

УДК 541.632:541.636:541.49

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
В РЕАКЦИИ $\text{Se} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SeO}_2$ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ
С УЧЕТОМ СПИН-ОРБИТАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ**

© 2012 Г.И. Кобзев*, Д.Г. Урваев, К.С. Давыдов, Ю.В. Заика

*Оренбургский государственный университет**Статья поступила 11 января 2011 г.*

Методами DFT, SA-MCSCF и MRMP/MCQDPT2 в базисе 6-311++G(2d) рассмотрены особенности реакции образования ключевых интермедиатов (SeOO , $\text{Se}(\text{O}_2)$) и фотохимического распада диоксида селена с образованием синглетного кислорода. Построены сечения поверхностей потенциальных энергий SeO_2 , $\text{Se}(\text{O}_2)$, SeOO и проанализированы термы их основных и возбужденных состояний на диссоциативном пределе SeOO с учетом спин-орбитального взаимодействия. Выявлены возможные каналы образования активных форм кислорода $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$, $^1\Sigma_g^+$) при распаде возбужденных состояний оксокомплексов селена. Оценено влияние спин-орбитального взаимодействия на характер переходов электронного спектра и расщепление в нулевом поле в кислороде.

Ключевые слова: сечение поверхности потенциальной энергии, возбужденные оксокомплексы селена, синглетный кислород, спин-орбитальное взаимодействие, параметры расщепления в нулевом поле.

ВВЕДЕНИЕ

Селен является токсичным веществом. Его избыток может привести к выпадению волос, потере ногтей, расстройствам нервной системы и другим заболеваниям [1–3]. Однако он необходим для нормального функционирования организма. Например, дефицит селена является причиной болезни мышц (болезни Кешана) [4]. Лекарственные препараты, содержащие селен в малых дозах, могут понижать или нейтрализовать в организме человека отравляющее действие таких металлов, как кадмий, медь и ртуть [5], а также служить профилактикой против некоторых видов рака.

Диоксид селена SeO_2 и метастабильные возбужденные интермедиаты $\text{Se}-\text{O}_2$ [6, 7], так же как и супероксо- и пероксокомплексы переходных металлов [8, 9], обладают избытком энергии и повышенной реакционной способностью. Неизвестно, может ли распад таких систем сопровождаться образованием активных форм кислорода (АФК), например синглетного $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$, $^1\Sigma_g^+$), который может оказывать как негативное воздействие на здоровые клетки, так и положительное, уничтожая раковые опухоли.

Экспериментально свойства диоксида селена SeO_2 в газовой фазе и инертных матрицах изучали в работах [10–19]. Исследования геометрических структур кислородных кластеров селена представлены в работах [20–27]. Наряду с диоксидом селена SeO_2 экспериментально обнаружен интермедиат в виде супероксокомплекса SeOO симметрии C_s [17].

Грейном [18] методами DFT и *ab initio* теоретически рассчитаны геометрическая структура, вертикальные и адиабатические энергии возбуждения, фундаментальные колебательные частоты для 20 возбужденных состояний диоксида SeO_2 и основных состояний супероксо-

* E-mail: kobzevdi@mail.ru

(SeOO , C_s) и пероксокомплекса ($\text{Se}(\text{O}_2)$, C_{2v}). Геометрическую структуру, термохимию и сродство к электрону в кислородных кластерах селена SeO_n ($n = 1-5$) и их анионов теоретически изучали в 2008 г. [19].

В литературе отсутствуют данные о кривых сечений поверхности потенциальной энергии (ППЭ) реакции $\text{Se} + \text{O}_2$. Термы основного и возбужденных состояний супероксида SeOO и пероксида $\text{Se}(\text{O}_2)$ не анализировались. Оценку устойчивости SeOO и $\text{Se}(\text{O}_2)$ и вычисление активационных барьеров при переходах $\text{SeOO} \leftrightarrow \text{Se}(\text{O}_2) \leftrightarrow \text{SeO}_2$ ранее не проводили. Неизвестны также диссоциативные пределы распада интермедиатов и пересечения термов ППЭ. Отсутствуют сведения об образовании АФК в процессе фотоактивации молекул диоксида SeO_2 или дезактивации возбужденных оксокомплексов SeOO и $\text{Se}(\text{O}_2)$.

В настоящей работе при рассмотрении реакции проводится учет спин-орбитального взаимодействия, что позволяет выявить особенности ППЭ при образовании или распаде интермедиатов. Построение термов с определенным квантовым числом проекции полного механического момента J_z и проекции m_s на диссоциативном пределе в предреакционной зоне столкновительного комплекса (до активационного барьера реакции $\text{Se} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Se}(\text{O}_2)$, SeOO) дает возможность подробно проанализировать, из каких триплетных подуровней фрагментов межмолекулярного взаимодействия образуются интермедиаты SeOO и $\text{Se}(\text{O}_2)$ в основном и возбужденных состояниях. Полученные знания помогают прогнозировать и контролировать выход нужных продуктов при селективном заселении триплетных подуровней фрагментов.

Целью работы являлось выяснение особенностей фотохимической реакции образования ключевых интермедиатов (SeOO и $\text{Se}(\text{O}_2)$) и распада диоксида селена с образованием синглетного кислорода, термов их основных и возбужденных состояний, влияние СОВ на характер переходов электронного спектра и расщепление в нулевом поле (РНП) в кислороде.

Для этого необходимо построить сечения ППЭ электронных термов; оценить энергию диссоциации связей $\text{Se}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{O}$ в первых возбужденных состояниях диоксида SeO_2 , а также в основном и первых возбужденных состояниях пероксида $\text{Se}(\text{O}_2)$ и супероксида SeOO ; вычислить активационные барьеры прямой и обратной реакций при переходе супероксид $\text{SeOO} \leftrightarrow$ пероксид $\text{Se}(\text{O}_2)$ и переходе диоксид $\text{SeO}_2 \leftrightarrow$ пероксид $\text{Se}(\text{O}_2)$. Особенно важно проанализировать область диссоциативных пределов по построенным кривым ППЭ, т.е. ответить на вопрос, из каких возбужденных состояний атома селена и молекулярного кислорода может происходить образование того или иного метастабильного малоустойчивого комплекса и на какие фрагменты возможна диссоциация (адиабатически, неадиабатически) супероксокомплекса без и при учете СОВ. Знание относительного расположения электронных термов и их пересечений позволит нам прогнозировать образование АФК при диссоциации возбужденных состояний диоксида, пероксида и супероксида.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Теоретическое описание основного и возбужденных состояний, метастабильных интермедиатов $\text{Se}-\text{O}_2$ представляет собой сложную задачу. Сравнительно недавно, в 2008—2009 гг., проведены высокоточные расчеты геометрических и спектральных характеристик основного и первых возбужденных состояний диоксида селена OSeO методами DFT/B3PW91/6-311+G(3df), CCSD(T)/6-311+G(3df), MRCI/TZVPP [18], а также структур SeO_n ($n = 1-5$) в рамках теории DFT [28, 29] с семью различными функционалами в базисе DZP++ [19]. Длины связей, предсказанные в этой работе методом DFT/B3P86 для диоксида селена, находятся в разумном соответствии с экспериментальными результатами, в то время как энергия диссоциации OSeO хорошо воспроизводилась обменно-корреляционным функционалом BPW91. Авторы [19] отмечают, что адиабатическое сродство к электрону, вычисленное ими на теоретическом уровне BLYP/DZP++ и BPW91/DZP++, наиболее достоверно для всех кислородных кластеров селена SeO_n ($n = 1-5$), а функционал B3LYP позволил хорошо предсказать колебательные частоты оксида селена.

Базис 6-311++G(2d) и функционал B3LYP выбраны нами после предварительных расчетов энергий диссоциаций молекулы O_2 различными методами с разными базисными наборами. Рас-

считанная нами энергия диссоциации O_2 (D_e) методом DFT/UB3LYP/6-311++G(2d) равна 5,28 эВ. С учетом экспериментального значения энергии нулевых колебаний $\nu(O-O) = 1580 \text{ см}^{-1}$ получим $D_o = 5,09 \text{ эВ}$, что хорошо согласуется с экспериментальным значением 5,12 эВ [30]. В пероксо- $Se(O_2)$ (C_{2v}) и супероксокомплексе селена $SeOO$ (C_s) молекула кислорода частично сохраняет свои свойства, поэтому при расчетах важно воспроизвести энергию диссоциации связи $O-O$, сродство к электрону O_2 и колебательную частоту связи $O-O$. Подобный базис (6-311++G(3df)) и метод DFT были использованы в работе [18] для описания возбужденных состояний.

Моделирование ППЭ SeO_2 , $Se-O_2$ проводили методами SA-MCSCF в базисе 6-311++G(2d) на основе программного комплекса GAMESS [31]. Расстояние $R(O-O)$ оптимизировано для каждой точки $R(Se-O_2)$ термов SeO_2 , $Se(O_2)$ (C_{2v}), $SeOO$ (C_s) с использованием конечно-разностной аппроксимации. С учетом COB рассчитаны сечения ППЭ электронных термов при образовании основного и возбужденных состояний супероксокомплекса $SeOO$.

Атомы кислорода и селена располагали в плоскости yz . В расчетах методом SA-MCSCF усредняли первые девять состояний с равными весовыми вкладами, поскольку только так можно добиться полного вырождения термов триплет-триплетной пары $O_2(X^3\Sigma_g^-) \cdot Se(^3P_j)$, которые расщепляются в расчетах COB на 27 состояний с различными J , J_z и m_s .

Минимумы и максимумы ППЭ $SeOO$ и $Se(O_2)$ рассчитаны методами DFT, MRMP/MCQDPT2 и SA-MCSCF в полном активном пространстве (CAS) 10 MO, а также в расширенном активном пространстве 11 и 12 MO, включающем $2\pi_u^z$ - и $2\pi_u^x$ - MO O_2 . Оптимизация геометрии основных и возбужденных состояний диоксида SeO_2 и интермедиатов ($SeOO$ и $Se(O_2)$) в точках минимумов кривых ППЭ проведена методом квадратичной аппроксимации (QA) с аналитическим вычислением градиентов энергий.

Энергии барьеров активации рассчитывали как разность полных энергий минимума электронного состояния и седловой точки, возникающей в результате пересечения двух адиабатических термов либо расположенной на поверхности одного.

При расчетах матричных элементов спин-орбитального взаимодействия использовали оператор COB в одночастичном приближении. Эффективные заряды для O ($Z_{эфф} = 5,3$) и для Se ($Z_{эфф} = 31$) подбирали исходя из экспериментальных значений энергий COB для атомов селена и кислорода (расщепления мультиплетов для различных квантовых чисел полного механического момента J). Молекулярные орбитали, оптимизированные методом SA-MCSCF, использовали для расчетов полных энергий и энергий диссоциации в рамках метода MRMP/MCQDPT2, а также моментов электрических дипольных синглет-синглетных (S-S), триплет-триплетных (T-T) и синглет-триплетных (S-T) переходов с учетом COB. Расчет излучательных коэффициентов Эйнштейна проведен на основе программного комплекса GAMESS [31], излучательных времен жизни синглетных и триплетных возбужденных состояний межмолекулярных оксокомплексов — на основе методик [32—35], использованных в дальнейшем в работах [36—39].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структура и устойчивость диоксида SeO_2 и возбужденных интермедиатов оксокомплексов селена $Se-O_2$. Геометрическая структура равновесных состояний диоксида SeO_2 , пероксокомплекса $Se(O_2)$ симметрии C_{2v} и супероксокомплекса $SeOO$ (C_s) изображены на рис. 1.

Диоксид SeO_2 (C_{2v}). Диоксид селена является наиболее устойчивым изомером SeO_2 . Равновесная геометрия основного состояния диоксида 1A_1 в базисе 6-311++G(2d) (см. рис. 1) хоро-

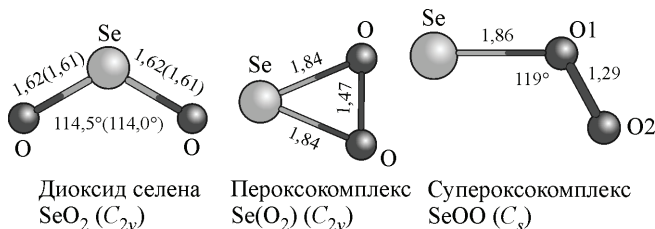


Рис. 1. Геометрическая структура оксокомплексов селена в основных состояниях, рассчитанных методом DFT/UB3LYP/6-311++G(2d). В скобках указаны экспериментальные данные [11]

Т а б л и ц а 1

Равновесные параметры основного и возбужденных состояний SeO_2
(длины связей ($R(\text{Se—O})$, Å), углы ($\angle\text{OSeO}$, град.), адиабатические и вертикальные
энергии возбуждения ($E_{\text{ад}}$ и $E_{\text{вер}}$, эВ), дипольные моменты (μ , Д))

Электронное состояние	Метод расчета	$R(\text{Se—O})$	$\angle\text{OSeO}$	$E_{\text{ад}}$	$E_{\text{вер}}$	μ
1A_1	SA-MCSCF	1,63	114,7	0*	—	2,44
	B3LYP	1,62	114,5	0*	—	2,86
	B3PW91 [18]	1,604	114,0	0	—	—
	Эксп. [11, 12]	1,609	114,0	0	—	$2,62 \pm 0,05$
3B_2	SA-MCSCF	1,74	102	1,86	2,32	1,87
	B3LYP	1,73	102,4	1,85	2,49	2,28
	B3PW91 [18]	1,713	102,2	1,97	2,61	—
	Эксп. [14]	1,69	100	2,96		—
3A_2	SA-MCSCF	1,73	92	2,10	2,68	2,60
	B3LYP	1,70	91	1,89	2,69	3,16
	B3PW91 [18]	1,687	89,6	1,95	2,79	—
1A_2	SA-MCSCF	1,73	92	2,27	2,85	2,64
	B3LYP	1,70	91	2,04	2,83	3,24
	B3PW91 [18]	1,686	89,6	2,10	2,92	—
3B_1	SA-MCSCF	1,72	117	2,33	2,48	1,60
	B3LYP	1,69	120	2,10	2,31	1,84
	B3PW91 [18]	1,665	120,4	2,13	2,33	—
1B_1	SA-MCSCF	1,75	110	2,67	2,94	1,78
	B3LYP	1,69	118	2,34	2,57	1,89
	B3PW91 [18]	1,671	118,5	2,39	2,61	—
1B_2	SA-MCSCF	1,75	110	4,21	4,63	2,64
	B3LYP	1,72	102	3,07	3,64	2,80
	B3PW91 [18]	1,699	101,4	3,17	3,75	—
	Эксп. [16]	1,71	104	3,96	—	—
	Эксп. [13]	1,74	101	3,96	—	—

* Ноль энергии основного состояния 1A_1 соответствует $-2549,5997$ а.е. (SA-MCSCF) и $-2551,9802$ а.е. (DFT).

шо воспроизводится всеми расчетными методами и согласуется с экспериментальными данными [11] (табл. 1). Колебательные частоты, рассчитанные для состояния 1A_1 на основе функций DFT, составляют $962, 922, 368 \text{ см}^{-1}$, что хорошо согласуется с экспериментальными значениями: $\nu_1(\text{Se—O}) 964,4, \nu_2(\text{Se—O}) 921,2, \nu_3(\text{O—Se—O}) 365,4 \text{ см}^{-1}$ [16, 17]. Сечения ППЭ электронных термов основного и возбужденных состояний диоксида приведены на рис. 2.

Первые шесть возбужденных состояний имеют минимумы. Из них первые пять близко расположены по энергии относительно друг друга (см. рис. 2, кривые 2—6). Равновесные минимумы основного и возбужденных состояний отличаются. Система полос, характеризующая вертикальные энергии переходов из S_0 в первые 6 состояний, согласно расчету, лежит в интервале $1,86—4,21$ эВ. Экспериментально определенная спектральная область составляет $2,76—4,13$ эВ [10]. При этом наиболее интенсивное поглощение в этой области относят к синглет-синглетному переходу $S_0(^1A_1) \rightarrow S_3(^1B_2)$. Рассчитанные геометрические характеристики и энергия возбуждения этого состояния ($4,21$ эВ, SA-MCSCF) относительно нормального 1A_1 SeO_2 находятся в хорошем согласии с экспериментом [13, 16] (см. табл. 1).

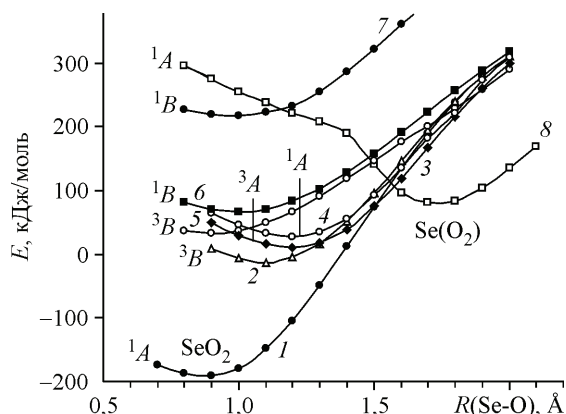


Рис. 2. Сечения ППЭ электронных термов диоксида селена симметрии C_{2v} , рассчитанные методом SA-MCSCF (CAS 10 MO). Расстояние $R(O-O)$ оптимизировано для каждой точки $R(Se-O_2)$

Рассчитанное нами излучательное время жизни τ_r (${}^1B_2 - {}^1A_1$) = 0,014 мкс в точке минимума для SeO_2 в вакууме хорошо согласуется с результатами Краутер и Брауна. Излучательное время жизни возбужденного триплетного состояния диоксида 3B_1 SeO_2 согласно расчету составляет $\tau_r = 3,0$ мс, что близко к экспериментально измеренному времени жизни $\tau_r = 2,5$ мс в низкотемпературной матрице SF_6 [10].

Переход между термом 1A_1 пероксокомплекса $Se(O_2)$ и термом 1A_1 диоксида селена SeO_2 разрешен правилами отбора (см. рис. 2, кривые 1, 8). Энергии барьеров активации такого перехода E_a ($Se(O_2) \rightarrow SeO_2$), рассчитанные методами DFT/UB3LYP, SA-MCSCF, MRMP/MCQDPT2, отличаются по величине (табл. 2). Несовпадение обусловлено различием в вычислении электронной корреляции разными методами. Поскольку метод DFT плохо описывает возбужденные состояния, представляемые многодетерминантными функциями, а SA-MCSCF недостаточно хорошо воспроизводит динамическую корреляцию, то, на наш взгляд, наиболее точное значение E_a ($Se(O_2) \rightarrow SeO_2$) = 69 кДж/моль дает метод MRMP/MCQDPT2 (см. табл. 2).

Пероксокомплекс $Se(O_2)$ (C_{2v}). Супероксокомплекс $SeOO$ (C_s). Оптимизированные длины связей $R(Se-O)$ и $R(O-O)$ (Å), углы $\angle SeOO$ (град.) адиабатические энергии возбуждения (E , эВ), дипольные моменты (μ , Д) пероксокомплекса $Se(O_2)$ симметрии C_{2v} и супероксокомплекса $SeOO$ симметрии C_s без учета СОВ приведены в работе [40]. Показано, что длины связей $R(Se-O)$ в основных состояниях супероксокомплекса $SeOO$ и пероксокомплекса $Se(O_2)$ отличаются незначительно ($\Delta R = 0,02$ Å). Связь $O-O$ удлиняется на $0,27 \pm 0,02$ Å при образовании $Se(O_2)$ и на $0,19 \pm 0,01$ Å при образовании $SeOO$ по сравнению с длиной связи $O-O$ в изолированной молекуле кислорода ($R(O-O)^{эксп} = 1,207$ Å [30]).

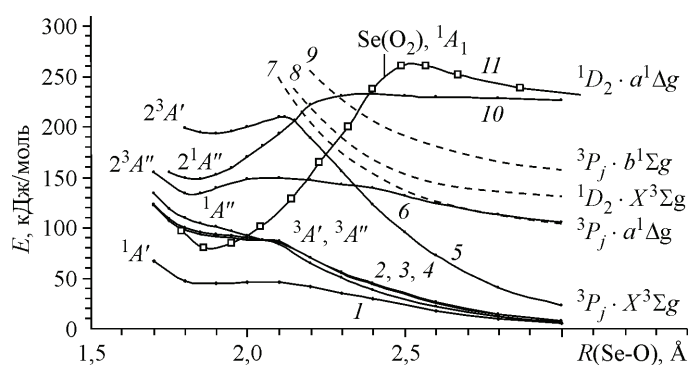
Рассчитанные нами фундаментальные колебательные частоты пероксокомплекса $\nu_{симм} = 904$, $\nu_{асимм} = 631$, $\nu_{деформ} = 538$ $см^{-1}$ и соответствующие им интенсивности 12,51, 11,13, 4,06 км/моль отличаются от колебательных частот для супероксокомплекса, которые, согласно вычислениям DFT/UB3LYP, равны $\nu_{симм} = 1119$ (98,24), $\nu_{асимм} = 532$ (4,52), $\nu_{деформ} = 336$ $см^{-1}$ (0,12 км/моль). В скобках указаны относительные интенсивности частот. Низкая интенсивность и малые отличия колебательных частот пероксокомплекса от частот комплекса с двумя атомами селена (SeO_2) Se [17] должны осложнять обнаружение $Se(O_2)$ в ИК спектре.

Интермедиат $Se-O_2$ в виде супероксокомплекса $SeOO$ симметрии C_s с частотой связи $O-O$ 1061 $см^{-1}$ обнаружен экспериментально [17]. Теоретические расчеты, проведенные нами, данной фундаментальной частоты в рамках теории функционала плотности хорошо согласуются с экспериментальным значением ($\nu(O-O)^{UBLYP} = 1070$ $см^{-1}$; $\nu(O-O)^{UB3LYP} = 1119$ $см^{-1}$).

Расчет сечений ППЭ для реакций $Se + O_2 \leftrightarrow Se(O_2)$ (C_{2v}) и $Se + O_2 \leftrightarrow SeOO$ (C_s) без учета СОВ проведен методом SA-MCSCF/6-311++G(2d) (рис. 3).

Энергия диссоциации основного состояния супероксокомплекса $SeOO$ (C_s , ${}^1A'$), полученная в рамках теории функционала плотности ($D_e^{UDFT} = 24$ кДж/моль), и барьер активации образования $SeOO$ ($E_a^{UDFT} = 1$ кДж/моль) отличаются от расчетов методом SA-MCSCF (см. рис. 3,

Рис. 3. Сечения ППЭ электронных термов реакции $\text{Se} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SeOO} (C_s)$ для основного и возбужденных состояний супероксокомплекса, рассчитанные методом SA-MCSCF (CAS 10 MO). Расстояние $R(\text{O}-\text{O})$ и угол $\alpha(\text{Se}-\text{O}-\text{O})$ оптимизированы для каждой точки $R(\text{Se}-\text{O})$ термов $\text{SeOO} (C_s)$. Кривая 11 соответствует сечению терма 1A_1 пероксокомплекса $\text{Se}(\text{O}_2) (C_{2v})$. Для каждой точки $R(\text{Se}-\text{O})$ данного терма оптимизировано расстояние $R(\text{O}-\text{O})$



Т а б л и ц а 2

Геометрические параметры активационных барьеров, энергии диссоциации (D_e , кДж/моль), энергии активации прямой ($E_a^{\text{прям}}$, кДж/моль) и обратной ($E_a^{\text{обр}}$, кДж/моль) реакций

Элементарная реакция	$R(\text{O}-\text{O}), R(\text{Se}-\text{O})$, Å, $\angle\text{SeOO}$, град. (переходное состояние)	Метод	Актив. пр-во (CAS)	$E_a^{\text{прям}}$	$E_a^{\text{обр}}$	D_e
$\text{Se} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{SeOO}$	1,24, 2,10, 120	SA-MCSCF	10 MO	48	3	3
			COB*	53	2	2
			11 MO	43	8	8
			12 MO	37	14	14
			MRMP/MCQDPT2	10 MO	5	3
$\text{Se} + \text{O}_2 ({}^1\Delta_g) \leftrightarrow \text{SeOO} (2^3A'')$	1,22, 2,35, 120	DFT	—	1	24	24
	1,24, 2,10, 120	SA-MCSCF	10 MO	57	16	16
			COB*	57	16	16
			11 MO	48	31	31
			12 MO	29	42	42
MRMP/MCQDPT2	10 MO	4	8	8		
$\text{Se} ({}^1D_1) + \text{O}_2 ({}^1\Delta_g) \leftrightarrow \text{SeOO} (2^1A'')$	1,22, 2,4, 120	SA-MCSCF	10 MO	8	84	84
	1,40, 1,85, 90	SA-MCSCF	10 MO	109	74	—
			COB*	87	51	—
			11 MO	89	75	—
			12 MO	93	41	—
MRMP/MCQDPT2	10 MO	107	119	—		
$\text{Se}(\text{O}_2) \leftrightarrow \text{SeO}_2$	1,40, 1,80, 85	DFT	—	89	82	—
	2,05, 1,80, C_{2v}	SA-MCSCF	10 MO	76	348	—
			11 MO	100	346	—
			12 MO	81	370	—
	MRMP/MCQDPT2	10 MO	69	382	—	
$\text{SeO}_2 \leftrightarrow \text{SeO} + \text{O}$	1,95, 1,75, C_{2v}	DFT	—	130	416	—
	—	SA-MCSCF	10 MO	277	0	277
		DFT	—	375	0	375
	Эксп. [30]	—	—	$D_0 = 420 \pm 12$		

* Энергии, полученные с учетом COB в активном пространстве 10 MO.

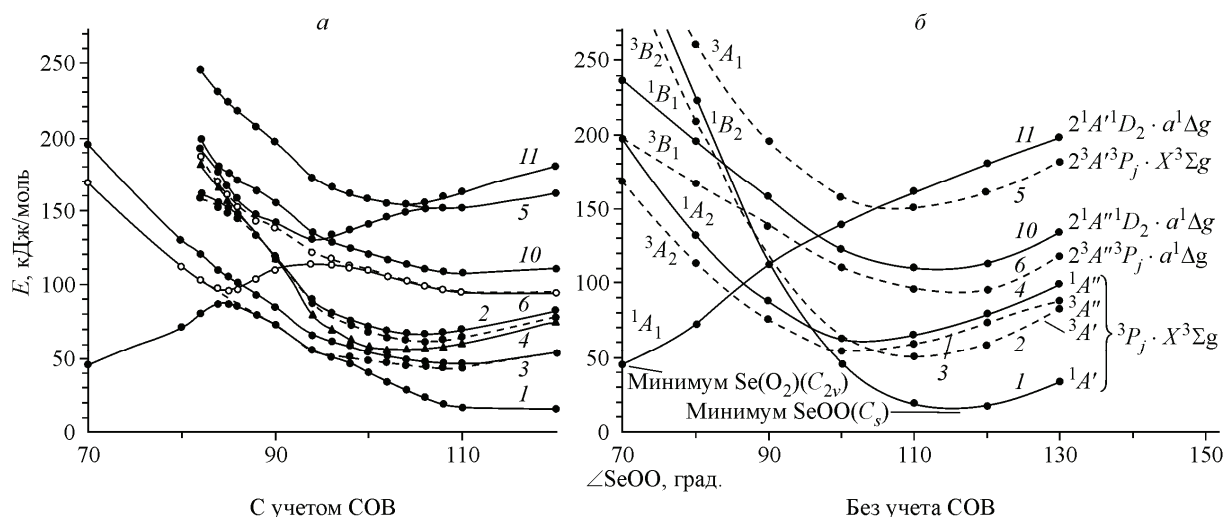


Рис. 4. Сечения ППЭ низколежащих возбужденных состояний супероксокомплексов селена при изменении угла SeOO и фиксированных $R(\text{Se—O}) = 1,9 \text{ \AA}$ и $R(\text{O—O}) = 1,4 \text{ \AA}$. Пунктирной линией изображены термы с $m_s = \pm 1$, сплошной — с $m_s = 0$ для триплетных состояний $3\ (^3A'')$, $2\ (^3A')$, $6\ (2^3A'')$ (a)

табл. 2). Известно, что экспериментальная величина энергий активации E_a в реакциях $M + O_2 \rightarrow M-O_2$, где $M = \text{Sc, Ti, V, Fe, Co, Ni}$, не превышает 20 кДж/моль [41—43], а для реакции $S + O_2$ менее 3 кДж/моль [44]. Исходя из этого, мы полагаем, что рассчитанная нами энергия барьера активации при образовании основного состояния супероксокомплекса $E_a = 5 \text{ кДж/моль}$, полученная методом MRMP/MCQDPT2, и его энергия диссоциации основного состояния $D_e = 24 \text{ кДж/моль}$, рассчитанная в рамках метода DFT, заслуживают доверия (см. табл. 2).

Четыре возбужденных состояния супероксокомплекса $^3A'$, $^3A''$, $^1A''$, $2^3A'$, образованные триплет-триплетной парой $^3O_2 \cdot ^3Se$, обладают энергией диссоциации менее 24 кДж/моль .

При столкновении молекулы O_2 и атома Se в возбужденных состояниях также могут возникать достаточно устойчивые интермедиаты. Например, синглетный кислород $a^1\Delta_g$, взаимодействуя с атомом селена в основном триплетном состоянии ($^3P_J, p_x^1 p_y^2 p_z^1$), образует метастабильный интермедиат супероксокомплекса $2^3A''$ с барьером активации 29 кДж/моль ($0,30 \text{ эВ}$) и энергией диссоциации 42 кДж/моль ($0,44 \text{ эВ}$) (SA-MCSCF, 12 MO) (см. рис. 3, кривая б, табл. 2).

Атом селена в возбужденном состоянии $Se\ (^1D_J)$ и молекула $O_2\ (a^1\Delta_g)$ безактивационно образуют супероксокомплекс симметрии C_s в возбужденном состоянии $2^1A''$ (см. рис. 3, кривая 10) и пероксокомплекс $2^1A'$ $Se(O_2)$ (рис. 4, кривая 11). Образование химической связи в основном состоянии $^1A_1\ Se(O_2)\ (C_{2v})$ требует небольшого барьера активации (см. рис. 3, кривая 11). Термы $^3[a^1\Delta'_g \cdot ^3P_J]$, $^3[X^3\Sigma_g^- \cdot ^1D_J]$, $^3[b^1\Sigma_g^+ \cdot ^3P_J]$ (см. рис. 3, кривые 7—9) являются диссоциативными (табл. 3).

Таким образом, расчеты методами SA-MCSCF без учета COB свидетельствуют о возможности образования основного состояния $^1A'$ $SeOO$ симметрии C_s и шести метастабильных возбужденных интермедиатов (см. рис. 3, б, кривые 1—6, 10), из которых наиболее устойчив комплекс $2^1A''\ [a^1\Delta_g \cdot ^1D_2]$, где оба фрагмента находятся в возбужденном состоянии (см. рис. 3, кривая 10).

Наряду с расчетами сечений ППЭ электронных термов $SeOO$ реакции $Se + O_2 \leftrightarrow SeOO\ (C_s)$ (см. рис. 3) построены термы для реакции $SeOO\ (C_s) \leftrightarrow Se(O_2)\ (C_{2v})$ при изменении угла Se—O—O и фиксированных значениях $R(\text{Se—O})\ 1,9 \text{ \AA}$, $R(\text{Se—O})\ 1,4 \text{ \AA}$ (см. рис. 4). Это позволило показать, что первые семь возбужденных термов пероксокомплекса $Se(O_2) — ^3A_1, ^1B_2, ^3B_2,$

Т а б л и ц а 3

Оптимизированные длины связей ($R(\text{Se—O})$ и $R(\text{O—O})$, Å), углы ($\angle\text{SeOO}$, град.), адиабатические энергии возбуждения (E , эВ), дипольные моменты (μ , D) пероксокомплекса $\text{Se}(\text{O}_2)$ симметрии C_{2v} и супероксокомплекса SeOO симметрии C_s

Электронное состояние	Метод расчета	$R(\text{Se—O})$	$R(\text{O—O})$	$\angle\text{SeOO}$	E , эВ	μ , D
$\text{Se}(\text{O}_2) {}^1A_1^*$	SA-MCSCF	1,88	1,50	67	0,36	2,19
	DFT	1,84	1,47	66,5	0,07	2,40
$\text{SeOO} {}^1A'$	SA-MCSCF	1,88	1,30	118	0**	1,11
	DFT	1,86	1,29	119	0**	1,74
${}^3A'$	DFT	1,94	1,30	114	0,32	1,77
${}^1A''$	DFT	1,99	1,28	113	0,30	1,88
${}^3A''$	DFT	1,91	1,30	104	0,24	1,79
$2 {}^3A''$	SA-MCSCF	1,80	1,40	120	0,92	0,99
$2 {}^1A''$	SA-MCSCF	1,85	1,42	115	1,07	1,37
$2 {}^3A'$	SA-MCSCF	1,90	1,44	105	1,55	1,81

* Состояние 1A_1 пероксокомплекса соответствует терму $2 {}^1A'$ симметрии C_s .

** За ноль энергии основного состояния супероксокомплекса ${}^1A'$ принято значение $-2549,5095$ а.е. (SA-MCSCF) и $-2551,8745$ а.е. (DFT).

1B_1 , 3B_1 , 1A_2 , 3A_2 (крайние слева точки на рис. 6, б для $\alpha(\text{Se—O—O}) = 70^\circ$) не имеют минимумов на поверхности ППЭ и соответствуют неравновесным точкам сечений ППЭ для возбужденных термов супероксокомплекса SeOO . Это приводит к тому, что при возбуждении пероксокомплекса изменяется угол $\alpha(\text{Se—O—O})$, и система безбарьерно трансформируется в равновесную геометрию одного из метастабильных возбужденных состояний супероксокомплекса SeOO .

Основные термы ${}^1A'$ SeOO и 1A_1 $\text{Se}(\text{O}_2)$ являются полносимметричными, следовательно, не исключен адиабатический переход ${}^1A' {}^1\text{SeOO} (C_s) \leftrightarrow {}^1A_1 {}^1\text{Se}(\text{O}_2) (C_{2v})$ (см. рис. 4, б, кривые 1, 11). Рассчитанные методом DFT барьеры активации прямой и обратной реакций составляют 89 и 82 кДж/моль соответственно (см. табл. 2). Эти же значения, полученные методом MRMP/MCQDPT2, составляют 107 и 119 кДж/моль.

Основное состояние 1A_1 пероксокомплекса $\text{Se}(\text{O}_2)$, согласно нашим расчетам, расположено по энергии выше основного состояния 1A_1 диоксида селена. Рассчитанная шестью различными функционалами (B3LYP, BLYP, B3PW91, BP86, BPW91, B3P86) разность $\Delta E = E(\text{Se}(\text{O}_2)) - E(\text{SeO}_2)$ находится в пределах 2,95 – 3,15 эВ. *Ab initio* методы дают несколько иные результаты ΔE : 2,82 эВ (SA-MCSCF), 3,23 эВ (MRMP/MCQDPT2). Полученные значения 3,15 эВ (BPW91) и 3,23 эВ (MRMP/MCQDPT2) хорошо согласуются с величиной 3,19 эВ, рассчитанной методом CCSD(T) Грейном [18] (рис. 5).

Результаты, полученные методом SA-MCSCF (см. рис. 3, б, табл. 2), где уровень энергии основного состояния супероксокомплекса SeOO расположен ниже уровня основного состояния пероксокомплекса $\text{Se}(\text{O}_2)$, отличаются от результатов расчетов в рамках метода функционала плотности, приведенных в работе [19], и представляются нам более достоверными, поскольку в отличие от основного состояния пероксокомплекса 1A_1 $\text{Se}(\text{O}_2)$ волновая функция основного состояния супероксокомплекса ${}^1A'$ SeOO является, как показывают расчеты, существенно многодетерминантной.

Расчеты SA-MCSCF в сравнительно небольшом активном пространстве правильно воспроизводят расположение возбужденных состояний диоксида (см. табл. 1) и их спектральные свойства (табл. 4). Это подтверждается, например, согласием экспериментальных значений ($E^{\text{эксп}} =$

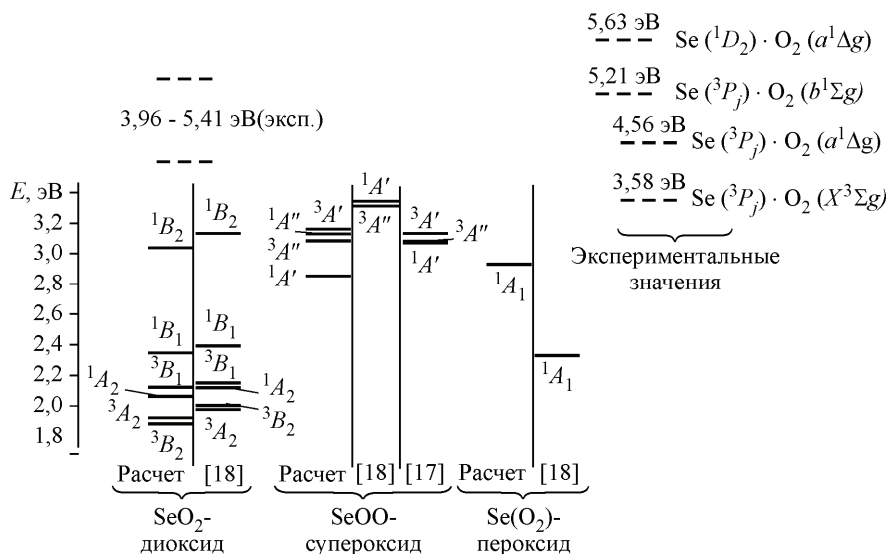


Рис. 5. Адиабатические энергии возбужденных состояний диоксида селена SeO_2 , супероксокомплекса SeOO и пероксокомплекса $\text{Se}(\text{O}_2)$, рассчитанные методами DFT (энергии равновесных минимумов относительно основного состояния SeO_2)

$= 3,96$ эВ) и полученного нами теоретического значения энергии адиабатического перехода ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_2$ в диоксиде ($E^{\text{теор}} = 4,21$ эВ), излучательного времени жизни состояния 1B_2 ($\tau_r^{\text{экс}} = 10,9$ нс, $\tau_r^{\text{теор}} = 14$ нс).

Спин-орбитальное взаимодействие в SeOO . Уровень энергии, соответствующий диссоциативному пределу реакции $\text{SeOO} \rightarrow \text{Se}({}^3P_j) + \text{O}_2({}^3\Sigma_g^-)$, девятикратно вырожден. Подуровни с различной проекцией полного магнитного момента, учитываемые при расчетах СОВ, обуславливают его 27-кратное вырождение. При этом пять состояний с разными значениями квантового числа $m_j = -2, -1, 0, 1, 2$ для термина 3P_2 селена в комбинации с тремя подуровнями $m_s = \pm 1, 0$ термина ${}^3\Sigma_g^-$ кислорода образуют 15 состояний триплет-триплетной пары ${}^{1,3,5}[\text{Se}({}^3P_2) \cdot \text{O}_2({}^3\Sigma_g^-)]$. Для термина 3P_1 получим девять состояний и для термина 3P_0 три состояния (рис. 6).

Известно, что 3-кратное вырождение триплетного состояния молекул не сохраняется даже в отсутствие внешнего магнитного поля. Оно может сниматься кристаллическим полем, спин-орбитальным, спин-спиновым дипольными взаимодействиями и т.д. Энергетическая щель между подуровнями триплетного состояния с квантовыми числами $m_s = +1, m_s = -1$ и $m_s = 0$ определяется параметрами D и E , позволяющими вычислить РНП [32]. В молекуле кислорода для состояния $X^3\Sigma_g^-$ параметр $D^{\text{экс}} = 3,96 \text{ см}^{-1}$ [45], $D^{\text{теор}} = 4,04 \text{ см}^{-1}$ [34]. Вклад в D от СОВ, согласно полуэмпирическим расчетам [34], составляет $1,71 \text{ см}^{-1}$, а вклад от спин-спинового взаимодействия равен $2,33 \text{ см}^{-1}$ [45]. Исходя из наших расчетов вклад в D от СОВ в молекуле ${}^3\text{O}_2$ на диссоциативном пределе $\text{SeOO} \rightarrow \text{Se} + \text{O}_2$ ($R(\text{Se}-\text{O}_2) = 10 \text{ \AA}$) равен $2,41 \text{ см}^{-1}$ (рис. 7).

Сближение Se с O_2 сопровождается возрастанием обменного взаимодействия, которое, как и СОВ, приводит к снятию вырождения по m_j в атоме Se и m_s в молекуле O_2 . Например, обменное взаимодействие расщепляет 9 состояний триплет-триплетной пары ${}^{1,3,5}[\text{Se}({}^3P_2) \cdot \text{O}_2({}^3\Sigma_g^-)]$. При этом расщепление между первым и последним девятым состоянием без учета СОВ составляет $12,3 \text{ см}^{-1}$ для $R(\text{Se}-\text{O}_2) = 5 \text{ \AA}$, а для $R(\text{Se}-\text{O}_2) = 3,4 \text{ \AA}$ достигает 511 см^{-1} (см. рис. 6).

Для каждого квантового числа m_j атома селена ($J = 2; m_j = -2, -1, 0, 1, 2$), ($J = 1; m_j = -1, 0, 1$), ($J = 0; m_j = 0$) есть уровни m_s молекулярного кислорода ($m_s = 0, \pm 1$). Таким образом, для термина атома селена 3P_2 ($J = 2$) получим пять значений параметра D : D_1, D_2, D_3, D_4, D_5 в молекуле O_2 , возрастающие при уменьшении $R(\text{Se}-\text{O}_2)$ (рис. 8).

Т а б л и ц а 4

Электрические дипольные моменты (μ , Д), коэффициенты Эйнштейна (A , с^{-1}), вертикальные энергии (E , эВ) S—S, T—T и S—T переходов, рассчитанные в точках минимума основного состояния 1A_1 диоксида SeO_2 , пероксокомплекса $^1A_1 \text{Se}(\text{O}_2)$ и супероксокомплекса $^1A' \text{SeOO}$

Комплекс	Переход	A	μ	E	Переход	A	μ	E
SeO ₂	$^1A_1 \rightarrow ^1A_2$	$5,6 \times 10^{-3}$	4×10^{-5}	2,97	$^1A_2 \rightarrow ^1B_1$	$2,3 \times 10^1$	1,2	0,05
	$^1A_1 \rightarrow ^1B_1$	$1,7 \times 10^6$	$6,2 \times 10^{-1}$	3,02	$^1A_2 \rightarrow ^1B_2$	$3,5 \times 10^4$	$2,0 \times 10^{-1}$	1,78
	$^1A_1 \rightarrow ^1B_2$	$7,3 \times 10^7$	2,0	4,75	$^1B_1 \rightarrow ^1B_2$	$1,3 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-5}$	1,73
	$^3B_2 \rightarrow ^3B_1$	$2,6 \times 10^{-9}$	4×10^{-6}	0,10	$^3B_1 \rightarrow ^3A_2$	$4,3 \times 10^3$	1,2	0,27
	$^3B_2 \rightarrow ^3A_2$	2×10^2	$1,6 \times 10^{-1}$	0,37	$^3B_1 \rightarrow ^3A_1$	$1,9 \times 10^6$	$6,6 \times 10^{-1}$	2,99
	$^3B_2 \rightarrow ^3A_1$	$1,9 \times 10^7$	2,0	3,09	$^3A_2 \rightarrow ^3A_1$	$6,5 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-5}$	2,72
	$^1B_2 \rightarrow ^3A_2$	$1,5 \times 10^2$	$1,8 \times 10^{-2}$	1,95	$^1B_2 \rightarrow ^3B_1$	$3,1 \times 10^3$	$4,2 \times 10^{-2}$	2,15
	$^1B_2 \rightarrow ^3B_2$	$1,6 \times 10^1$	$2,8 \times 10^{-3}$	2,31	$^1A_1 \rightarrow ^3B_2$	$3,3 \times 10^2$	$1,2 \times 10^{-2}$	2,32
	$^1A_1 \rightarrow ^3B_1$	$1,1 \times 10^3$	$2,0 \times 10^{-2}$	2,48	$^1A_1 \rightarrow ^3A_2$	$6,8 \times 10^3$	$4,3 \times 10^{-2}$	2,68
Se(O ₂)	$^1A_1 \rightarrow ^1A_2$	9,8	$3,0 \times 10^{-3}$	1,9	$^1A_2 \rightarrow ^1B_1$	4,0	$2,3 \times 10^{-1}$	0,08
	$^1A_1 \rightarrow ^1B_1$	$1,9 \times 10^4$	$1,2 \times 10^{-1}$	1,98	$^1A_2 \rightarrow ^1B_2$	$1,2 \times 10^4$	$1,3 \times 10^{-2}$	1,68
	$^1A_1 \rightarrow ^1B_2$	$1,8 \times 10^4$	$4,9 \times 10^{-2}$	3,58	$^1B_1 \rightarrow ^1B_2$	4,3	$2,5 \times 10^{-3}$	1,6
	$^3A_2 \rightarrow ^3B_1$	$5,1 \times 10^2$	$3,2 \times 10^{-2}$	0,31	$^3B_1 \rightarrow ^3B_2$	$8,5 \times 10^{-1}$	$1,2 \times 10^{-3}$	1,51
	$^3A_2 \rightarrow ^3B_2$	$6,6 \times 10^3$	$8,1 \times 10^{-2}$	1,83	$^3B_1 \rightarrow ^3A_1$	1×10^3	$2,6 \times 10^{-2}$	2,08
	$^3A_2 \rightarrow ^3A_1$	$3,6 \times 10^2$	$1,3 \times 10^{-2}$	2,40	$^3B_2 \rightarrow ^3A_1$	$5,8 \times 10^1$	$4,4 \times 10^{-2}$	0,57
SeOO	$^1A' \rightarrow ^1A''$	$2,6 \times 10^1$	$2,3 \times 10^{-2}$	0,67	$^1A'' \rightarrow ^2^1A''$	$1,6 \times 10^2$	$2,6 \times 10^{-2}$	0,61
	$^1A' \rightarrow ^2^1A''$	$2,8 \times 10^2$	$2,6 \times 10^{-2}$	1,35	$^1A'' \rightarrow ^2^1A'$	$5,5 \times 10^2$	$3,3 \times 10^{-2}$	1,45
	$^1A' \rightarrow ^2^1A'$	1×10^3	$2,5 \times 10^{-2}$	2,12	$^2^1A'' \rightarrow ^2^1A'$	9,6	$1,1 \times 10^{-2}$	0,77
	$^3A' \rightarrow ^3A''$	$1,9 \times 10^{-3}$	$4,9 \times 10^{-3}$	0,08	$^3A'' \rightarrow ^2^3A''$	$1,1 \times 10^2$	$1,1 \times 10^{-1}$	0,40
	$^3A' \rightarrow ^2^3A''$	$1,2 \times 10^2$	$8,4 \times 10^{-2}$	0,47	$^3A'' \rightarrow ^2^3A'$	$2,5 \times 10^2$	$2,9 \times 10^{-2}$	1,21
	$^3A' \rightarrow ^2^3A'$	6,7	$4,3 \times 10^{-3}$	1,29	$^2^3A'' \rightarrow ^2^3A'$	$1,7 \times 10^{-1}$	$1,4 \times 10^{-3}$	0,82
	$^2^1A' \rightarrow ^2^3A'$	$1,7 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-3}$	0,26	$^2^1A' \rightarrow ^2^3A''$	5,1	$4,8 \times 10^{-3}$	1,1
	$^2^1A' \rightarrow ^3A''$	$3,1 \times 10^1$	$7,7 \times 10^{-3}$	1,48	$^2^1A' \rightarrow ^3A'$	$8,4 \times 10^1$	$1,1 \times 10^{-2}$	1,64
	$^2^3A' \rightarrow ^2^1A''$	$1,1 \times 10^{-1}$	$2,2 \times 10^{-3}$	0,52	$^2^3A' \rightarrow ^1A''$	$4,4 \times 10^1$	$1,3 \times 10^{-2}$	1,13
	$^2^3A' \rightarrow ^1A'$	$8,1 \times 10^1$	$8,6 \times 10^{-3}$	1,87	$^2^1A'' \rightarrow ^2^3A''$	$1,8 \times 10^{-1}$	$6,1 \times 10^{-3}$	0,31
	$^2^1A'' \rightarrow ^3A''$	5,4	$1,0 \times 10^{-2}$	0,69	$^2^1A'' \rightarrow ^3A'$	$1,5 \times 10^2$	$3,9 \times 10^{-2}$	0,85
	$^2^3A'' \rightarrow ^1A''$	7,0	$4,0 \times 10^{-2}$	0,30	$^2^3A'' \rightarrow ^1A'$	$3,8 \times 10^1$	$1,4 \times 10^{-2}$	1,04

Исходя из расчетов, можно предсказать, что для термина 3P_0 атома селена параметр D может не только возрастать, но и убывать, проходить через ноль, менять знак и возрастать в результате инверсии подуровней $m_s = \pm 1$ и $m_s = 0$ (рис. 9).

Расщепление по $J = 2, 1, 0$ термина 3P_J в атоме селена вследствие СОВ на диссоциативном пределе комплекса SeOO составляет $\Delta E (^3P_2 \rightarrow ^3P_0) = 2663 \text{ см}^{-1}$; $\Delta E (^3P_2 \rightarrow ^3P_1) = 1816 \text{ см}^{-1}$; $\Delta E (^3P_1 \rightarrow ^3P_0) = 847 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 6). Эти расщепления отличаются от энергетических расщеплений по рассчитанным с учетом СОВ для изолированного атома селена, где они составляют 2536 см^{-1} (2534,36); 1691 см^{-1} (1989,50); $845,50 \text{ см}^{-1}$ (544,87) соответственно. В скобках указаны значения энергетических расщеплений из справочника [33]. Несовпадение экспериментальных и расчетных значений объясняется недостаточным учетом возбужденных состояний атома селена в расчетах СОВ, однако это не влияет на полученные результаты для O_2 .

Обменное и спин-орбитальное взаимодействие вызывает энергетическое расщепление по m_j атома селена в комплексе. Например, расщепление между нижним и верхним уровнями $m_j = -2, -1, 0, 1, 2$ для $J = 2$, $R(\text{Se}—\text{O}_2) = 10 \text{ \AA}$ составляет $0,176 \text{ см}^{-1}$, а расщепление между верх-

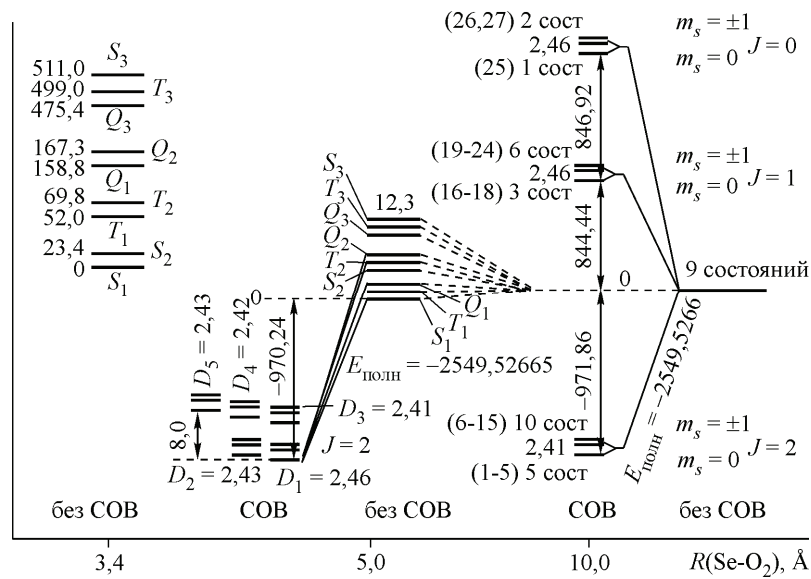


Рис. 6. Расщепление состояний при сближении атома селена с молекулярным кислородом под воздействием обменного и COB.

На диссоциативном пределе $R(\text{Se}-\text{O}_2) = 10 \text{ \AA}$ при $J = 2$ ($\text{Se } ^3P_2$) и $m_s = 0$ (O_2) получим 5 вырожденных состояний, а при $J = 2$ ($\text{Se } ^3P_2$) и $m_s = \pm 1$ (O_2) еще 10 состояний. Для $J = 1$ возникает 9 состояний. Для $J = 0$ всего 3 состояния. Эти 27 состояний возникают после расщепления 9-кратно вырожденного уровня, энергия которого принята за 0, и схематично изображены на рисунке над аббревиатурой COB. Левее, при $R(\text{Se}-\text{O}_2) = 5 \text{ \AA}$ показано обменное расщепление 9-кратно вырожденного исходного уровня и схематически изображено из каких адиабатических состояний (без COB) формируется структура первого спин-смешанного состояния после расчета COB. Структура остальных спин-смешанных состояний приведена в табл. 5. Все энергетические расщепления приведены в см^{-1} . Полные энергии приведены в а.е.

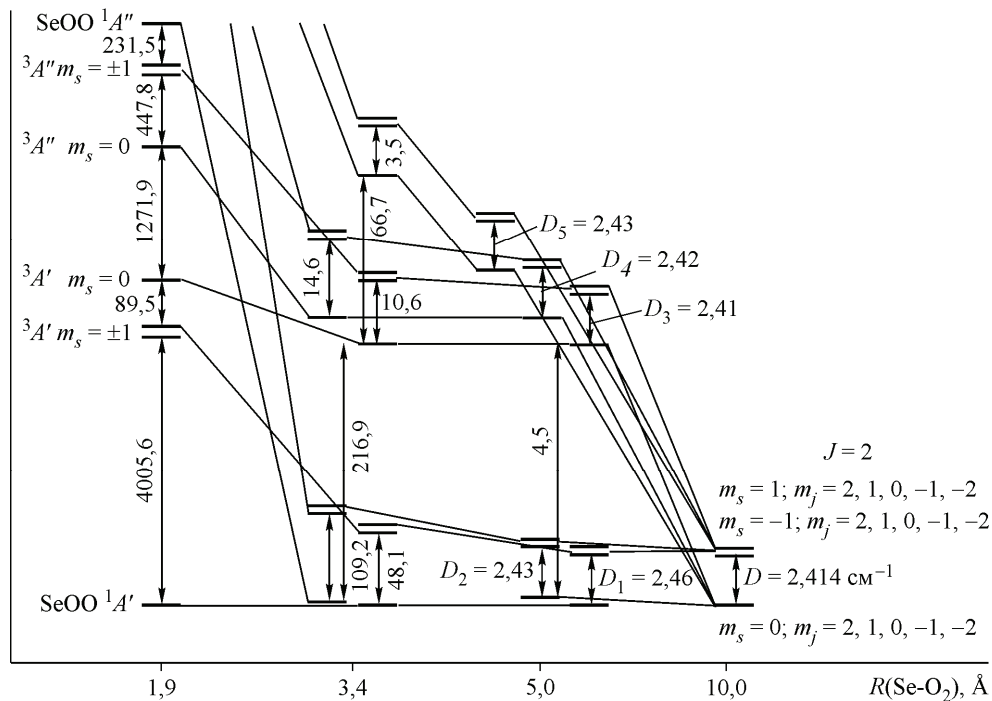


Рис. 7. Энергетические расщепления между состояниями с разными m_j терма атома селена (3P_2) в комплексе SeOO для различных расстояний $R(\text{Se}-\text{O}_2)$.

Каждое D для фиксированного $R(\text{Se}-\text{O}_2)$ соответствует одному из значений m_j . Параметр D есть энергетическое расщепление между состояниями с $m_s = 0$ и серединой энергетического расщепления состояний с $m_s = +1$, $m_s = -1$ (O_2). Линии соединяют состояния с одинаковыми значениями m_s и m_j для разных R

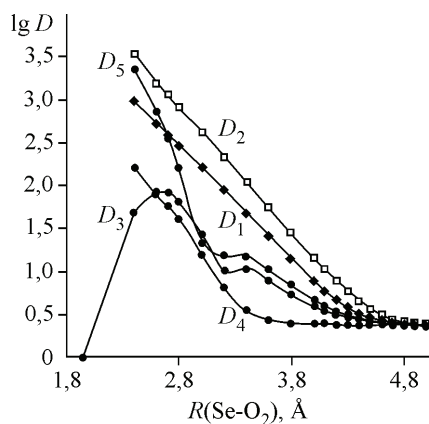


Рис. 8. Зависимость параметров расщепления в нулевом поле для молекулярного кислорода D_1, D_2, D_3, D_4, D_5 от расстояния $R(\text{Se}-\text{O}_2)$ при $J=2$. Угол $\alpha(\text{SeOO}) = 120^\circ$, $R(\text{O}-\text{O}) = 1,22 \text{ \AA}$

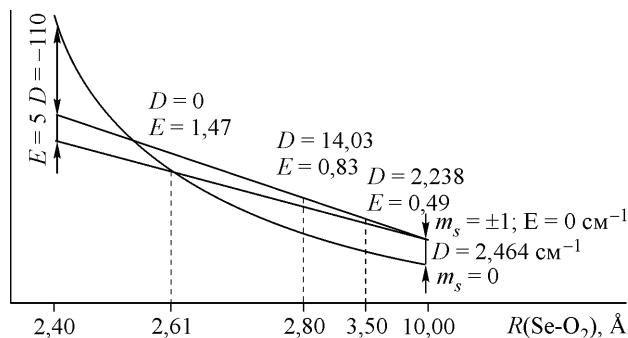


Рис. 9. Изменение параметров D и E в молекулярном кислороде при сближении атома селена (3P_0) с молекулярным кислородом (3O_2): с расстояния $R(\text{Se}-\text{O}_2)$ меньше $2,61 \text{ \AA}$ параметр D РНП O_2 становится отрицательным вследствие инверсии уровней с $m_s = 0$ и $m_s = \pm 1$

ним и нижним уровнями $m_j = -1, 0, 1$ для $J = 1$ равно $0,161 \text{ см}^{-1}$. При $R(\text{Se}-\text{O}_2) = 5 \text{ \AA}$ это расщепление равно $8,0 \text{ см}^{-1}$ ($J = 2$); $5,9 \text{ см}^{-1}$ ($J = 1$), а при $R(\text{Se}-\text{O}_2) = 3,4 \text{ \AA}$ оно составляет 286 и 209 см^{-1} (см. рис. 9).

Расчеты СОВ позволяют выявить, что адиабатический терм основного состояния супероксидного комплекса $\text{SeOO } ^1A'$ (см. рис. 3, кривая 1) не пересекается с другими термами и диссоциирует на молекулярный кислород ($^3\Sigma_g^-$) с подуровнем $m_s = 0$ и основное состояние атома селена 3P_2 (см. рис. 7). Низколежащие возбужденные состояния $\text{SeOO } (^1A'', ^3A', ^3A'')$ диссоциируют на $^3O_2(^3\Sigma_g^-)$ с подуровнями $m_s = 0, \pm 1$ соответственно и атом селена 3P_2 . Адиабатические термы комплекса, имеющие на диссоциативном пределе состояния $^3P_1, ^3P_0$ атома селена, не образуют низколежащих связывающих возбужденных состояний.

Необходимо отметить, что каждое из 27 состояний, возникающих при расчете СОВ, для больших $R(\text{Se}-\text{O}_2)$ есть спин-смешанные состояния. Так, состояние 1 при $R(\text{Se}-\text{O}_2) = 5 \text{ \AA}$ представляет собой смесь синглетного, триплетного и двух квинтетных состояний S_1, T_2, Q_1, Q_2 , рассчитанных без учета СОВ (табл. 5). Уменьшение контактного радиуса $R(\text{Se}-\text{O}_2)$ изменяет вклады от этих состояний таким образом, что в точке минимума равновесного основного и возбужденных метастабильных состояний супероксида образуются практически чистые спиновые состояния. Например, в равновесном состоянии $^1A'$ SeOO коэффициент перед S_1 равен $0,98$.

Спин-активация синглетного кислорода. Согласно расчетам методом SA-MCSCF (CAS = 10 MO) энергия минимума основного состояния диоксида селена расположена на 193 кДж/моль ниже, чем сумма энергий изолированных фрагментов $E(^3O_2) + E(^3\text{Se})$ (см. рис. 2). Энергия минимума возбужденного термина 1B_2 расположена выше основного состояния SeO_2 на 406 кДж/моль , что находится в хорошем согласии с экспериментом [13, 16] (см. табл. 2). Разность энергии $E(^1B_2) - [E(^3O_2) + E(^3\text{Se})]$ составляет 203 кДж/моль , что гораздо больше, чем энергия возбуждения кислорода в первое синглетное состояние. Поэтому, как рассматривалось ранее [40], пересечение термина 1B_2 диоксида SeO_2 с термом 1A_1 пероксида $\text{Se}(\text{O}_2)$ и дальнейшее пересечение термина 1A_1 с термами $2^1A'' [^1D_2 \cdot a^1\Delta_g]$ и $3^1P_j \cdot b^1\Sigma_g^+$ супероксида SeOO может представлять один из каналов образования АФК ($a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+$) вследствие преддиссоциации термина 1B_2 диоксида.

Такое объяснение генерации синглетного кислорода ($a^1\Delta_g$) не противоречит экспериментальным данным, поскольку $D_{o1} (\text{SeO}_2 \rightarrow \text{SeO} + \text{O}) = 420 \pm 12 \text{ кДж/моль}$, $D_{o2} (\text{SeO} \rightarrow \text{Se} + \text{O}) = 419 \pm 12 \text{ кДж/моль}$, $D_{o3} (\text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}) = 494 \pm 0,2 \text{ кДж/моль}$ [30]. Рассчитав значение энергии

Структура спин-смешанных состояний супероксокомплекса SeOO для различных $R(\text{Se—O}_2)$ после расчета COB

$R(\text{Se—O}_2)$, Å	№ сост.	Структура состояния	Энергия сост., см ⁻¹	$m_s(\text{O}_2)$
10	1	0,18 S ₁ + 0,19 T ₂ + 0,39 Q ₁ + 0,19 Q ₂	-971,85	0
	2	0,15 S ₂ + 0,25 T ₁ + 0,25 Q ₁ + 0,32 Q ₂	-971,85	0
	3	0,16 S ₃ + 0,23 T ₁ + 0,25 Q ₁ + 0,33 Q ₃	-971,75	0
	4	0,23 T ₂ + 0,25 T ₃ + 0,25 Q ₂ + 0,25 Q ₃	-971,70	0
	5	0,14 T ₂ + 0,30 T ₃ + 0,14 Q ₂ + 0,32 Q ₃	-971,68	0
	6	0,29 T ₁ + 0,10 T ₂ + 0,30 Q ₁ + 0,22 Q ₂	-969,44	+1
	7	0,29 T ₁ + 0,30 Q ₁ + 0,22 Q ₂	-969,44	-1
	8	0,24 T ₁ + 0,23 T ₂ + 0,25 Q ₁ + 0,25 Q ₂	-969,43	+1
	9	0,17 S ₁ + 0,25 T ₂ + 0,33 Q ₁ + 0,25 Q ₂	-969,43	-1
	10	0,14 S ₁ + 0,24 T ₃ + 0,32 Q ₁ + 0,25 Q ₃	-969,34	+1
	11	0,23 T ₁ + 0,24 T ₃ + 0,25 Q ₁ + 0,25 Q ₃	-969,34	-1
	12	0,15 S ₂ + 0,23 T ₃ + 0,32 Q ₂ + 0,25 Q ₃	-969,28	+1
	13	0,16 S ₃ + 0,24 T ₂ + 0,25 Q ₂ + 0,33 Q ₃	-969,28	-1
	14	0,20 S ₃ + 0,14 T ₂ + 0,14 Q ₂ + 0,41 Q ₃	-969,26	+1
	15	0,10 S ₂ + 0,32 T ₃ + 0,19 Q ₂ + 0,31 Q ₃	-969,26	-1
5	1	0,22 S ₁ + 0,27 T ₂ + 0,32 Q ₁ + 0,17 Q ₂	-970,24	0
	2	0,20 S ₂ + 0,30 T ₁ + 0,19 Q ₁ + 0,29 Q ₂	-970,18	0
	3	0,30 T ₁ + 0,23 T ₂ + 0,24 Q ₁ + 0,21 Q ₂	-967,81	+1
	4	0,10 S ₂ + 0,21 T ₁ + 0,34 Q ₁ + 0,32 Q ₂	-967,77	+1
	5	0,27 T ₁ + 0,25 T ₁ + 0,22 Q ₁ + 0,22 Q ₂	-967,75	-1
	6	0,14 S ₁ + 0,21 T ₂ + 0,36 Q ₁ + 0,29 Q ₂	-967,71	-1
	7	0,15 S ₃ + 0,21 T ₁ + 0,28 Q ₁ + 0,33 Q ₃	-965,66	0
	8	0,22 T ₂ + 0,22 T ₃ + 0,27 Q ₂ + 0,27 Q ₃	-964,54	0
	9	0,11 T ₂ + 0,36 T ₃ + 0,11 Q ₂ + 0,28 Q ₃	-963,36	0
	10	0,14 S ₁ + 0,20 T ₃ + 0,36 Q ₁ + 0,29 Q ₃	-963,25	+1
	11	0,23 T ₁ + 0,28 T ₃ + 0,26 Q ₁ + 0,21 Q ₃	-963,25	-1
	12	0,15 S ₂ + 0,25 T ₃ + 0,34 Q ₂ + 0,23 Q ₃	-962,12	+1
	13	0,18 S ₃ + 0,24 T ₂ + 0,25 Q ₂ + 0,31 Q ₃	-962,11	-1
	14	0,14 S ₃ + 0,10 T ₃ + 0,13 Q ₂ + 0,41 Q ₃	-960,94	+1
	15	0,21 T ₃ + 0,14 Q ₂ + 0,38 Q ₃	-960,93	-1
3,4	1	0,45 S ₁ + 0,46 T ₂ + 0,07 Q ₁	-915,43	0
	2	0,42 S ₂ + 0,48 T ₁ + 0,07 Q ₂	-912,69	0
	3	0,36 T ₁ + 0,33 T ₂ + 0,13 Q ₁ + 0,14 Q ₂	-867,37	+1
	4	0,36 T ₁ + 0,34 T ₂ + 0,13 Q ₁ + 0,14 Q ₂	-867,29	-1
	5	0,50 Q ₁ + 0,50 Q ₂	-803,49	+1
	6	0,50 Q ₁ + 0,50 Q ₂	-803,49	-1
	7	0,11 T ₁ + 0,34 Q ₁ + 0,16 Q ₂ + 0,34 Q ₃	-695,78	0
	8	0,30 Q ₁ + 0,21 Q ₂ + 0,36 Q ₃	-694,81	0
	9	0,12 S ₁ + 0,26 T ₃ + 0,43 Q ₁ + 0,12 Q ₃	-687,86	+1
	10	0,14 S ₂ + 0,39 Q ₂ + 0,11 Q ₃	-682,59	-1
	11	0,33 S ₃ + 0,13 T ₁ + 0,27 T ₂ + 0,17 Q ₂	-681,07	+1
	12	0,12 T ₁ + 0,18 T ₂ + 0,38 T ₃ + 0,20 Q ₂	-679,39	-1
	13	0,20 T ₃ + 0,17 Q ₁ + 0,39 Q ₃	-629,10	0
	14	0,21 T ₃ + 0,18 Q ₂ + 0,38 Q ₃	-626,43	+1
	15	0,14 Q ₁ + 0,16 Q ₂ + 0,49 Q ₃	-624,84	-1

минимума терма 1A_1 SeO_2 относительно суммы энергий фрагментов O_2 и Se , получим $E(\text{SeO}_2) - [E(\text{O}_2) + E(\text{Se})] = D_{o1} + D_{o2} - D_{o3} = 345 \pm 12$ кДж/моль. Используя экспериментальное значение $E(^1B_2) = 382$ кДж/моль [13, 16] и экспериментальное значение энергии наиболее интенсивного возбужденного электронно-колебательного уровня $E(^1B_2) (v = 4, \dots) = 414\text{—}520$ кДж/моль [13, 16], можно заметить, что разности энергии $E(^1B_2) (v = 4) - E(\text{SeO}_2) + E(^3\text{O}_2) + E(^3\text{Se}) = 84\text{—}190$ кДж/моль достаточно для возможной генерации синглетного кислорода.

Предел диссоциации терма основного состояния пероксида $\text{Se}(\text{O}_2) (^1A_1) \rightarrow ^1\text{O}_2 (a^1\Delta_g) + \text{Se} (^1D_2)$ расположен достаточно высоко (см. рис. 3). Однако уровни энергии неустойчивых возбужденных состояний пероксида: $^3A_2, ^1A_2, ^3B_1, ^1B_1, ^3B_2, ^1B_2, ^3A_1$ (см. рис. 4, точки кривых при угле $\text{SeOO} = 70^\circ$) и точки минимумов ряда возбужденных состояний суперпероксиокомплекса: $2^3A', 2^3A'', 2^1A''$ (см. рис. 4, кривые 5, 6, 10) расположены выше пределов диссоциации термов, где один из фрагментов представляет собой синглетный кислород $^1\text{O}_2 (a^1\Delta_g)$. Не исключена также и дезактивация колебательно-возбужденного состояния диоксида $^1B_2 (\text{SeO}_2)^*$ по схеме:



При этом необходимо помнить, что распад диоксида SeO_2 при фотовозбуждении $S_0 (^1A_1) \rightarrow S_3 (^1B_2)$ может сопровождаться безызлучательной дезактивацией $S_3 \rightsquigarrow S_2, S_1, T_3, T_2, T_1$, фосфоресценцией $T_1 \rightarrow S_0$, а также неадиабатическими переходами в основное или возбужденные состояния пероксида $\text{Se}(\text{O}_2) (^1A_1, ^3A_2, ^1A_2, ^3B_1, ^1B_1)$ с последующей их трансформацией в основное или возбужденные состояния суперпероксида $\text{SeOO} (^1A', ^3A', ^3A'', ^1A'', 2^3A'', 2^1A'', 2^3A', 2^1A')$ и их диссоциацией с образованием АФК $^1\text{O}_2 (^1\Delta_g), ^1\text{O}_2 (^1\Sigma_g^+)$ или $^3\text{O}_2 (^3\Sigma_g^-)$.

Например, величина энергии в точке пересечения синглет-триплетных термов $^1A_1 \text{Se}(\text{O}_2)$ и $2^3A'' \text{SeOO}$ (см. рис. 3, 6, кривые 6, 11) выше энергии предела диссоциации терма $2^3A'' \text{SeOO}$, способного диссоциировать на атомарный селен и синглетный кислород. Исходя из этого генерация синглетного кислорода $a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+$ может определяться и вероятностью неадиабатических синглет-триплетных переходов $2^1A' (^1A_1\text{Se}(\text{O}_2)) \rightarrow 2^3A''$ (см. рис. 4, кривые 6, 11) и $^1A_1 \rightarrow ^3[{}^3P_j \cdot b^1\Sigma_g^+]$ (см. рис. 3, кривые 9, 10).

Рассчитав излучательную вероятность данных переходов, можно оценить предпочтительность одного из каналов генерации синглетного кислорода при фотовозбуждении диоксида SeO_2 . С этой целью рассчитаны моменты переходов, коэффициенты Эйнштейна и радиационные времена жизни. Коэффициент Эйнштейна A перехода $2^1A' (\text{Se}(\text{O}_2))^* \rightarrow 2^3A'' (\text{SeOO})^*$ в точке минимума основного состояния суперпероксиокомплекса $2^3A''$ равен $5,1 \text{ с}^{-1}$ (переход поляризован вдоль оси z). Электродипольный момент этого перехода $2^1A' \rightarrow 2^3A'' (T^z)$ составляет $0,0048 \text{ Д}$ (см. табл. 4). Величина A перехода $2^1A' (\text{Se}(\text{O}_2))^* \rightarrow 2^1A'' (\text{SeOO})^*$ равна $9,6 \text{ с}^{-1}$. Таким образом, генерация синглетного кислорода из высокоэнергетических колебательных уровней возбужденного состояния 1B_2 более эффективна по каналу распада с образованием возбужденного атома селена 1D_2 .

Излучательное время жизни состояния $2^3A'' [\text{Se} (^3P_j) \text{ и } \text{O}_2 (^1\Delta_g)]$, $\tau_r = 4,2 \text{ мс}$ (см. рис. 3, кривая 6), рассчитанное для точки равновесного минимума, лимитируется в основном переходом $2^3A'' \rightarrow ^3A'$ (коэффициент Эйнштейна максимален по сравнению со всеми переходами $2^3A''$ в триплетные и синглетные состояния с меньшей энергией) (см. табл. 4). Релаксация возбужденного состояния $2^1A''$ ($\tau_r = 2,3 \text{ мс}$, диссоциирующего на $\text{Se} (^1D_2)$ и $\text{O}_2 (^1\Delta_g)$) (см. рис. 2) обусловлена переходом $2^1A'' \rightarrow ^1A'$ с коэффициентом Эйнштейна $A = 280 \text{ с}^{-1}$. Эти излучательные времена на 1—2 порядка меньше радиационного времени жизни $\tau_r (^1\Delta_g)$ синглетного кислорода в органических растворителях [46, 47] и на 3—4 порядка меньше, чем в межмолекулярных комплексах с валентно-насыщенными молекулами $\text{Ne}, \text{Ar}, \text{O}_2, \text{N}_2, \text{H}_2, \text{CO}_2, \text{NH}_3$ [9, 35]. Однако $\tau_r = 4,3 \text{ мс}$ ($2^3A''$) и $\tau_r = 2,3 \text{ мс}$ ($2^1A''$) в газовой фазе, где перенос энергии на моды растворителя исключен, являются достаточно большими для участия этих состояний в окислительных процессах и свидетельствуют об их высокой реакционной способности.

Расчеты СОВ изменили порядок расположения отдельных термов (см. рис. 4). Термы основного и возбужденных состояний SeOO остаются слабосвязанными, энергии диссоциации с учетом СОВ изменяются незначительно (см. табл. 2).

Псевдопересечения диабатических термов 1, 3, 6, 11 (см. рис. 4, б) на основании расчета СОВ обуславливают двухъямный терм 6 (см. рис. 4, а) ($D_{e1} = 15$ кДж/моль, $D_{e2} = 16$ кДж/моль) и активационный барьер между минимумами двух ям (терм 6 на рис. 4). Наряду с устойчивым состоянием $2^1A''$ (терм 10 на рис. 3), выявленным из расчетов SA-MCSCF ($D_e = 84$ кДж/моль, см. табл. 2) имеется достаточно устойчивое состояние, возникающее вследствие преддиссоциации состояния 1B_2 диоксида селена при S—T пересечении колебательно-возбужденного терма 11 пероксокомплекса Se(O₂) (1A_1), т.е. терма $2^1A'$ SeOO и терма 5 ($2^3A'$) (см. рис. 4, б). Его распад может проходить только по терму 11, т.е. по каналу $Se(^1D_2) \cdot O_2(^1\Delta_g) \rightarrow Se(^1D_2) + O_2(^1\Delta_g)$, поскольку оператор СОВ (H_{so}) смешивает компоненту $m_s = 0$ триплетного состояния 3A_1 SeOO (терм 5 на рис. 4, б) и компоненту $m_s = 0$ синглетного состояния пероксокомплекса $2^1A'$ (1A_1) Se(O₂) (терм 11 на рис. 4, б). Энергия распада составляет 27 кДж/моль. Излучательное время жизни этого возбужденного интермедиата равно 0,6 мс.

Необходимо отметить, что исходя из расчетов СОВ можно прогнозировать генерацию синглетного кислорода вследствие прямого поглощения комплексов столкновения SeOO по каналу



поскольку энергия распада комплекса D_e ($2^3A''\text{SeOO}^*[Se(^3P_J) \cdot O_2(^1\Delta_g)]$) = 16 кДж/моль (см. табл. 2) мала и момент S—T перехода $M [^1A'\text{SeOO}[Se(^3P_J) \cdot ^3O_2(^3\Sigma_g^-)] \rightarrow 2^3A''\text{SeOO}^*[Se(^3P_J) \cdot O_2(^1\Delta_g)] = 1,4 \cdot 10^{-2}$ D (см. табл. 5) ненулевой.

ВЫВОДЫ

При столкновении атома Se (3P_2) с молекулой 3O_2 на первой стадии реакции $Se + O_2 \rightarrow SeO_2$ происходит образование малоустойчивого супероксида SeOO в основном состоянии $^1A'$. Повышение кинетической энергии или электронно-колебательного возбуждения фрагментов может привести к поэтапному переходу $Se(^3P) + ^3O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow SeOO(^1A') \rightarrow Se(O_2)(^1A_1) \rightarrow SeO_2$ с образованием диоксида.

Из восьми возбужденных SeOO* наиболее устойчивым является терм $Se(^1D_2) \cdot O_2(^1\Delta_g)$.

Образование АФК $^1O_2(^1\Delta_g)$, $^1O_2(^1\Sigma_g^+)$ может происходить при фотовозбуждении $S_0(^1A_1) \rightarrow S_3(^1B_2)$, последующем распаде диоксида SeO₂ с образованием интермедиатов Se(O₂) \rightarrow SeOO* и их диссоциации или в результате прямого поглощения энергии и диссоциации комплекса SeOO* $[Se(^3P_J) \cdot O_2(^1\Delta_g)]$ вследствие влияния СОВ на характер запрещенных переходов в кислороде при комплексообразовании.

Обменные взаимодействия и СОВ в процессе комплексообразования существенно изменяют параметры РНП в кислороде и расщепления по J в атоме селена, определяя спектральные свойства возбужденных интермедиатов SeO₂*, Se(O₂)* и SeOO*.

Работа поддержана грантом № 07-03-00542а Российского фонда фундаментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Andara A.J., Heasman D.M., Gonzalez A.F., Prieto M. // Crystal Growth Design. – 2005. – 4. – P. 4.
2. Li Y.Z., Tong H.L., Zhuo Y.Q. et al. // Environ. Sci. Technol. – 2006. – 40. – P. 4306.
3. Refait P., Simon L., Geanin J.M.R. // Environ. Sci. Technol. – 2000. – 34. – P. 819.
4. Chien L., Ching-Ying Y., Huang S. et al. // Sci. Total Environ. – 2003. – 311. – P. 57.
5. Stout J.H., Trust K.A., Cochrane J.F. et al. // Environ. Pollut. – 2002. – 119. – P. 215.
6. Талзи Е.П. // СОЖ. – 2000. – № 6. – С. 35.

7. Урваев Д.Г., Храмова В.Е., Кобзев Д.Г. // Тез. XIX Симп. "Современная химическая физика". – Туапсе, 2007. – С. 251.
8. Кобзев Г.И., Урваев Д.Г. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 4. – С. 628.
9. Kobzev G.I., Minaev B.F. // Rus. J. Phys. Chem. – 2005. – **79**, Supl. 1. – P. S166.
10. Voigt E.M., Meyer B., Morelle A., Smith J.J. // J. Mol. Spectroscop. – 1970. – **34**. – P. 179.
11. Alekseev E.A., Baskakov O.I., Dyubko S.F. // Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. – 1997. – P. 163.
12. Harutoshi Takeoa, Eizi Hirotab, Yonezo Morino // J. Mol. Spectroscop. – 1972. – **41**. – P. 420.
13. King G.W., McLean P.R. // J. Mol. Spectroscop. – 1974. – **52**. – P. 154.
14. King G.W., Meatherall R.C. // J. Mol. Spectroscop. – 1984. – **106**. – P. 196.
15. Miziolek A.W. // Chem. Phys. Lett. – 1980. – **74**. – P. 32.
16. Crowther S.A., Brown J.M. // J. Mol. Spectroscop. – 2004. – **225**. – P. 206.
17. Brabson G.D., Andrews L., Marsden C.J. // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**. – P. 16487.
18. Grein F. // Chem. Phys. – 2009. – **360**. – P. 1.
19. Xu W., Bai W. // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. – 2008. – **863**. – P. 1.
20. Coe J.V., Snodgrass J.T., Freidhoff C.B. et al. // J. Chem. Phys. – 1986. – **84**. – P. 618.
21. Snodgrass J.T., Coe J.V., McHugh K.M. et al. // J. Phys. Chem. – 1989. – **93**. – P. 1249.
22. Barrow R.F., Deutsch E.W. // Proc. Phys. Soc. – 1963. – **82**. – P. 548.
23. Kushawaha V.S., Pathak C.M. // Spectroscop. Lett. – 1972. – **5**. – P. 393.
24. Carrington A., Currie G.N., Levy D.H., Miller T.A. // Mol. Phys. – 1969. – **17**. – P. 535.
25. Ficalora P.J., Thompson J.C., Margrave J.L. // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1969. – **31**. – P. 3771.
26. Alberti M., Zbyněk Špalt M.E., Peña-Méndez G. et al. // J. Rapid Commun. Mass Spectrom. – 2005. – **19**. – P. 3405.
27. Havel J., Zbyněk Špalt M.E., Peña-Méndez G. et al. // J. Rapid Commun. Mass Spectrom. – 2006. – **20**. – P. 1019.
28. Hohenberg P, Kohn W. // Phys. Rev. B. – 1964. – **136**. – P. 864.
29. Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. A. – 1965. – **140**. – P. 1133.
30. Гурвич Л.В. и др. Энергии разрыва химических связей. Справочник. – М.: Наука, 1974.
31. Schmidt M.W. et al. // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**. – P. 1347.
32. Мак-Глин С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. – М.: Мир, 1972.
33. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. – М.: Атомиздат, 1980.
34. Минаев Б.Ф. // Изв. вузов. Сер. физика. – 1978. – № 9. – С. 115 – 120.
35. Minaev B.F., Lunell S., Kobzev G.I. // J. Mol. Struct. (Theochem). – 1993. – **284**. – P.1.
36. Кобзев Г.И., Минаев Б.Ф., Мулдахметов З.М. и др. // Опт. спектроскоп. – 1997. – **83**, № 1. – С. 64.
37. Минаев Б.В., Мулдахметов З.М., Федулова Е.И. др. // Журн. прикл. спектроскоп. – 2000. – **67**, № 4. – С. 453.
38. Minaev B.F., Kobzev G.I. // J. Spectrochim. Acta. Part A. – 2003. – **59**, N 14. – P. 3387.
39. Minaev B. F., Lunell S., Kobzev G. I. // J. Quant. Chem. – 1994. – **50**. – P. 279.
40. Кобзев Г.И., Урваев Д.Г. // Журн. физ. химии. – 2010. – **84**, № 4. – С. 1324.
41. David R., Weisshaar J.C. // J. Phys. Chem. – 1990. – **94**. – P. 4907.
42. Helmer M., Plane J.M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1994. – **90**. – P. 395.
43. Matsui R., Senba K., Honma K. // J. Phys. Chem. – 1997. – **101**. – P. 179.
44. Lu C.W., Wu Y.J., Lee Y.P. et al. // J. Chem. Phys. – 2004. – **121**. – P. 8271.
45. Tinkhar M., Strandberg M.W.P. // Phys. Rev. – 1955. – **97**. – P. 937.
46. Ogilby P.R. // Acc. Chem. Res. – 1999. – **32**. – P. 512.
47. Красновский А.А. мл. // Биохимия. – 2007. – **72**, № 10. – С. 1311.