

А.В.Шевченко, Б.Ф.Минаев

**ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МЕХАНИЗМА
ТУШЕНИЯ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА ($a^1\Delta_g$) НАТРИЙ АЗИДОМ**

Рассмотрены виртуальные модели комплексов столкновения синглетного кислорода с азид-ионом. В результате квантово-химических расчетов геометрии и энергетических характеристик комплексов методом многоконfigurационного самосогласованного поля с использованием базисного набора "triplet zeta valence" (TZV) получено распределение электронной и спиновой плотности на атомах, моменты переходов путем диагонализации матрицы конфигурационного взаимодействия (КВ) с добавлением матричных элементов спин-орбитального взаимодействия (СОВ). На основе расчетов комплекса столкновений синглетного кислорода с азид-ионом раскрыт механизм усиления СОВ между $a^1\Delta_g$ и $X^3\Sigma_g^-$ -состояниями молекулярного кислорода. Показано, что значительное усиление СОВ происходит при участии состояний с переносом заряда (СПЗ), с учетом вырожденных МО $\pi_{g,y}$ и $\pi_{g,z}$ в молекуле O_2 .

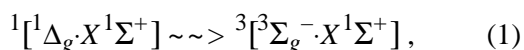
ВВЕДЕНИЕ. Молекула кислорода в синглетном состоянии $O_2(a^1\Delta_g)$ играет важную роль во многих фотохимических и фотобиологических процессах [1–5]. В таком состоянии кислород используется как эффективное средство лечения при фотодинамической терапии, которая действует на мембранно-обменные процессы внутри клетки (мембраностабилизирующий эффект), результатом чего является восстановление антиоксидантного обеспечения организма при различных заболеваниях. Но неконтролируемое возникновение синглетного кислорода в организме человека вызывает нежелательные фотодеструктивные реакции биологически важных соединений (фотодинамическое действие), в частности повреждение клеток кожи и элементов крови человека под действием солнечного света. Исследование молекулярных механизмов фотодеструктивных реакций необходимо для выяснения природы фундаментальных фотобиологических процессов и прикладных проблем в фотомедицине. Именно поэтому изучение времени жизни и механизмов тушения синглетного кислорода вызывает интерес исследователей [1–6].

Как известно [5], в молекуле O_2 спин-орбитальное взаимодействие между $a^1\Delta_g$ и $X^3\Sigma_g^-$ -состояниями равно нулю по симметрии. Поэтому возбуждение, а также тушение синглетного кислорода ($a^1\Delta_g$) в изолированной молекуле O_2 в газовой фазе практически невозможно. Образование синглетного O_2 обычно происходит в

конденсированной фазе в присутствии красителей сенсibilизаторов за счет переноса энергии с триплетного состояния красителя на триплетный терм кислорода с образованием синглетного состояния красителя и синглетного кислорода, поскольку такой процесс не запрещен по спину [5]. Тушение синглетного кислорода за счет безызлучательного перехода в основное триплетное состояние происходит в результате взаимодействия с реагентом, который смог бы снять запрет по спину, этот реагент при столкновении с синглетным кислородом также ускоряет процесс превращения избыточной энергии (например, в колебания, в тепло). В случае димеров кислорода (комплексов столкновений двух молекул кислорода) тушение люминесценции 635 нм не запрещено по спину, поскольку основное состояние двухтриплетного комплекса является синглетным. Такие процессы возникают только при больших концентрациях кислорода. При обычных условиях, когда речь идет о мономолекулярном синглете $O_2(a^1\Delta_g)$, его тушение может произойти только при учете СОВ, поскольку синглет-триплетный ($S-T$) переход запрещен по спину. Расчеты показывают, что в комплексах столкновений между кислородом и простыми диамагнитными молекулами используемых газов (H_2 , N_2 , C_2H_4 , C_4H_6), а также для моделей растворов матричные элементы СОВ между $a^1\Delta_g$ и $X^3\Sigma_g^-$ -состояниями не возникают [5] или не превышают $1-2 \text{ см}^{-1}$ согласно нашим расчетам. Это обу-

словлено тем, что в самой молекуле O_2 эффекты СОВ запрещены по симметрии ($D_{\infty h}$), а в комплексах столкновений деформации волновых функций небольшие. Механизмы тушения синглетного кислорода сводятся к переносу энергии электронного возбуждения на колебание молекул растворителя. Возникновение колебаний молекул растворителя сильно зависит от высокочастотных колебаний связей ОН, NH, СН и их присутствия в растворе или газе [7]. При этом константа скорости тушения синглетного кислорода зависит от СОВ, поскольку колебания не влияют на снятие запрета по спине.

Известны экспериментальные данные о том, что алифатические и ароматические амины [1, 2], а также натрий азид [6] при столкновении с синглетным кислородом являются великолепными гасителями синглетного кислорода. Механизм тушения синглетного кислорода аминами в газовой фазе детально исследован в работах [1, 2] с использованием газового разряда в потоке. При этом отмечалось, что константа скорости тушения (K_q) возрастает при переходе от первичных к вторичным и третичным аминам, то есть с уменьшением потенциала ионизации (I_A) аминов. Линейная зависимость $\lg K_q$ от I_A , которую экспериментально наблюдали авторы [2], натолкнула их на мысль, что в механизме тушения синглетного кислорода могут каким-то образом быть задействованы состояния с перенесением заряда, поскольку именно их энергии линейно зависят от потенциала ионизации. Применяв качественную теорию возмущения [8], Огрызло и Танг посчитали, что состояние нулевого порядка — произведение невозбужденных состояний кислорода ($^3\Sigma_g^-$ и $^1\Delta_g$) и амина (где $X^1\Sigma^+$ — основное состояние) — смешиваются за счет межмолекулярного взаимодействия состояния с перенесением заряда в комплексе столкновений. При этом безызлучательный синглет-триплетный переход в комплексе столкновений обуславливает процесс тушения:



который каким-то образом усиливается за счет состояния с переносом заряда. Проведенные исследования [2] никак не объясняют, почему вклады СПЗ вызывают появление СОВ между состояниями (1). В данном приближении СПЗ не являются самостоятельной кинетической стадией,

то есть они не заселяются электронами в ходе столкновений, а только учитываются для приближенного описания деформации волновых функций начального и конечного состояний в комплексе столкновений согласно теории возмущения. В работе [2] участие переноса заряда учитывали как реальную кинетическую стадию, которая способствует тушению синглетного кислорода. Такое понимание влияния СПЗ на возникновение незначительного СОВ в комплексе столкновений синглетного кислорода с амином привело их к неверному объяснению механизма тушения [2]. По материалам работы [9], электронная конфигурация атома азота приводит к возникновению СОВ между $^3(\pi\pi^*)$ - и $^1(\pi\pi^*)$ -состояниями в нитратных гетероциклах. Применяв полученный результат, пришли к утверждению, что вклад переноса заряда с аминного азота на кислород также будет способствовать возникновению СОВ [2]. Однако это объяснение некорректно, поскольку в амине данное взаимодействие не наблюдается из-за отсутствия сопряженной π -системы, с которой бы взаимодействовала нераздельная пара атомов азота, что и приводит к невозможности образования $\pi\pi^*$ -сопряжения, которое способствовало бы возникновению СОВ. Атомы азота в целом не дают никакого вклада в усиление СОВ при тушении синглетного кислорода аминами, а весь эффект обусловлен деформацией вырожденных орбиталей π_g -оболочки кислорода за счет вкладов СПЗ.

В работах [1, 7] предложена микроскопическая теория такого тушения за счет анализа деформации волновых функций основного триплетного комплекса кислорода с амином, а также синглетного возбужденного состояния данного комплекса. На основе учета симметрии ряда начальных и конечных состояний тушения, а также симметрии соответствующих СПЗ показано, что межмолекулярные возмущения в рамках теории конфигурационного взаимодействия обязательно должны приводить к усилению СОВ между $a^1\Delta_g$ и $X^3\Sigma_g^-$ -состояниями, что и объясняет механизм тушения. Анализ матричных элементов КВ в работе [1] проведен на основе общих формул и качественных оценок одноэлектронных интегралов.

МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И РАСЧЕТОВ. На основе прямых квантово-химических расчетов в рамках современных расчетных технологий нами проведено исследование такого гасите-

ля синглетного кислорода, как азид натрия [6]. Исследуемые комплексы столкновения азид-иона с синглетным кислородом и выбор осей изображены на рис. 1.

Для объяснения механизма тушения мы выбрали виртуальные модели (рис. 1) с различной ориентацией синглетного кислорода относительно азид-иона, в комплексах столкновений условно обозначив линейный комплекс 1, трапециевидный комплекс – 2. Изначально расчеты были выполнены ограниченным по спину методом Хартри–Фока для открытых оболочек. С использованием этих волновых функций рассчитали КВ для синглетных и триплетных состояний, а также энергии переходов волновых функций и матричные элементы спин-орбитального взаимодействия. В конечном итоге матрица КВ дополнена матричными элементами СОВ и осуществлена полная диагонализация матрицы релятивистского гамильтониана и получены конечные энергии всех термов синглетных и триплетных состояний с учетом их тонкой структуры за счет эффектов СОВ с помощью квантово-химического программного пакета GAMESS [10]. Расчеты переходных состояний и спин-орбитального взаимодействия проводили с использованием стандартного атомного базисного набора "triplet zeta valence", который включает также поляризационные орбитали атомов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Проведенные квантово-химические расчеты на основе виртуальных моделей комплексов дали возможность получить значения общей энергии, энергии образования, длины связей, заряды на атомах, распределение электронной и спиновой плотности на атомах, энергии молекулярных орбиталей, моменты переходов и матричные элементы СОВ. Устойчивость и возможность образования комплексов столкновения $N_3 \cdots O_2$ рассчитывали, исходя из энергии образования комплекса. Сравнив энергии данных комплексов (1 — -312.8600 , 2 — -312.8608 у.е.), пришли к выводу, что трапециевидный комплекс 2 будет наиболее устойчивым. Анализ молекулярных орбиталей и спиновых заселенностей данных комплексов для случая, когда молекула O_2 ориентируется вдоль оси x (комплекс 1) (рис. 2), показал, что деформация волновой функции МО (рис. 2, $a-z$) синглетного кислорода с азид-ионом не происходит. При ориентации синглетного кислорода относительно

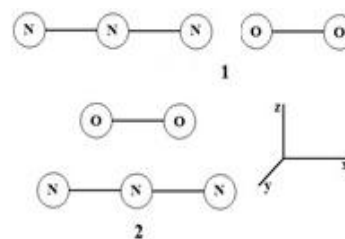


Рис. 1. Виртуальные модели комплексов столкновения азид-иона с синглетным кислородом.

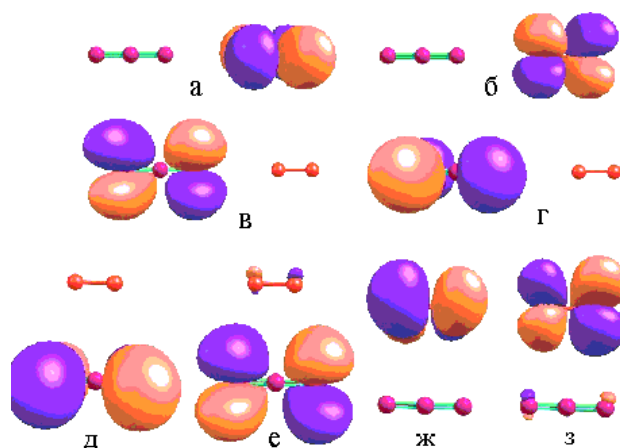


Рис. 2. Распределение спиновой плотности молекулярных орбиталей: комплекс 1 ($a - \pi_{gy}O_2$, $b - \pi_{gz}O_2$, $c - \pi_{gz}N_3^-$, $d - \pi_{gy}N_3^-$); комплекс 2 ($d - \pi_{gz}N_3^-$, $e - \pi_{gz}N_3^-$, $ж - \pi_{gz}O_2$, $з - \pi_{gy}O_2$).

азид-иона в трапециевидном комплексе 2 (рис. 1) происходит смешивание волновых функций МО. Анализ коэффициентов смешивания МО в комплексе 2 столкновений указывает на лучшее взаимодействие между МО (рис. 2, $d-z$). Это позволяет предположить, что приближение синглетного кислорода к азид-иону, вероятнее всего, будет происходить в трапециевидном комплексе 2, как показано на рис. 1.

Следует также учитывать возникновение активационного барьера в процессе тушения синглетного кислорода натрий азидом. То есть необходима реализация такого межмолекулярного состояния в комплексе столкновений, когда энергия отталкивания синглетного состояния (1) становится достаточно приближенной к энергии связывающих СПЗ, что и вызывает их максимальное смешивание за счет КВ, а также приводит к увеличению СОВ между S - и T -термами. Квантово-химические расчеты трапециевидного ком-

Энергетические характеристики трапециевидного комплекса 2

Терм	Параметры	Межмолекулярное расстояние		
		3.0 Å	3.3 Å	3.6 Å
	$\langle T_1 H_{\text{COB}} S_1 \rangle$	16.8303	13.2550	10.8352
	$\langle T_1 H_{\text{COB}} S_3 \rangle$	130.5687	131.4058	131.7824
T_1	$E^3 \Sigma_g^- O_2 \cdot {}^1 \Sigma_g^+ N_3^-$	-312.901056 у.е.	-312.901960 у.е.	-312.901542 у.е.
S_1	$E^1 \Delta_g O_2 \cdot {}^1 \Sigma_g^+ N_3^-$	-312.873206 у.е.	-312.874154 у.е.	-312.873757 у.е.
S_2	$E^1 \Delta_g O_2 \cdot {}^1 \Sigma_g^+ N_3^-$	-312.872824 у.е.	-312.873906 у.е.	-312.873589 у.е.
S_3	$E^1 \Sigma_g^+ O_2 \cdot {}^1 \Sigma_g^+ N_3^-$	-312.847623 у.е.	-312.849056 у.е.	-312.848923 у.е.

Примечание. S и T — синглетный и триплетный термы; H_{COB} — оператор спин-орбитального взаимодействия; E — энергия термов; 1, 2, 3 — порядковые номера расположения синглетных и триплетных термов соответственно их энергии.

плекса 2 с изменением расстояния между азид-ионом и молекулярным кислородом для нахождения необходимого межмолекулярного расстояния проводили в диапазоне расстояний от 3.0 до 3.6 Å. Наибольшее смешивание синглетного и триплетного терма, соответствующее синглетным и триплетными термам СПЗ, происходило при 3.0 Å.

Энергетические данные для трапециевидного комплекса 2 при изменении расстояния в комплексе столкновений между компонентами приведены в таблице.

Для расчета моментов перехода и спин-орбитального взаимодействия мы использовали активное пространство, в которое были включены дважды вырожденные π_g -МО азид-иона, π_g -МО кислорода и π_u -МО азид-иона.

Запишем основное и первые три возмущенные синглетные состояния комплекса столкновений азид-иона с синглетным кислородом в виде волновых функций дважды вырожденных π_g -МО азид-иона и π_g -МО кислорода. Данные волновые функции размещены в порядке возрастания энергии, от самой низкой до самой большой:

$$\begin{aligned}
 & 3\Psi_1 [N_3^-(^1\Sigma_g^+)O_2(^3\Sigma_g)] = \\
 & = \|\pi_{g_z}^N \alpha \pi_{g_z}^N \beta \pi_{g_y}^N \alpha \pi_{g_y}^N \beta \pi_{g_z}^O \alpha \pi_{g_y}^O \alpha\|; \quad (2) \\
 & 1\Psi_2 [N_3^-(^1\Sigma_g^+)O_2(^1\Delta_g)] = \\
 & = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\|\pi_{g_z}^N \alpha \pi_{g_z}^N \beta \pi_{g_y}^N \alpha \pi_{g_y}^N \beta \pi_{g_z}^O \alpha \pi_{g_z}^O \beta\| - \right.
 \end{aligned}$$

$$\left. - \|\pi_{g_z}^N \alpha \pi_{g_z}^N \beta \pi_{g_y}^N \alpha \pi_{g_y}^N \beta \pi_{g_y}^O \alpha \pi_{g_y}^O \beta\| \right); \quad (3)$$

$$\begin{aligned}
 & 1\Psi_3 [N_3^-(^1\Sigma_g^+)O_2(^1\Delta_g)] = \\
 & = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\|\pi_{g_z}^N \alpha \pi_{g_z}^N \beta \pi_{g_y}^N \alpha \pi_{g_y}^N \beta \pi_{g_z}^O \alpha \pi_{g_y}^O \beta\| - \right. \\
 & \left. - \|\pi_{g_z}^N \alpha \pi_{g_z}^N \beta \pi_{g_y}^N \alpha \pi_{g_y}^N \beta \pi_{g_z}^O \beta \pi_{g_y}^O \alpha\| \right); \quad (4)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & 1\Psi_4 [N_3^-(^1\Sigma_g^+)O_2(^1\Sigma_g^+)] = \\
 & = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\|\pi_{g_z}^N \alpha \pi_{g_z}^N \beta \pi_{g_y}^N \alpha \pi_{g_y}^N \beta \pi_{g_z}^O \alpha \pi_{g_z}^O \beta\| + \right. \\
 & \left. + \|\pi_{g_z}^N \alpha \pi_{g_z}^N \beta \pi_{g_y}^N \alpha \pi_{g_y}^N \beta \pi_{g_y}^O \alpha \pi_{g_y}^O \beta\| \right), \quad (5)
 \end{aligned}$$

где π_{g_y} и π_{g_z} — соответствующие МО на атомах азота и кислорода; символом $\|\|$ обозначен многоэлектронный детерминант Слейтера [11]; α и β — одноэлектронные спиновые функции.

Проанализировав волновые функции (2)–(5), мы получили, что основной вклад в эти состояния дают типы детерминантов $\|\pi_{g_z}^N \alpha \pi_{g_z}^N \beta \cdot \pi_{g_y}^N \alpha \pi_{g_y}^N \beta \pi_{g_z}^O \alpha \pi_{g_y}^O \alpha\|$ и $\|\pi_{g_z}^N \alpha \pi_{g_z}^N \beta \pi_{g_y}^N \alpha \pi_{g_y}^N \beta \cdot \pi_{g_z}^O \alpha \pi_{g_z}^O \beta\|$, однако в небольших примесях там наблюдаются синглетные и триплетные СПЗ, учет которых и вызывает усиление COB в комплексе столкновений азид-иона с синглетным кислородом. COB в чистом виде волновых функций (2) и (4) между ними не происходит из-за запрета по симметрии. В рассчитанном нами спектре комплексов столкновений конфигураций с

переносом заряда существует много, ниже мы приводим наиболее важные, которые смешиваются с волновыми функциями (2)–(5):

$$1\Psi_{\text{СПЗ}} [N_3(^2\Pi_g)\text{O}_2(^2\Pi_g)] = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\|\pi_{g_z}^N \alpha \pi_{g_y}^N \alpha \pi_{g_y}^N \beta \pi_{g_z}^O \alpha \pi_{g_z}^O \beta \pi_{g_y}^O \beta\| - \|\pi_{g_z}^N \beta \pi_{g_y}^N \alpha \pi_{g_y}^N \beta \pi_{g_z}^O \alpha \pi_{g_z}^O \beta \pi_{g_y}^O \alpha\| \right); \quad (6)$$

$$3\Psi_{\text{СПЗ}} [N_3(^2\Pi_g)\text{O}_2(^2\Pi_g)] = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\|\pi_{g_z}^N \alpha \pi_{g_y}^N \alpha \pi_{g_y}^N \beta \pi_{g_z}^O \alpha \pi_{g_y}^O \beta \pi_{g_z}^O \beta\| + \|\pi_{g_z}^N \beta \pi_{g_y}^N \alpha \pi_{g_y}^N \beta \pi_{g_z}^O \alpha \pi_{g_y}^O \beta \pi_{g_z}^O \alpha\| \right). \quad (7)$$

Для расчета СОВ запишем оператор в виде:

$$H_{\text{СОВ}} = \sum_A \zeta_A \sum l_{iA} s_i = \sum B_i s_i, \quad (8)$$

где l_{iA} и s_i — орбитальный и спиновый угловые моменты i -го электрона; ζ_A — константа СОВ для атома A , определяется из расщепления в атомном спектре.

Для СОВ важны перекрестные СПЗ типа (6) и (7), при этом матричный элемент оператора (8) между ними с учетом только одноцентровых интегралов равен:

$$\langle 1\Psi_{\text{СПЗ}} | H_{\text{СОВ}} | 3\Psi_{\text{СПЗ}} \rangle = \frac{1}{2} \langle \pi_{g_y}^O | B_z | \pi_{g_x}^O \rangle = \frac{1}{2} \zeta_O = i \cdot 75 \text{ см}^{-1}, \quad (9)$$

где $\zeta_O = 150 \text{ см}^{-1}$; $\pi_{g_y}^O$ и $\pi_{g_x}^O$ — соответствующие МО, между которыми и происходит СОВ.

Как видно из уравнения (9), СОВ обусловлено атомами кислорода, а атомы азота не дают вклад в СОВ. Огрызло и Танг [2], сделав вывод о том, что СПЗ влияет на механизм тушения синглетного кислорода, не смогли объяснить, за счет чего возникает СОВ в данном классе соединений. Рассмотрев СПЗ и учитывая их небольшие примеси к волновым функциям невозмущенного состояния (1), приходим к выводу, что это и есть критерий усиления СОВ между ними. Однако вклады СПЗ происходят не одинаково, ведь при равных вкладах до нейтральных состояний (1) суммарный матричный элемент СОВ между ними был бы равен нулю.

С приближением молекулы O_2 к азид-иону происходит их взаимодействие, при этом рассматривается плоскость комплекса $\text{NNN}\dots\text{OO}$ как элемент симметрии для активных дважды вырожденных π_g -МО азид-иона и π_g -МО кислорода. Исходя из наших расчетов, можно показать, что эффективное смешивание состояния (7) с состоянием (2) дает коэффициент вклада СПЗ, равный 0.01057 у.е., а (6) смешивается с (3) с коэффициентом вклада СПЗ — 0.02358 у.е. Это следует из анализа матричных элементов КВ: учитывая одноэлектронные интегралы, которые и дают наибольший вклад при взаимодействии СПЗ с нейтральными состояниями. После смешивания нейтрального состояния (2) с СПЗ (7) и (3) с (6), СОВ между состояниями (2) и (3) равно 16.83 см^{-1} , а если бы не учитывались смешивания состояния (2) с (7) и (3) с (6), то имели бы СОВ, равное нулю. Однако даже с учетом вкладов СПЗ вторая компонента вырожденного состояния $^1\Delta_g$ (4) не принимает участия в усилении СОВ. СОВ между состояниями (2) и (5) с учетом смешивания состояний равно 130.57 см^{-1} .

ВЫВОДЫ. Проведенный анализ исследуемых комплексов позволил установить роль СПЗ в механизме тушения синглетного кислорода. Квантово-химические расчеты, на примере комплекса столкновений синглетного кислорода с азид-ионом, раскрывают механизм усиления СОВ между $^1\Delta_g$ и $X^3\Sigma_g^-$ -состояниями, а также подтверждают общую теорию [1], которая была создана при анализе симметрии. Рассчитана энергия образования комплексов столкновений, матричные элементы СОВ и выбран наиболее оптимальный путь объяснения прохождения данного процесса. Показано, что значительное усиление СОВ происходит при участии состояний с переносом заряда. Главную роль играют СПЗ с учетом вырожденных МО $\pi_{g,y}$ и $\pi_{g,z}$ в молекуле O_2 . Учет небольших примесей СПЗ к волновым функциям синглетных и триплетных состояний при наличии различной орбитальной симметрии двух компонентов $^1\Delta_g$ -термов в исследуемых комплексах всегда приводит к тушению синглетного кислорода. Отмечено, что азид-ион, имея незначительное значение потенциала ионизации, является эффективным реагентом для тушения синглетного кислорода.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто віртуальні моделі комплексів зіткнення синглетного кисню з азид-іоном. За результатами квантово-хімічних розрахунків геометрії та енергетичних характеристик комплексів методом багатоконфігураційного самоузгодженого поля з використанням базисного набору "triplet zeta valence" отримано розподілення електронної та спінової густини на атомах, моменти переходів шляхом діагоналізації матриці конфігураційної взаємодії (КВ) з урахуванням матричних елементів спин-орбітальної взаємодії (СОВ). На основі розрахунків комплексу зіткнення синглетного кисню з азид-іоном розкрито механізм підсилення СОВ між $a^1\Delta_g$ - і $X^3\Sigma_g^-$ -станами молекулярного кисню. Показано, що значне підсилення СОВ відбувається за участі станів з переносом заряду (СПЗ), що враховують вироджені МО $\pi_{g,y}$ і $\pi_{g,z}$ у молекулі O_2 .

SUMMARY. The virtual models of the collision complexes of singlet oxygen with azide ion have been considered. Quantum-chemical calculations of geometry and energetic parameters of the complexes have been performed by the multiconfiguration self-consistent field method with the triplet zeta valence (TZV) basis set. As a result the atomic electron and spin population have been calculated, as well as the transition moments obtained by diagonalization of the CI matrix with account of the spin-orbit coupling (SOC) matrix elements. On the basis of calculations of singlet oxygen and azide ion col-

lision complexes the mechanism of the SOC strengthening between the $a^1\Delta_g$ - and $X^3\Sigma_g^-$ -states of molecular oxygen has been established. It has been shown that the efficient SOC strengthening is produced by contribution of the charge transfer states (CTS).

ЛИТЕРАТУРА

1. Минаев Б.Ф. // Теорет. и эксперимент. химия. -1984. -**20**, № 2. -С. 209—212.
2. Ogrizlo E.A., Tang C.W. // J. Amer. Chem. Soc. -1970. -**92**, № 17. -P. 5034—5036.
3. Krasnovsky A.A., Butorina D.N. // Programme and Book of Abst. 10th Congress of the Europ. Soc. for Photobiology. -Vienna (Austria), 2003. -P. 74.
4. Шляпникох В.Я., Иванов В.Б. // Успехи химии. -1976. -**45**, № 2. -С. 202—223.
5. Минаев Б.Ф. // Оптика и спектроскопия. -1978. -**45**, № 6. -С. 1202—1207.
6. Буторина Д.Н., Красновский А.А., Приезжев А.В. // Молекулярная биофизика. -2003. -**48**, № 2. -С. 201—209.
7. Минаев Б.Ф. // Укр. биохим. журн. -2009. -**81**, № 3. -С. 5—28.
8. Robinson G.W. // J. Chem. Phys. -1967. -**46**, № 2. -P. 572—585.
9. El-Sayed M.A. // Ibid. -1963. -**38**, № 12. -P. 2834—2838.
10. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. -1993. -**14**. -P. 1347—1363.
11. Bakac A. // Inorg. Chem. -2010. -**49**. -P. 3584—3593.

Научно-исследовательский экспертно-криминалистический центр при Управлении МВД Украины в Черкасской области, Черкасы
Черкасский национальный университет им. Богдана Хмельницкого

Поступила 20.03.2012