

## ИНДУЦИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В СТОЛКНОВИТЕЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ $[O_2-X]$ , $X = CO, NO, CO_2, H_2O$

Синглетный кислород – общий термин, применяемый для двух метастабильных состояний (a, b) молекулярного кислорода ( $O_2$ ) с более высокой энергией, чем в триплетном состоянии (X), являющимся основным. Он имеет очень высокую окислительную активность при взаимодействии с органическими веществами, участвует в биологических процессах живых организмов. Механизмы генерации синглетного кислорода объясняются посредством возникающих внутри молекулы кислорода интенсивных запрещенных переходов: a-X, b-a, b-X в системах бимолекулярных столкновительных оксокомплексов. Однако в настоящее время такие системы мало изучены.

Методом CASCF/6-311G++(2p,2d) построены сечения поверхностей потенциальных энергий (ППЭ) реакции образования комплексов  $[O_2-X]$ ,  $X = CO, NO, CO_2, H_2O$ . С учетом спин-орбитального взаимодействия (SOC) рассчитаны значения моментов запрещенных излучательных переходов:  $M(a-X)$ ,  $M(b-a)$ ,  $M(b-X)$ , коэффициенты Эйнштейна A (вероятности переходов) в молекуле  $O_2$  при столкновении с молекулами CO, NO,  $CO_2$ ,  $H_2O$  а также радиационное время жизни синглетного кислорода в бимолекулярных столкновительных оксокомплексах.

По результатам работы выявлено, что при образовании бимолекулярных комплексов  $[O_2-X]$ , где  $X = CO, NO, CO_2, H_2O$  снимаются спиновые запреты, за счет чего становится возможным проявление запрещенных индуцируемых переходов в молекуле кислорода: синглет-синглетных b-a, характеризующиеся высокими значениями интенсивности по сравнению с чистой молекулой  $O_2$ , а также синглет-триплетных a-X, b-X (определен только в комплексе  $[O_2-NO]$ ).

Также установлено, что от геометрической конфигурации столкновительных оксокомплексов напрямую зависят значения радиационного времени жизни, а также значения моментов индуцируемых запрещенных переходов.

Ключевые слова: столкновительные комплексы, радиационное время жизни, возбужденные состояния кислорода, устойчивость слабосвязанных комплексов.

В последние годы не ослабевает интерес к изучению различных активных форм кислорода, в том числе к метастабильному состоянию молекулы  $O_2$  – синглетному кислороду ( $a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+$ ).

Практическое применение синглетного кислорода отмечено в медицине в качестве повреждающего агента, способного разрушать живые ткани растений, животных и человека, в экологии для прогноза и контроля загрязнения атмосферы при смогообразовании в городских и промышленных районах, в фотохимии как молекула способная проявлять люминесценцию [1], [2].

Известны различные способы получения синглетного кислорода, однако наиболее используемый среди них – облучение газообразного кислорода в присутствии органического красителя в качестве сенсibilизатора [3]. При облучении изолированных молекул  $O_2$  образуется синглетный кислород обладающий малым временем жизни. Немногочисленные экспериментальные и теоретические исследования оксокомплексов с газами и 3d-переходными металлами в различных спиновых состояниях

указывают на значительное увеличение жизни  $O_2(a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+)$  в составе таких комплексов (на несколько порядков) [4]–[7]. Объясняется это тем, что в оксокомплексах под воздействием инфракрасного излучения происходит генерация долгоживущего синглетного кислорода стабилизированного молекулой столкновения посредством возникающих внутри молекулы  $O_2$  интенсивных запрещенных переходов:  $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^-, b^1\Sigma_g^+ - a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-$ .

В рамках работы, предлагается рассчитать: значения моментов запрещенных излучательных переходов  $M(a-X) a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^-, M(b-a) b^1\Sigma_g^+ - a^1\Delta_g, M(b-X) b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-$ , коэффициенты Эйнштейна A (вероятности переходов) в молекуле  $O_2$  при столкновении с молекулами CO, NO,  $CO_2, H_2O$  а также время жизни синглетного кислорода  $\tau(a^1\Delta_g), \tau(b^1\Sigma_g^+)$  в столкновительных комплексах  $^{1,3}[O_2-X]$ ,  $X = CO, NO, CO_2, H_2O$ .

### Методы исследования

Рассмотренные системы столкновительных комплексов обладают точечной группой симметрии  $C_{2v}$  (рис. 1). Сечения поверхностей потенциальных энергий (ППЭ)

реакции образования комплексов рассчитаны методами: CASSCF(12,10), CASSCF(15,11), CASSCF(14,10) и CASSCF(16,11) для систем  $^{1,3}[\text{O}_2\text{-CO}]$ ,  $^{1,3}[\text{O}_2\text{-NO}]$ ,  $^{1,3}[\text{O}_2\text{-CO}_2]$  и  $^{1,3}[\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}]$  соответственно в полноэлектронном базисе 6-311G(2p,2d)++ на основе векторов DFT.

Значения моментов запрещенных излучательных переходов определены методом спин-орбитального взаимодействия (COB) на основе векторов CASSCF/6-311G(2p,2d)++ с учетом четырехкратных возбуждений для синглетных и двукратных возбуждений для триплетных состояний. На основе значений моментов переходов были рассчитаны коэффициенты Эйнштейна  $A$  (вероятности перехода), время жизни синглетного кислорода  $\tau(a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+)$ . Все расчеты произведены в пакете программы FireFly 8.1 [8].

### Обсуждение результатов

Как и оценивалось ранее в ряде работ [9]–[11], значения энергии образования бимолекулярных комплексов между молекулой кислорода и молекулой столкновения достаточно малы, и характеризуются на уровне Ван-дер-Ваальсовских взаимодействий.

Значения энергии диссоциации для основного состояния кислорода ( $X^3\Sigma_g^-$ ) в комплексе  $^{1,3}[\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}]$  составляет 1,015 кДж/моль. В работе Байера и его коллег [12] методом MRS-DCI/CASSCF для рассматриваемой в нашем исследовании конформации комплекса молекулы воды с молекулой кислородом оценена

устойчивость в основном триплетном состоянии  $\text{O}_2$  со значением  $D_e$  равным 1,94 кДж/моль. Взятое количество состояний CSFs характеризовалось 2–3 миллионами конфигураций, что значительно выше, относительно приведенных нами расчетов (13068 CSFs в комплексе  $^{1,3}[\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}]$ ). Однако, по результатам Минаева [13] количество взятых конфигураций CSFs практически не влияет на значения интенсивностей запрещенных излучательных переходов в молекуле кислорода в столкновительных комплексах.

При образовании биомолекулярных комплексов  $^{1,3}[\text{O}_2\text{-CO}]$ ,  $^{1,3}[\text{O}_2\text{-NO}]$ ,  $^{1,3}[\text{O}_2\text{-CO}_2]$  и  $^{1,3}[\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}]$  выявлены слабосвязанные термы для возбужденных состояний кислорода  $\text{O}_2(a^1\Delta_g, a^1\Delta'_g, b^1\Sigma_g^+)$  (рис. 2).

Значения энергий диссоциаций  $D_e$  составляют 0,257–1,187 кДж/моль. Наибольшей устойчивостью обладают комплексы  $^{1,3}[\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}]$  во всех приведенных электронных состояниях.

На проявление внутри отдельной молекулы  $\text{O}_2$  триплет-синглетных излучательных переходов ( $a\text{-X}, b\text{-X}$ ) налагается запрет по спину и четности. Несмотря на это, под действием ИК-излучения данные переходы осуществимы, однако они обладают низкой интенсивностью ( $M(a\text{-X}) = 1,8 \cdot 10^{-6} e a_0$ ) [14]. Известно, что интенсивность  $M(a\text{-X})$  заимствуется из значений  $M(b\text{-a})$  синглет-синглетного перехода  $b^1\Sigma_g^+ - a^1\Delta_g$ . Значение  $M(b\text{-a})$  определенное в работе [15] (для изолированной молекулы  $\text{O}_2$ ) характеризуется значением  $3,6 \cdot 10^{-10} e a_0$ .

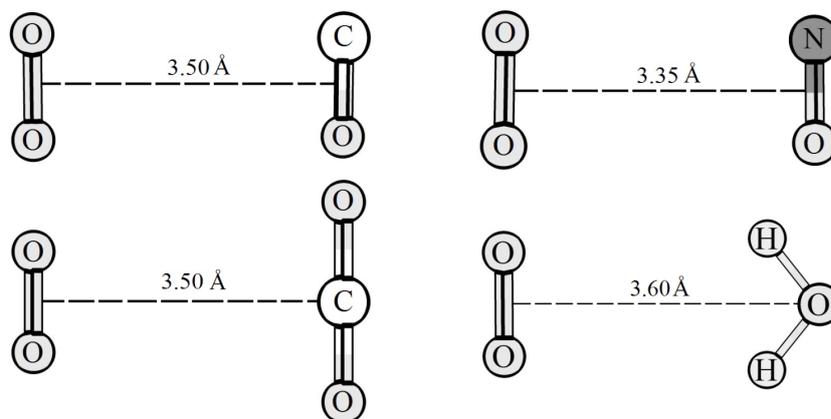


Рисунок 1 – Равновесные структуры столкновительных комплексов  $^{1,3}[\text{O}_2\text{-X}]$ , где  $X = \text{CO}, \text{NO}, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$  рассчитанные методом DFT/6-311G(2p,2d)++ (точная группа симметрии  $C_{2v}$ )

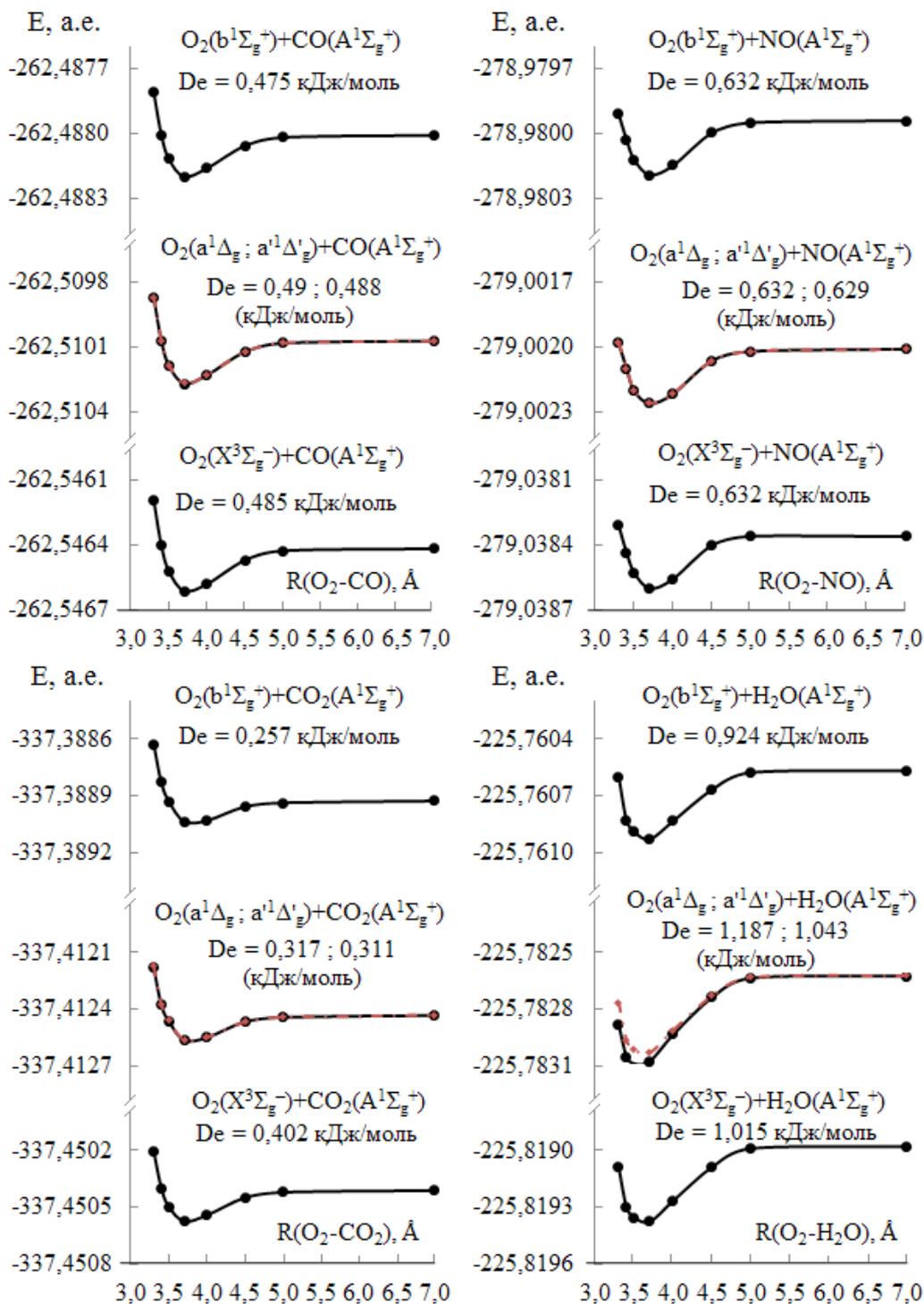


Рисунок 2 – Сечения ППЭ образования комплексов  $^{1,3}O_2-X$ , где  $X = CO, NO, CO_2, H_2O$ , рассчитанные методом CASSCF/6-311G++(2p, 2d)

Таблица 1 – Величины моментов переходов  $M(ea_0)$ , коэффициенты Эйнштейна  $A(c^{-1})$ , значения энергий вертикальных переходов  $\Delta E(\text{эВ})$  в комплексах  $^{1,3}[O_2-CO]$ ,  $^{1,3}[O_2-NO]$ ,  $^{1,3}[O_2-CO_2]$ ,  $^{1,3}[O_2-H_2O]$  рассчитанные методом спин-орбитального взаимодействия (SOC) на основе CASSCF/6-311G++(2p,2d), соответствующие переходам  $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^-$  (a-X),  $b^1\Sigma_g^+ - a^1\Delta_g$  (b-a),  $b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-$  (b-X) в молекуле кислорода, а также радиационное время жизни кислорода  $\tau(c)$

Параметр	Оксидокислородный комплекс $^{1,3}[O_2-X]$ , X = CO, NO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O							
	R(O <sub>2</sub> -CO), Å		R(O <sub>2</sub> -NO), Å		R(O <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> ), Å		R(O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O), Å	
	3,7	5,0	3,7	5,0	3,7	5,0	3,7	5,0
M(a-X)	6,7·10 <sup>-5</sup>	1,4·10 <sup>-5</sup>	1·10 <sup>-5</sup>	–	2·10 <sup>-5</sup>	–	5,4·10 <sup>-5</sup>	1,4·10 <sup>-5</sup>
ΔE(a-X)	0,99	0,99	0,99	0,99	1,03	1,03	0,99	0,99
A(a-X)	7,1·10 <sup>-4</sup>	3,1·10 <sup>-5</sup>	1,6·10 <sup>-5</sup>	–	6,4·10 <sup>-5</sup>	–	4,5·10 <sup>-4</sup>	3·10 <sup>-5</sup>
M(b-a)	4,9·10 <sup>-3</sup>	1,1·10 <sup>-3</sup>	3,9·10 <sup>-4</sup>	5·10 <sup>-4</sup>	1,7·10 <sup>-3</sup>	1,6·10 <sup>-4</sup>	3,4·10 <sup>-3</sup>	6,7·10 <sup>-4</sup>
ΔE(b-a)	0,60	0,60	0,60	0,60	0,64	0,64	0,60	0,60
A(b-a)	0,85	4,3·10 <sup>-2</sup>	5,4·10 <sup>-3</sup>	8,9·10 <sup>-3</sup>	0,12	1,1·10 <sup>-3</sup>	0,41	1,6·10 <sup>-2</sup>
M(b-X)	–	–	1·10 <sup>-5</sup>	–	–	–	–	–
ΔE(b-X)	1,59	1,59	1,59	1,59	1,67	1,67	1,59	1,59
A(b-X)	–	–	6,6·10 <sup>-5</sup>	–	–	–	–	–
τ(a <sup>1</sup> Δ <sub>g</sub> )	1,4·10 <sup>3</sup>	3,2·10 <sup>4</sup>	6,3·10 <sup>4</sup>	–	1,6·10 <sup>4</sup>	–	2,2·10 <sup>3</sup>	3,3·10 <sup>4</sup>
τ(b <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )	–	–	1,5·10 <sup>4</sup>	–	–	–	–	–

В биомолекулярных комплексах  $^{1,3}[O_2-X]$ , где X = CO, NO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O на равновесном (R(O<sub>2</sub>-X) = 3,7 Å) и удаленном (R(O<sub>2</sub>-X) = 5 Å) расстояниях полученные нами значения интенсивностей моментов переходов b-a численно выше на 10<sup>4</sup>–10<sup>5</sup> раз (табл. 1). Эта закономерность подтверждается в теоретическом исследовании Минаева по изучению столкновительных комплексов благородных газов (He, Ne, Ar) с молекулой кислорода [4].

Проявление излучательного перехода b-X определено только в комплексе  $^{1,3}[O_2-NO]$  на равновесном расстоянии со значением M(b-X) = 1·10<sup>-5</sup>ea<sub>0</sub>.

Энергии вертикальных переходов E(a-X), E(b-a), E(b-X) хорошо согласуются с результатами теоретических расчетов [4], [5], [7], [11], [13] и экспериментальных исследований [1].

Рассчитанные значения τ(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>, b<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) на качественном уровне согласуются с результатами работы [4]. Однако в нашем предыдущем исследовании [5] для столкновительного комплекса  $^{1,3}[O_2-CO_2]$  значение радиационного времени жизни (τ(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) = 9,8·10<sup>4</sup> с) отличается от значения, рассчитанного в данной работе: 1,6·10<sup>4</sup> с (на равновесном расстоянии комплекса). Связано это с тем, что ранее учитывалась иная конформация комплекса (молекула O<sub>2</sub> располагалась перпендикулярно молекуле CO<sub>2</sub>, на одной оси, удаленная

от атома углерода). То есть значения радиационного времени жизни напрямую зависят от геометрической конфигурации оксидокислородного комплекса.

### Заключение

При образовании бимолекулярных комплексов  $^{1,3}[O_2-X]$ , где X = CO, NO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O снимаются спиновые запреты, за счет чего становится возможным проявление запрещенных индуцируемых переходов в молекуле кислорода: синглет-синглетного  $b^1\Sigma_g^+ - a^1\Delta_g$ , характеризованного высокими значениями интенсивности по сравнению с чистой молекулой O<sub>2</sub> (выше на 10<sup>4</sup>–10<sup>5</sup> раз), а также синглет-триплетных  $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^-$ ,  $b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-$  (определен только в комплексе  $^{1,3}[O_2-NO]$ ).

Установлено, что от геометрической конфигурации столкновительных оксидокислородных комплексов напрямую зависят значения радиационного времени жизни τ(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>), а также значения моментов индуцируемых запрещенных переходов:

$$\begin{aligned} \tau_1 &= 1/A_{1-2}, \\ A_{1-2} &= 64 \cdot \pi^4 \cdot (\Delta E_{1-2})^3 \cdot (M_{1-2})^2 / 3h, \\ M_{1-2} &= [(3h) \cdot (\Delta E_{1-2})^3 / 64 \cdot \pi^4 \cdot \tau_1]^{1/2}. \end{aligned}$$

Примечание: 1→2 – любой осциллирующий переход из электронного состояния 1 в электронное состояние 2 (молекулы кислорода).

8.08.2016

**Список литературы:**

1. Schweitzer, C. Physical mechanisms of generation and deactivation of singlet oxygen / C. Schweitzer, R. Schmidt // *J. Chem. Rev.* – 2003. – V. 103. – P. 1685–1757.
2. Кобзев, Г.И. Зависимость люминесценции молекулярного кислорода от сорта и числа атомов, входящих в состав комплекса, и числа молекул окружения кислорода / Г.И. Кобзев // *Вестник ОГУ.* – 2005. – №1. – С. 150–156.
3. Rosenthal, I. Singlet O<sub>2</sub> / I. Rosenthal, A.A. Frimer. – Volume I. *Physical-Chemical Aspects*, Florida: CRC Press Inc. – 1985. – Chapt. 2. – P. 13–38.
4. Minaev, B.F. Response calculations of electronic and vibrational transitions in molecular oxygen induced by interaction with noble gases / B.F. Minaev, G.I. Kobzev // *Spectrochim. ActaPartA.* – 2003. – V. 59. – P. 3387–3410.
5. Щепин, А.С. Время жизни синглетного кислорода в столкновительных комплексах O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> / А.С. Щепин, С.А. Пешков, Т.В. Пешкова // *Вестник ОГУ.* – 2016. – №3. – С. 92–97.
6. Шинкаренко, Н.В. Синглетный кислород, методы получения и обнаружения / Н.В. Шинкаренко, В.Б. Алесковский // *Успехи химии.* – 1981. – Том L. – Вып. 3. – С. 406–428.
7. Урваев, Д.Г. Роль оксокомплексов Se, Ga и 3d-металлов в генерации синглетного кислорода: дис. ... канд. хим. наук / Д.Г. Урваев. – Уфа: Башкир. гос. ун-т, 2015.
8. Granovsky, A.A. Firefly version 8.1.G [Электронный ресурс] / A.A. Granovsky. – Режим доступа: [www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html).
9. Svishchev, I.M. Van der Waals Complexes of Water with Oxygen and Nitrogen: Infrared Spectra and Atmospheric Implications / I.M. Svishchev, R.J. Boyd // *J. Phys. Chem. A.* – 1998. – V. 102. – P. 7294–7296.
10. Kjaergaard, H.G. Complexes of Importance to the Absorption of Solar Radiation / H.G. Kjaergaard, T.W. Robinson, D.L. Howard // *J. Phys. Chem. A.* – 2003. – V. 107. – P. 10680–10686.
11. Кобзев, Г.И. Влияние 5-метилрезорцина на спиновую конверсию в молекулярном кислороде // *Журнал структурной химии.* – 2014. – Т. 55. – №1. – С. 14–19.
12. Van der Waals and charge-transfer complexes of molecular oxygen and water / Byers B.W. et al. // *Chem. Phys. Let. Vol.* – 1992. – V. 192. – №2,3. – P. 213–216.
13. Minaev, B.F. Collision-Induced Intensity of the b<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> – a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub> Transition in Molecular Oxygen: Model Calculations for the Collision Complex O<sub>2</sub>+ H<sub>2</sub> / B.F. Minaev, S. Lunell, G.I. Kobzev // *Intern. J. of Quant. Chem.* – 1994. – V. 50. – P. 279–292.
14. Bregnhøj, M. Effect of Solvent on the O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) → O<sub>2</sub>(b<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) Absorption Coefficient / M. Bregnhøj, P.R. Ogilby // *J. Phys. Chem. A.* – 2015. – V. 35. – №119. – P. 9236–9243.
15. Huber, K.P., Herzberg G. *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules* / K.P. Huber, G. Herzberg // Van Nostrand. – New York. – 1979. – P. 716.

**Сведения об авторе:**

**Щепин Антон Сергеевич**, студент Оренбургского государственного университета  
460018, г. Оренбург, пр-т Победы 13, ауд. 3431, e-mail: [thiscaster@gmail.com](mailto:thiscaster@gmail.com)