 5/2$, и переход между ними индуцирован спин-орбитальным взаимодействием в 3d-оболочке металла. В слабом поле лигандов недозаполненная 3d-оболочка имеет вырожденные орбитали и состояния с разными спинами имеют близкие энергии. Напомним, что квантовое число спина одного электрона ($S = 1/2$) определяет абсолютную величину вектора момента импульса

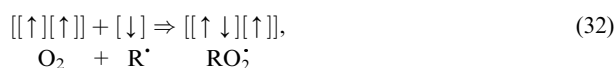
$$\sqrt{S^2} = \sqrt{S(S+1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar.$$

Спины электронов складываются по правилам квантового сложения векторов,¹⁵ так что при «антипараллельных» спи-

нах (все спины спарены) полный спин молекулы равен нулю, и такое состояние называют синглетным. Большинство химически стабильных органических веществ и продуктов их окисления диамагнитны, т.е. не имеют собственного магнитного момента: из-за насыщения химических валентностей все спины спарены, полный спин молекулы $S = 0$. Спины могут «расспариваться» под действием света, когда один электрон переходит на вакантную молекулярную орбиталь, в соответствии с принципом Паули оба спина могут быть параллельными (полный спин $S = 1$). Такое возбужденное состояние называют триплетным, из-за трех возможных ориентаций вектора полного спина $M_S = \pm \hbar, 0$.

Синглет-триплетные переходы запрещены по спину;¹⁵ этот запрет, как известно, является строгим, поскольку может быть снят только за счет магнитных взаимодействий, которые намного слабее электрических.¹³ Последние определяют энергии химических связей и возбужденных состояний, пути химических реакций. Спин влияет на энергию через обменное взаимодействие.¹⁵ Слабое СОВ слегка «смешивает» синглетные и триплетные состояния в молекулах, что дает ненулевую скорость $S \rightarrow T$ -переходов, которые наблюдаются в виде фосфоресценции и хорошо известны в фотохимии.^{2, 7, 13} Безызлучательные $S \rightarrow T$ -переходы играют важную роль и в темновых реакциях, в частности в катализе.^{12, 32} Слабое СОВ играет роль «ключа», легкий поворот которого открывает «тяжелую дверь»: вместо преодоления большой энергии активации в синглетном состоянии система реагентов выбирает иной путь химического превращения с малым активационным барьером в триплетном состоянии. Напомним, что обменный интеграл входит с разными знаками в энергию состояний S и T ; в S -состоянии два радикала образуют химическую связь, а в T -состоянии — отталкиваются.¹⁵

В отличие от большинства химически стабильных органических веществ молекула O_2 имеет триплетное основное состояние: два неспаренных электрона на двух вырожденных $\pi_{g,x}$ - и $\pi_{g,y}$ -орбиталях (конфигурации π_g^2) по правилу Гунда имеют меньшую энергию отталкивания в триплетном состоянии (см. уравнение (5b)), чем в синглетном (см. уравнение (5a)). В силу этого кислород парамагнитен (имеет собственный магнитный момент за счет спинов двух неспаренных электронов) и его присоединение к органическим веществам запрещено по спину: исходные реагенты имеют полный спин $S = 1$, а продукты окисления диамагнитны ($S = 0$).⁶ В силу запрета по спину горение органических топлив требует активации в виде высокотемпературной стадии зажигания — создания начальных радикалов.^{6–8} Реакция радикала $R^\bullet$ (один неспаренный электрон, $S = 1/2$, дублетное состояние) с молекулой O_2 разрешена по спину, так как исходные реагенты ($O_2 + R^\bullet$) и продукт ($RO_2^\bullet$) имеют дублетные состояния, что и обеспечивает цепное развитие радикальных реакций



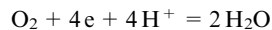
где квантовая ячейка, как и ранее, означает MO .

Радикал $RO_2^\bullet$ может распадаться на радикалы $RO^\bullet$ и $^\bullet O$, обеспечивая разветвление цепи. В радикально-цепных процессах окисления (горения) неконтролируемо выделяется энергия в виде тепла и света.⁸ Ясно, что такой механизм окисления молекулярным кислородом не может реализовываться в живых клетках. Однако известно, что энергетические потребности клеток удовлетворяются в ходе метаболизма за счет энергии окисления органических соединений при их взаимодействии с кислородом.⁵ Поскольку клетки не могут выдерживать значительные градиенты температуры, они должны преобразовывать освобождаемую путем окисления

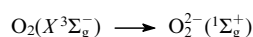
энергию в какую-либо химическую энергию прежде, чем она рассеется в виде тепла. Это осуществляется путем сопряжения процесса окисления с синтезом аденозинтрифосфата (АТФ).^{5, 139} Энергия АТФ, в свою очередь, используется клеткой для проведения всех эндогенных процессов, таких как химические синтезы ДНК и белков, транспорт ионов и механическая работа.¹³⁹ Все многообразные метаболические процессы и реакции, дающие энергию, подчиняются тонкому ферментативному контролю.⁵ Зависит ли он от спина? Несмотря на то что к настоящему времени многие реакции ферментов и метаболические пути исследованы весьма детально,^{143–147} до сих пор остается неясным вопрос о роли спина в процессах биологического окисления молекулярным кислородом.^{148–158}

2. Цитохромоксидаза

Наиболее простой тип активации кислорода ферментами, содержащими катионы металлов, сводится к образованию промежуточных пероксид-ионов O_2^{2-} . Восстановление O_2 путем прямого введения пары электронов в его занятые π_g -орбитали требует изменения спина, так как конфигурация π_g^4 может быть только синглетной. Интермедиаты с O_2^{2-} образуются, к примеру, в цитохромах.^{5, 139} В качестве возможного интермедиата привлекает внимание структура $Fe^{3+}-O-O-O-Cu^{2+}$, где пероксидная группа образуется из триплетного кислорода и удерживается на месте своего образования до момента введения второй пары электронов.¹⁴³ Очевидно, что в ходе переноса электронов и образования O_2^{2-} происходит обращение спина, т.е. триплет-синглетный квантовый переход.^{145, 148} Цитохромоксидаза катализирует четырехэлектронное восстановление молекулы кислорода до воды. В ходе процесса



не обнаружено выделения каких-либо промежуточных продуктов. Однако путем экспериментальных измерений^{5, 158} было доказано образование O_2^{2-} . В цитохромоксидазе реакционный центр включает один атом гемового железа и один атом меди. Молекула кислорода связывается с Fe^{2+} гема и с ионом Cu^+ , которые передают по одному электрону на образование O_2^{2-} . Так преодолевается главное препятствие на пути активации кислорода — обращение спина (переход $T \rightarrow S$).¹⁴⁵ Поскольку дианион O_2^{2-} имеет заполненную электронную оболочку, его основное состояние полносимметрично и характеризуется термом $|^1\Sigma_g^+ \rangle$. При переносе двух электронов основной терм молекулы O_2 $|X^3\Sigma_g^- \rangle$ плавно переходит в терм $|^1\Sigma_g^+ \rangle$ дианиона. Спин-орбитальное взаимодействие между состояниями $|^3\Sigma_g^- \rangle$ и $|^1\Sigma_g^+ \rangle$ разрешено по симметрии (см. уравнение (8)), следовательно, процесс восстановления



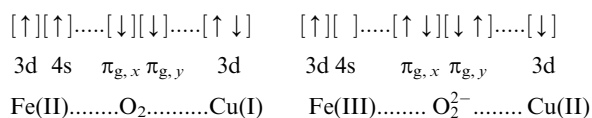
разрешен по симметрии с учетом СОВ. Поскольку интеграл СОВ (см. уравнения (8), (11)) максимально велик в силу симметрии орбиталей молекулы кислорода, можно ожидать, что процесс ее восстановления в дианион должен быть ускорен за счет эффективного снятия запрета по спину. Эти качественные соображения необходимо дополнить анализом структуры 3d-оболочек ионов металлов.¹⁴⁸

Переход активного центра цитохромоксидазы в синглетное состояние снимает спиновый запрет на дальнейшие быстрые химические превращения вплоть до образования устойчивых диамагнитных продуктов.⁵ Расчеты показали, что спин-орбитальное взаимодействие, вызывающее переход $T \rightarrow S$, формируется не только π_g -орбиталями в молекуле

кислорода, но также и электронными изменениями в 3d-оболочке иона железа.^{133, 148}

Согласно схеме, предложенной в работах^{145, 148}, механизм СОВ можно представить так. Активация при переносе электрона на O₂ включает сначала возбуждение иона Fe²⁺ (3d → 4s) с образованием термов ^{1,3}D. Комбинация двух триплетных состояний (железа и кислорода) дает синглетное, триплетное и квинтетное состояния так же, как это было при столкновении триплетных молекул кислорода и этилена (состояния 4 и 6, см. рис. 2). Синглетная комбинация двух триплетных состояний в исходной структуре цитохром-с-оксидазы представлена на схеме 1. Переход Т—S в такой квазивыврожденной паре формируется в электронной оболочке иона железа. При этом СОВ сравнительно невелико, а обращение спина — относительно медленный процесс. Этим и обусловлена гораздо меньшая (чем можно было бы ожидать⁵) реакционная способность O₂ в отношении некоторых лигандов, входящих в цитохромы. Синглетное состояние, возникшее при переходе Т—S, представлено в левой части схемы 1. Переход из него в пероксидную форму O₂²⁻ за счет переноса двух электронов с ионов металлов теперь не запрещен по спину. Этот и последующие процессы протекают в синглетных состояниях.

Схема 1



В гемэритрине и гемоцианине¹⁴⁴ реализуется подобный механизм обращения спина. Цитохромы, имеющие различные белковые остатки, координированные по иону железа, могут содержать ионы Fe(II) в различных спиновых состояниях. Некоторые цитохромы имеют ион железа в триплетном основном спиновом состоянии.¹⁴⁴ В этом случае процесс восстановления молекулы кислорода в дианион должен протекать в соответствии с приведенной выше схемой 1 с очень большой вероятностью вообще без включения СОВ.

3. Флавопротеиды

Обычно полагают,^{5, 139, 148–153} что спиновый запрет для реакций окисления органических субстратов кислородом воздуха может быть преодолен последовательным добавлением одинокных электронов при восстановлении O₂



Дальнейшие реакции диамагнитного пероксида водорода уже не запрещены по спину. По-видимому, предполагается,⁵ что снятие запрета по спину в реакциях (33)–(35) происходит, как при радикально-цепном окислении, где спиновый запрет может быть преодолен за счет появления первых радикалов. В обширной литературе (см., например,^{5, 6, 152, 153}) по биохимии автор не нашел четкого обсуждения этого вопроса. Необходимо подчеркнуть принципиальную разницу между ферментативными реакциями (33)–(35) с участием радикалов и радикальными реакциями (32) в цепных процессах окисления. В последнем случае радикалы уходят в объем газовой плазмы пламени (или в объем раствора) и теряют «спиновую память» о своих предшественниках. Участники биохимических реакций окисления (33), (35) — и кислород, и переносчики электронов — все находятся в пределах одного активного центра фермента. Если электрон переносится на молекулу кислорода от диамагнитного фер-

мента, то реакция (33) порождает ион-радикальную пару (см. уравнение (29)). При переносе электрона (см. процесс (33)) спины остаются коррелированными, «спиновая память» здесь не теряется и запрет по спину для дальнейших реакций (34), (35) полученной ион-радикальной пары (триплетного предшественника) остается в силе.

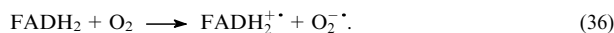
Многие исследователи подчеркивают,^{5, 139} что стадия (33) является лимитирующей, полагая, что молекула кислорода очень устойчива и лишь с большим трудом присоединяет еще один электрон с образованием анион-радикала O₂^{·-}. Причем присоединение следующих электронов облегчается и дальнейшее восстановление протекает легко.^{5, 139} Слабым местом в этой общепринятой схеме является то, что трудность присоединения электрона к O₂ противоречит опытным данным: такой процесс экзотермический, протекает с выделением энергии 42 кДж·моль⁻¹ (см.^{9, 55}). Ферменты «устроены» так, чтобы легко осуществлялся перенос электрона в дыхательной цепи.⁵ Действительно, восстановленные флавопротеиды обладают очень низкими потенциалами ионизации и легко окисляются.¹³⁹ Если молекула O₂ поступает в активный центр фермента оксидазы и взаимодействует с флавопротеидом, то не существует физических предпосылок полагать, что перенос электрона на молекулу кислорода должен протекать «с большим трудом».¹⁴⁹ Трудность заключается не в присоединении электрона к O₂, а в необходимости переворота спина на стадии переноса электрона (33) и образования ион-радикальной пары в триплетном состоянии.

Чтобы прояснить ситуацию, рассмотрим, к примеру, глюкозооксидазу.^{3, 37, 148} В глюкозооксидазе реакция (33) идет с участием флавинадениндинуклеотида (FAD). Такие соединения (флавопротеиды) типичны для многих коферментов; они были открыты в 1932 г. (из дрожжей был получен «желтый фермент», способный катализировать окисление никотинамидинуклеотидов).⁵ Флавопротеиды переносят электроны в составе атомов водорода от органического субстрата к рибофлавиновому компоненту фермента с помощью никотинамидениндинуклеотида (NAD⁺) и его восстановленной формы (NADH).^{5, 139} Структуры этих молекул, несомненно, «отобраны» природой, чтобы придать коферментам надлежащие окислительно-восстановительные потенциалы.¹⁵⁰ Соединение NAD⁺ существует в свободной форме и диффундирует от одного фермента к другому, а FAD прочно связан с белком. Флавопротеиды стремятся принять атомы Н от одного субстрата и передать их второму (O₂), оставаясь присоединенными к одному и тому же ферменту.⁵ Ковалентная или водородная связь соединяет FAD с остатком полипептидной цепи белка, поэтому после протеолиза FAD остается связанным с определенной аминокислотой.

Глюкозооксидаза действует в две стадии:^{5, 155} окисление глюкозы до глюконолактона с восстановлением FAD до FADH₂ и обратный цикл FADH₂ → FAD с восстановлением O₂ до H₂O₂. С точки зрения активации кислорода интерес представляет именно вторая стадия.

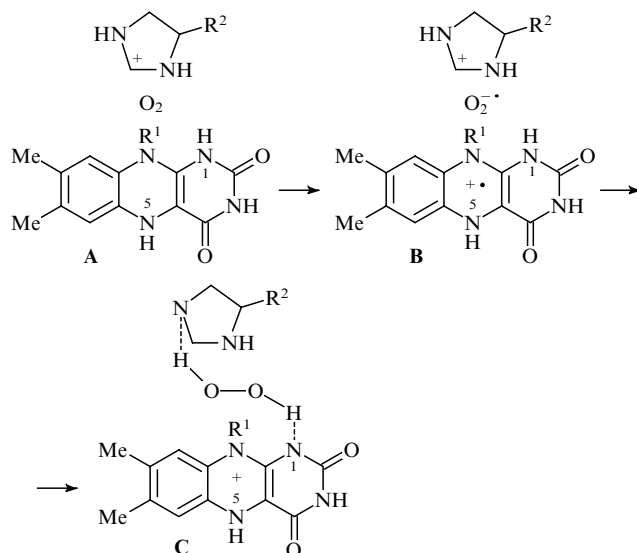
В активном центре глюкозооксидазы из *Aspergillus Niger* имеется гистидиновый остаток (His516) вблизи флавинового кольца FAD; расстояние между протонированным атомом азота N^ε гистидина и N(1) атомом FADH₂ ~ 4 Å (см.¹⁵²). На схеме 2 представлена модель активного центра глюкозооксидазы. Первая фаза каталитического цикла включает восстановление FAD до FADH₂. Исходная модель А иллюстрирует вхождение O₂ в активный центр между гистидиновым остатком белковой цепи и атомом N(1); В — перенос электрона с FADH₂ и образование радикальной пары; С — предпоследняя фаза каталитического цикла, сопровождающегося образованием пероксида водорода. Последняя стадия включает отрыв протона от атома N(5) и его перенос на гистидин по системе Н-связей белкового и водного окружения. Входя в активный центр, молекула O₂ занимает полость

между этими атомами, и затем происходит перенос электрона с FADH_2 на молекулу кислорода.¹⁴⁸



При этом возникает триплетная радикальная пара $\{\text{FADH}_2^{+\bullet} \cdots \text{O}_2^{-\bullet}\}$ в активном центре глюкозооксидазы, так как предшественник O_2 находится в триплетном состоянии, а FADH_2 — в синглетном. Из результатов расчетов методом функционала плотности (B3LYP/6-31G*) следует,³ что перенос электрона почти термонейтрален (тепловой эффект реакции равен $0.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Схема 2



В глюкозооксидазе молекула O_2 после присоединения электрона превращается в супероксид-ион $\text{O}_2^{-\bullet}$ и тем самым активируется.^{3, 148} За этой медленной стадией следуют быстрый перенос протона от протонированного гистидинового остатка и одновременный перенос атома водорода от полуокисленного радикала $\text{FADH}_2^{+\bullet}$, что ведет к образованию пероксида водорода.^{148, 150}

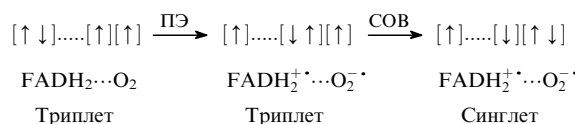
4. Перенос электрона в глюкозооксидазе и переворот спина

Вернемся к ключевому вопросу — почему стадия переноса электрона (36) является медленной ($k < 10^{-3} \text{ с}^{-1}$). Из расчетов следует, что перенос электрона в активном центре глюкозооксидазы должен протекать спонтанно и быстро ($k = 10^{-9} \text{ с}^{-1}$), как только O_2 войдет в активный центр. Молекула O_2 имеет положительное сродство к электрону (0.45 эВ), т.е. присоединение электрона энергетически выгодно.^{9, 44, 55, 154} Восстановленный FAD легко отдает электрон: FADH_2 имеет сравнительно низкий потенциал ионизации.³ Причину этого легко объяснить. Низшая вакантная молекулярная орбиталь (HOMO) молекулы FAD является π^* -орбиталью изоаллоксазинового ядра. Несмотря на неплоскую структуру этого ядра FADH_2 , верхняя занятая молекулярная орбиталь для него похожа на HOMO молекулы FAD. Обе орбитали сильно локализованы на центральном кольце флавинового ядра.¹⁵⁰ Это подтверждает простую картину МО, полученную методом Хюккеля, в которой HOMO молекулы FAD и ВЗМО молекулы FADH_2 идентичны: добавление двух атомов водорода к атомам азота N(1) и N(5) равнозначно добавлению двух π -электронов в π -систему кольца. Отсюда очевидно значительное понижение потенциала ионизации при переходе от FAD к FADH_2 .

Сродство к электрону молекулы O_2 все же значительно меньше потенциала ионизации FADH_2 , однако при ее контакте с протонированным гистидином перенос электрона становится энергетически выгодным. Электростатическое притяжение между катионом гистидина и нарождающимся супероксидом $\text{O}_2^{-\bullet}$ является главной движущей силой для переноса электрона и понижения его энергии активации. Оно также способствует усилению COB.

Таким образом, активный центр глюкозооксидазы специально приспособлен для активации кислорода путем переноса электрона с последующим переворотом спина по схеме 3.

Схема 3



ПЭ — перенос электрона.¹⁴⁵

Для того чтобы реакции (34), (35) с образованием диамагнитных продуктов могли осуществляться одновременно, необходим переворот одного из спинов на стадии радикальной пары, т.е. триплет-синглетный квантовый переход. Такой переход индуцируется спин-орбитальным взаимодействием, т.е. магнитным взаимодействием, обусловленным орбитальным и спиновым движениями электронов (см. схему 3).³

Переворот спина действительно вызван сравнительно сильным COB, характерным для радикальных пар, включающих супероксид-ион.³ На схеме 3 квантовые ячейки обозначают ВЗМО обеих молекул — FADH_2 и O_2 . Как и в случае тушения синглетного кислорода аминами, где была показана роль КПЗ (см. уравнения (29), (30)), на схеме 3 приведены разные орбитальные структуры триплетной и синглетной КПЗ. Начальной триплетной радикальной паре соответствует КПЗ, описываемая уравнением (29) — перенос электрона на $\pi_{g,y}$ -МО молекулы O_2 , а синглетной радикальной паре соответствует КПЗ, описываемая уравнением (30), — перенос электрона на другую вырожденную орбиталь кислорода, $\pi_{g,x}$. Между такими КПЗ возникает COB, максимально возможное в системе, состоящей из легких атомов кислорода, азота и углерода.

Сложность образования супероксида кажущаяся: триплетная радикальная пара образуется легко (как только произошли перенос атомов H и восстановление FAD до FADH_2). Трудность заключается в необходимости триплет-синглетного перехода в радикальной паре $\{\text{FADH}_2^{+\bullet} \cdots \text{O}_2^{-\bullet}\}$, созданной в реакции (36), так как только синглетная пара способна давать пероксид: реакции (34), (35) с участием протонированного гистидина и радикала $\text{FADH}_2^{+\bullet}$ идут согласованно.^{3, 148} Реакция (34) на электронные спины не влияет, так что спины в реакции (35) остаются коррелированными, т.е. такими, какими они возникли. Значит, в начале химических процессов (34), (35) должен произойти переворот спина (переход T—S из триплетной радикальной пары, созданной при переносе электрона). Интеграл COB в соответствии со схемой 3 содержит те же компоненты, что и интегралы (8) и (31).^{3, 37, 148}

$$\langle {}^3\Psi_{\text{ct}_y} | H_{\text{so}}^Z | {}^1\Psi_{\text{ct}_x} \rangle = \langle \pi_y | B_z | \pi_x \rangle = \frac{i}{2} \zeta_{\text{O}} = 76.5 \text{ i cm}^{-1}. \quad (37)$$

Модуль этого интеграла равен половине величины расщепления между термами $\Omega = 1/2$ и $\Omega = 3/2$ основного состояния супероксид-иона $X^2\P_g$ (в эксперименте⁹ это расщепление составило 160 см^{-1} , что хорошо согласуется с нашей оцен-

кой¹⁵⁴). Константа скорости триплет-синглетного перехода может быть оценена на основе «золотого» правила Ферми¹³

$$k_{T-S} = \frac{2\pi\rho}{\hbar} |\langle {}^3\Psi_{ct_v} | H_{so}^Z | {}^1\Psi_{ct_v} \rangle|^2 FC, \quad (38)$$

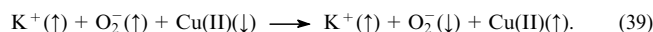
где FC — фактор Франка–Кондона, ρ — плотность конечных состояний.

Интеграл СОВ (37) сравнительно велик; обычно^{12, 13} матричные элементы оператора СОВ в молекулах, состоящих из элементов первого–второго периодов, имеют порядок 1–10 см⁻¹. Эти интегралы СОВ обеспечивают константы скорости триплет-синглетных переходов, которые в 10⁶–10⁴ раз меньше констант скоростей переходов, разрешенных по спине.¹³ Интеграл СОВ (37) обеспечивает константу скорости k_{T-S} , которая может сравниваться со скоростями других химических превращений, в принципе возможных на стадии существования триплетной радикальной пары {FADH₂⁺...O₂⁻} (обратный перенос электрона, распад на новые радикалы). Несмотря на то что переход T → S в паре {FADH₂⁺...O₂⁻} сравнительно медленный, он все же гораздо более эффективен, чем типичные переходы T → S в органических молекулах и, несомненно, реализуется в активном центре глюкозооксидазы. Последующие реакции (34), (35) уже в синглетном состоянии всей системы флавопротеида имеют малые энергии активации³ и протекают быстро. Вместе с переносом протона от атома азота N⁶ гистидиновой части (см. реакцию (34)) одновременно происходит перенос атома водорода от N(1)-атома FADH₂ с образованием пероксида водорода (см. реакцию (35)); энергия активации составляет всего 29 кДж·моль⁻¹ (см.³).

Ввиду того что интеграл СОВ (37) определяется только спецификой аниона O₂⁻ и не зависит от катиона кофермента (K), эффективные переходы T→S в радикальных парах {K⁺...O₂⁻} должны реализовываться в процессах активации кислорода флавопротеидами и другими оксидазами по схеме (33)–(35). Данный механизм T→S-перехода в радикальной паре аналогичен спиновой релаксации в супероксид-ионе.^{145, 148}

5. Другие примеры биохимической активации кислорода

Важный механизм ферментативного спинового катализа реализуется в оксидазах, содержащих парамагнитные ионы металлов.^{37, 145, 149, 156–158} Рассмотрим обменный механизм ускорения переходов T → S в радикальных парах {K⁺...O₂⁻} на примере медь-аминоксидазы. Этот фермент содержит связанный хиноидный кофактор (топахинон) вблизи координированного лигандами иона Cu(II).¹⁴⁹ Рассмотрим лимитирующую стадию работы этого фермента, которая также может быть представлена общими процессами (33)–(35). Радикальная пара {K⁺...O₂⁻} в T-состоянии образуется по реакции типа (36). Переход T → S в ней активируется обменным взаимодействием с ионом меди по схеме



Обменное взаимодействие с ионом меди для супероксид-иона намного больше, чем для катион-радикала кофермента (K⁺), поэтому переход T → S в радикальной паре протекает весьма быстро.³⁷ Измерения кинетических изотопных эффектов показали, что замена изотопа ¹⁶O на ¹⁸O существенно замедляет лимитирующую стадию восстановления кислорода до пероксида для всех изученных в работе¹⁵² ферментов. При таком замещении фактор Франка–Кондона действительно уменьшается, поэтому предложенная схема ферментативного спин-катализа^{3, 37, 148–150} полностью объяс-

няет все результаты кинетических исследований активации молекулярного кислорода указанными ферментами.^{3, 152}

Закончим сравнительный анализ механизмов активации кислорода на примере цитохромоксидазы, которая катализирует четырехэлектронное восстановление O₂ до воды в конечных реакциях аэробного метаболизма.⁵ Это важнейший процесс в цепи непрерывных окислительно-восстановительных реакций, в которых осуществляется перенос протонов через мембраны и создается хемиосмотический градиент для синтеза АТФ.^{139, 157}

Разрыв связи O—O в цитохромоксидазе сложным образом связан с переносом электронов и протонов через мембраны митохондрий и с появлением групп Fe(IV)=O.¹⁵⁸ Заметим, что в результате диссоциации связи O—O, которая постоянно происходит в верхних слоях атмосферы, возникают два крайне реакционноспособных бирадикала O(³P) + O(³P) с четырьмя неспаренными электронными спинами. (Процесс разрешен по спину и может проходить в темновых условиях.) Химическая активность этих частиц колоссальна, но при низкой концентрации газа она «уходит» в рекомбинацию, свечение атмосферы и частично — в синтез озона. Расщепление связи O—O в цитохромоксидазе также «распаривает» четыре спина и могло бы порождать два бирадикала. Если бы эти бирадикалы вышли из активного центра фермента в объем белков, они «сожгли бы» митохондрии и цитоплазму. Очень важно осуществить разрыв связи O—O в цитохромоксидазе на основе концертного механизма, согласованного с другими реакциями, связывая атомы кислорода и одновременно «погасив» спин. В таких ферментах, как показано выше, химическими превращениями управляют СОВ и слабые обменные взаимодействия с участием спинов парамагнитных ионов железа и меди.⁵ Благодаря спиновому катализу связь O—O в молекуле кислорода быстро и эффективно (с малой затратой энергии) разрывается.

Квантовая химия — уникальный инструмент, используя который, можно понять важнейшие для жизни процессы.^{156–160} Так же как с помощью квантовой механики смогли объяснить тончайшие эффекты взаимодействия спинов в твердых телах,^{161–164} так и с помощью квантовой химии можно исследовать свойства живой материи, зависящие от электронного спина.

VI. Заключение

Снятие запрета по спину на синглет-триплетные переходы в молекуле кислорода при ее взаимодействии с молекулами буферного газа, с растворителем или с коферментом в сложных биополимерах в ряде случаев определяется некоторыми общими механизмами. Физическое обоснование механизмов биоактивации кислорода невозможно без понимания более простых механизмов фотоактивации O₂ в растворах органических красителей или при столкновениях с другими молекулами в газовой фазе. Под термином «фотоактивация» в этом обзоре мы понимаем ускорение радиационных и безызлучательных триплет-синглетных переходов в молекуле кислорода под влиянием столкновений с молекулой растворителя, включая сенсibilизацию синглетного кислорода.

Анализ механизмов тушения O₂(¹Δ_g) также примыкает к этому кругу задач и очень важен для понимания механизма биоактивации кислорода. При этом рассмотрены электронная структура и энергия ряда низколежащих состояний молекулы O₂, а также комплексов столкновения кислорода с простыми (H₂, N₂, CH₃Cl, C₂H₄) и более сложными молекулами (бензола, нафталина, красителей). Учет специфического спин-орбитального взаимодействия в открытой π_g-оболочке кислорода позволяет объяснить интенсивности T→S-переходов в молекуле O₂ и в комплексах столкновения. Объяснено селективное усиление интенсивности радиационного

перехода $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ при столкновениях, а также его тушение в различных растворителях (М). Вклад переноса заряда $M^+ - O_2^-$ приводит к росту СОВ между Т—S-состояниями кислорода, что усиливает тушение $O_2(a^1\Delta_g)$. Похожий механизм Т—S-переходов реализуется при активации кислорода ферментами типа глюкозооксидазы.

Механизмы активации и тушения синглетного кислорода включают перенос энергии, зависящий от обменных взаимодействий, СОВ, переноса заряда, внутренних и межмолекулярных колебаний. На основе анализа физических механизмов фотоактивации предложены три типа активации кислорода ферментами оксидаз, включающие промежуточные стадии образования супероксид-иона, O_2^{2-} , и пероксид-иона, O_2^- . Выяснение механизмов активации O_2 за счет переходов Т—S в ферментативных комплексах, связывающих кислород, открывает новые области исследования в биотехнологии, а именно изучение магнитных биополимеров и влияния магнитного и СВЧ-полей на скорость обращения спина в этих комплексах,^{13, 142} на выход радикалов O_2^- , ООН и на другие важные биохимические процессы.¹⁶⁰

Литература

1. C.Schweitzer, R.Schmidt. *Chem. Rev.*, **103**, 1685 (2003)
2. В.Л.Ермолаев, Е.Н.Бодунов, Е.Б.Свешникова, Т.А.Шахвердов. *Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения*. Наука, Ленинград, 1977
3. R.Prabhakar, P.Siegbahn, B.F.Minaev, H.Ågren. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 3742 (2002)
4. R.S.Mulliken. *Phys. Rev.*, **32**, 186 (1928)
5. А.Уайт, Ф.Хендлер, Э.Смит, Р.Хилл, И.Леман. *Основы биохимии*. Мир, Москва, 1981
6. D.T.Sawyer. *Oxygen Chemistry*. Oxford University Press, Oxford, 1991
7. А.Н.Теренин. *Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений*. Наука, Ленинград, 1967
8. Н.Н.Семенов. *О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности*. Изд-во АН СССР, Москва, 1958
9. К.-П.Хьюбер, Г.Герцберг. *Константы двухатомных молекул*. Мир, Москва, 1984
10. M.Kasha, D.E.Brabham. In *Singlet Oxygen*. (Eds H.N.Wasserman, R.W.Murray). Academic Press, New York, 1979. P. 1
11. J.N.Van Vleck. *Astrophys. J.*, **80**, 161 (1934)
12. Б.Ф.Минаев. Дис. д-ра хим. наук. ИХФ АН СССР, Москва, 1983
13. З.М.Мулдахметов, Б.Ф.Минаев, Г.А.Кецле. В кн. *Оптические и магнитные свойства триплетного состояния*. Наука, Алма-Ата, 1983. С. 263
14. А.А.Красновский-мл. *Биофизика*, **21**, 748 (1976)
15. Дж.Маррел, С.Кеттл, Дж.Теддер. *Теория валентности*. Мир, Москва, 1980
16. R.N.Zare. *Angular Momentum*. Wiley, New York, 1988
17. P.R.Ogilby. *Acc. Chem. Res.*, **32**, 512 (1999)
18. D.Datta, N.Vaidehi, X.Xu, W.A.Goddard. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **99**, 2636 (2002)
19. E.L.Clennan. *Acc. Chem. Res.*, **34**, 875 (2001)
20. R.W.Redmond, J.N.Gamlin. *Photochem. Photobiol.*, **70**, 391 (1999)
21. A.A.Gorman. *Adv. Photochem.*, **17**, 217 (1992)
22. Б.Ф.Минаев. *Изв. вузов. Физика*, (9), 115 (1978)
23. Б.Ф.Минаев. *Оптика и спектроскопия*, **32**, 22 (1972)
24. Б.Ф.Минаев. *Оптика и спектроскопия*, **45**, 936 (1978)
25. B.F.Minaev. *Int. J. Quant. Chem.*, **89**, 367 (1980)
26. Е.В.Свешникова, Б.Ф.Минаев. *Оптика и спектроскопия*, **54**, 542 (1983)
27. Б.Ф.Минаев. *Журн. прикл. спектроскопии*, **42**, 766 (1985)
28. Б.Ф.Минаев. *Оптика и спектроскопия*, **58**, 1238 (1985)
29. Б.Ф.Минаев. *Журн. структ. химии*, **23**, 7 (1982)
30. B.F.Minaev, V.A.Minaeva. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 720 (2001)
31. B.F.Minaev. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 3403 (1999)
32. B.F.Minaev, H.Ågren. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **60**, 339 (1995)
33. B.F.Minaev, H.Ågren. *Int. J. Quant. Chem.*, **57**, 519 (1996)
34. B.F.Minaev. *Bull. Pol. Acad. Sci. Chem.*, **49**, 27 (2001)
35. R.Schmidt. *Chem. Phys.*, **304**, 315 (2004)
36. N.Dam, T.Keszthelyi, L.K.Andersen, K.V.Mikkelsen, P.Ogilby. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 5263 (2002)
37. B.F.Minaev. *RIKEN Rev.*, **44**, 147 (2002)
38. Б.Ф.Минаев. *Оптика и спектроскопия*, **36**, 275 (1974)
39. E.H.Fink, K.D.Setzer, J.Wildt, D.A.Ramsay, M.Vervloet. *Int. J. Quant. Chem.*, **39**, 287 (1991)
40. B.F.Minaev. *Spectrochim. Acta, A*, **60**, 1027 (2004)
41. O.Vahtras, B.F.Minaev, H.Ågren. *Chem. Phys. Lett.*, **281**, 186 (1997)
42. B.A.Hess, C.M.Marian, S.D.Peyerimhoff. In *Modern Electronic Structure Theory. Pt I*. (Ed. D.R.Yarkoney). World Scientist, Singapore, 1995. P. 152
43. M.J.Paterson, O.Christiansen, F.Jensen, P.Ogilby. *Photochem. Photobiol.*, **82**, 1136 (2006)
44. U.Freichs-Deeken, K.Ranguelova, R.Kappl. *Biochemistry*, **43**, 14485 (2004)
45. R.Prabhakar, P.Siegbahn, B.F.Minaev, H.Ågren. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 13882 (2004)
46. O.Vahtras, O.Loboda, B.F.Minaev, H.Ågren. *Chem. Phys.*, **279**, 133 (2002)
47. S.R.Langhoff. *J. Chem. Phys.*, **61**, 1708 (1974)
48. O.Zamani-Khamiri, H.F.Hameka. *J. Chem. Phys.*, **55**, 2191 (1971)
49. H.Lefebvre-Brion, R.Field. *Perturbation in the Spectra of Diatomic Molecules*. Academic Press Inc., Orlando, 1986
50. B.F.Minaev, O.Vahtras, H.Ågren. *Chem. Phys.*, **208**, 299 (1996)
51. A.C.Becker, U.Schurath, H.Dubost, J.P.Galaup. *Chem. Phys.*, **125**, 321 (1988)
52. G.Tuczkowski, U.Schurath, M.Bodenbinde, H.Willner. *Chem. Phys.*, **215**, 379 (1997)
53. T.D.Poulsen, P.R.Ogilby, K.V.Mikkelsen. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 8970 (1998)
54. T.D.Poulsen, P.R.Ogilby, K.V.Mikkelsen. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 3418 (1999)
55. K.M.Ervin, W.Anusiewicz, P.Skurski. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 8521 (2003)
56. L.K.Andersen, P.Ogilby. *Photochem. Photobiol.*, **73**, 489 (2001)
57. R.Klotz, C.M.Marian, S.D.Peyerimhoff, B.A.Hess, R.J.Buenker. *Chem. Phys.*, **89**, 223 (1984)
58. P.-T.Chou, H.Frei. *Chem. Phys. Lett.*, **122**, 87 (1985)
59. Б.Ф.Минаев. Дис. канд. физ.-мат. наук. ТГУ, Томск, 1973
60. A.A.Krasnovsky Jr. *Photochem. Photobiol.*, **29**, 29 (1979)
61. И.М.Бытева, Г.П.Гуринович, С.П.Избавителев. *Журн. прикл. спектроскопии*, **23**, 285 (1978)
62. К.И.Салохиддинов, И.М.Бытева, Г.П.Гуринович. *Журн. прикл. спектроскопии*, **34**, 92 (1981)
63. A.A.Krasnovsky Jr. *Chem. Phys. Lett.*, **81**, 443 (1981)
64. M.Hild, R.Schmidt. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 6091 (1999)
65. R.Klotz, S.D.Peyerimhoff. *Mol. Phys.*, **57**, 573 (1986)
66. Б.Ф.Минаев, Л.Г.Телятник. *Оптика и спектроскопия*, **91**, 883 (2001)
67. Б.Ф.Минаев, З.М.Мулдахметов. *Оптика и спектроскопия*, **56**, 48 (1984)
68. A.C.Becker, U.Schurath. *Chem. Phys. Lett*, **160**, 586 (1989)
69. A.U.Khan, M.Kasha. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **76**, 6047 (1979)
70. Б.Ф.Минаев, В.С.Черкасов. *Оптика и спектроскопия*, **45**, 264 (1978)
71. B.F.Minaev, K.V.Mikkelsen, H.Ågren. *Chem. Phys. Lett.*, **220**, 79 (1997)
72. R.P.Saxon, B.Liu. *J. Chem. Phys.*, **67**, 5432 (1977)
73. A.P.Darmanyan. *Chem. Phys. Lett.*, **215**, 477 (1993)
74. A.P.Darmanyan. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 9833 (1998)
75. K.I.Salokhiddinov, B.M.Dzagharov, I.M.Byteva, G.P.Gurinovich. *Chem. Phys. Lett.*, **76**, 85 (1980)
76. J.R.Hurst, J.D.McDonald, G.B.Schuster. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2065 (1982)
77. P.R.Ogilby, C.S.Foote. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3423 (1983)

78. P.B.Merkel, D.R.Kearns. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7244 (1972)
79. B.F.Minaev. *Mol. Eng.*, **6**, 261 (1996)
80. J.N.Murrell. *Mol. Phys.*, **3**, 319 (1960)
81. G.J.Hoijtink. *Mol. Phys.*, **3**, 60 (1960)
82. L.K.Andersen, P.Ogilby. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 11064 (2002)
83. L.K.Andersen, P.Ogilby. *Rev. Sci. Instrum.*, **73**, 4313 (2002)
84. H.Ågren, O.Vahtras, B.F.Minaev. *Adv. Quant. Chem.*, **27**, 71 (1996)
85. B.F.Minaev, S.Lunell, G.I.Kobzev. *Int. J. Quant. Chem.*, **50**, 279 (1994)
86. B.F.Minaev. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **183**, 207 (1989)
87. B.F.Minaev, H.Ågren. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 223 (1997)
88. B.F.Minaev, S.Lunell, G.I.Kobzev. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **284**, 1 (1993)
89. J.F.Noxxon. *Can. J. Phys.*, **39**, 1110 (1961)
90. C.Long, D.R.Kearns. *J. Chem. Phys.*, **59**, 5729 (1973)
91. B.F.Minaev. *Chem. Phys.*, **252**, 25 (2000)
92. B.R.Lewis, S.T.Gibson, T.G.Slanger, D.L.Huestis. *J. Chem. Phys.*, **110**, 11129 (1999)
93. Y.Luo, H.Ågren, B.F.Minaev, P.Jorgenson. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **336**, 61 (1995)
94. T.G.Slanger, R.A.Copeland. *Chem. Rev.*, **104**, 1229 (2004)
95. Б.Ф.Минаев, Л.Б.Ящук. *Химия высоких энергий*, **38**, 243 (2004)
96. M.C.G.N.van Vroonhoven, G.C.Groenenboom. *J. Chem. Phys.*, **117**, 5240 (2002)
97. S.Langhoff, C.Kern. *Methods of Electronic Structure Theory. Vol. 4.* (Ed. H.Schaeffer). Plenum Press, New York, 1977
98. B.F.Minaev, G.I.Kobzev. *Spectrochim. Acta, A*, **59**, 3387 (2003)
99. Б.Ф.Минаев. *Журн. физ. химии*, **68**, 1228 (1994)
100. Б.Ф.Минаев, Е.И.Федулова, Н.М.Иванова, Г.И.Кобзев, З.М.Мулдахметов. *Журн. прикл. спектроскопии*, **67**, 453 (2000)
101. A.P.Losev, I.M.Byteva, G.P.Gurinovich. *Chem. Phys. Lett.*, **143**, 127 (1988)
102. S.Y.Egorov, V.F.Kamalov, N.I.Koroteev, A.A.Krasnovsky Jr., B.N.Toleutaev. *Chem. Phys. Lett.*, **163**, 421 (1989)
103. Б.Ф.Минаев, Г.К.Мамбетерзина. В кн. *Фотопроцессы в атомных и молекулярных системах*. Изд-во КарГУ, Караганда, 1984. С. 35
104. R.D.Schurlock, P.Ogilby. *J. Phys. Chem.*, **91**, 4599 (1987)
105. A.A.Krasnovsky Jr., C.Schweitzer, H.Leismann, C.Tanielian, E.A.Luk'yanets. *Quant. Electron.*, **30**, 445 (2000)
106. R.Schmidt, M.Bodesheim. *J. Phys. Chem.*, **99**, 15919 (1995)
107. Б.Ф.Минаев, Л.Б.Ящук. *Биополимеры и клетка*, **22**, 231 (2006)
108. F.Okada, H.Kajihara, S.Koda. *Chem. Phys. Lett.*, **192**, 357 (1992)
109. B.F.Minaev, V.V.Kukueva, H.Ågren. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 1479 (1994)
110. В.К.Михалко, Г.М.Жидомиров, О.Л.Лебедев. *Журн. физ. химии*, **58**, 1857 (1984)
111. D.F.Evans. *J. Chem. Soc.*, 1351 (1957)
112. D.L.Dexter. *J. Chem. Phys.*, **21**, 836 (1953)
113. Б.Ф.Минаев. *Теорет. эксперим. химия*, **21**, 594 (1985)
114. P.T.Chou, A.U.Khan. *Chem. Phys. Lett.*, **103**, 281 (1984)
115. Б.Ф.Минаев. *Теорет. эксперим. химия*, **20**, 209 (1984)
116. J.R.Hurst, G.B.Schuster. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5756 (1983)
117. M.A.J.Rodgers. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6201 (1983)
118. R.Schmidt, H.-D.Brauer. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6976 (1987)
119. E.A.Ogryzlo, C.W.Tang. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5034 (1970)
120. C.S.Foot, Y.C.Chang, R.W.Denny. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5216 (1970)
121. R.H.Young, D.Brewer, R.A.Keller. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 375 (1973)
122. R.H.Young, K.Wehrly, R.L.Martin. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5774 (1971)
123. R.Boehling, A.C.Becker, B.F.Minaev, K.Seranski, U.Schurath. *Chem. Phys.*, **142**, 445 (1990)
124. B.F.Minaev, E.Jansson, M.Lindgren. *J. Chem. Phys.*, **125**, 094306 (2006)
125. T.G.Slanger, P.C.Cosby, D.L.Huestis, D.E.Osterbrock. *J. Geophys. Res.*, **105**, 20557 (2000)
126. A.A.Krasnovsky Jr., M.E.Bashtanov, N.N.Drozдова. *Quant. Electron.*, **32**, 83 (2002)
127. Б.Ф.Минаев, Л.Б.Ящук. *Оптика и спектроскопия*, **95**, 553 (2003)
128. D.Weldon, T.D.Poulsen, K.V.Mikkelsen, P.R.Ogilby. *Photochem. Photobiol.*, **70**, 369 (1999)
129. Б.Ф.Минаев. *Журн. физ. химии*, **68**, 1432 (1994)
130. C.Schweitzer, Z.Mehrdad, F.Shafii, R.Schmidt. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 3095 (2001)
131. C.Schweitzer, Z.Mehrdad, A.Noll, E.-W.Grabner, R.Schmidt. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 2192 (2003)
132. Б.Ф.Минаев. *Хим. физика*, **3**, 983 (1984)
133. Г.И.Кобзев. Дис. д-ра хим. наук. БашГУ, Уфа, 2006
134. Г.И.Кобзев, Б.Ф.Минаев. *Журн. физ. химии*, **79**, 152 (2005)
135. Б.Ф.Минаев, В.А.Тихомиров. *Журн. физ. химии*, **58**, 646 (1984)
136. Б.Ф.Минаев, В.А.Тихомиров, Ж.К.Даушеев. *Хим. физика*, **3**, 615 (1984)
137. Б.Ф.Минаев, Л.Б.Ящук. *Віс. Одес. нац. ун-ту. Сер. Хімія*, **9**, 52 (2004)
138. Б.Ф.Минаев. *Журн. физ. химии*, **66**, 2992 (1992)
139. И.В.Савицкий. *Биологическая химия*. Вища Школа, Киев, 1982
140. M.Engstrom, V.F.Minaev, O.Vahtras, H.Ågren. *Chem. Phys.*, **237**, 149 (1998)
141. G.Herzberg. *Science*, **177**, 123 (1972)
142. Ю.А.Серебренников, Б.Ф.Минаев, Б.Абдрахманов. *Хим. физика*, **5**, 878 (1986)
143. T.C.Brunold, E.I.Solomon. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8277 (1999)
144. T.C.Brunold, E.I.Solomon. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8288 (1999)
145. Б.Ф.Минаев. *Укр. биохим. журн.*, **74**, 11 (2002)
146. A.Bassan, M.R.Blomberg, P.Siegbahn. *Eur. J. Chem. A*, **9**, 106 (2003)
147. J.N.Harvey. *Faraday Disc.*, **127**, 165 (2004)
148. Б.Ф.Минаев. *Вісник Черкас. інж.-технол. ін-ту*, (3), 6 (2001)
149. R.Prabhakar, P.Siegbahn, V.Minaev. *Biochim. Biophys. Acta Proteins Proteomics*, **1647**, 173 (2003)
150. Б.Ф.Минаев, В.А.Минаева, В.Н.Лещенко. *Биополимеры и клетка*, **20**, 1 (2004)
151. В.А.Беляков, Р.Ф.Васильев, Н.М.Иванова, Б.Ф.Минаев. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **51**, 540 (1987)
152. J.P.Klinman. *J. Biol. Inorg. Chem.*, **6**, 1 (2001)
153. J.P.Roth, J.P.Klinman. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **100**, 62, (2003)
154. Б.Ф.Минаев. *Оптика и спектроскопия*, **80**, 407 (1996)
155. М.Ф.Гулый, В.И.Билай, Н.М.Пидопличко, Р.Г.Дегтярь, Е.А.Никольская. *Фермент глюкозооксидаза и его применение*. Наукова Думка, Киев, 1964
156. Р.Е.М.Сiegbahn. *Inorg. Chem.*, **38**, 2880 (1999)
157. Р.Е.М.Сiegbahn. *J. Comput. Chem.*, **22**, 1634 (2001)
158. Р.Е.М.Сiegbahn, M.R.A.Blomberg. *Chem. Rev.*, **100**, 421 (2000)
159. S.Shaik, M.Filatov, D.Schroder, H.Schwarz. *Chem. – Eur. J.*, **4**, 193 (1998)
160. Л.А.Бучаченко, Р.З.Сагдеев, К.М.Салихов. *Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях*. Наука, Новосибирск, 1978
161. Ю.А.Серебренников, Б.Ф.Минаев, Б.Абдрахманов. *Хим. физика*, **6**, 799 (1987)
162. Л.А.Бучаченко. *Успехи химии*, **59**, 307 (1990)
163. С.В.Вонсовский. *Магнетизм*. Наука, Москва, 1971
164. Р.-М.Уайт. *Квантовая теория магнетизма*. Мир, Москва, 1972

ELECTRONIC MECHANISMS OF ACTIVATION OF MOLECULAR OXYGEN**B.F. Minaev***Bogdan Khmelnytsky National University in Cherkassy**81, Bul. Shevchenko, 18031 Cherkassy, Ukraine, Fax +38(0472)35-4463*

The theoretical views on the mechanisms of overcoming spin prohibitions in photo processes and in enzymatic activation of the O_2 molecule are considered. The electronic structures of various quantum states of this molecule and collision complexes of oxygen with other molecules are given. The patterns of biochemical activation of O_2 through T–S transitions in enzymatic complexes are proposed. It is noted that the enhancement mechanisms of specific exchange interactions in enzymatic complexes have common features with oxygen physical photoactivation mechanisms.

Bibliography — 164 references.

Received 16th April 2007