

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ РАСЩЕПЛЕНИЯ ВОЗБУЖДЕННЫХ УРОВНЕЙ ДИАМАГНИТНЫХ МОЛЕКУЛ С ПОМОЩЬЮ ФОРМУЛЫ БЕККЕРЕЛЯ

Ю. А. Шаронов

Проведен анализ условий применимости формулы Беккереля и показано, как с ее помощью можно найти величину расщепления возбужденных уровней диамагнитных молекул непосредственно из экспериментальных данных по дисперсии магнитно-оптического вращения и дисперсии показателя преломления.

В магнитной оптической активности — в дисперсии магнитооптического вращения (ДМВ) и магнитном круговом дихроизме (МКД) — содержится информация о вырождении основного и возбужденного уровней энергии. Как следует из теории [1, 2], для диамагнитных веществ ДМВ и МКД состоят из вкладов двух членов: A и B . Член A определяется зеемановским расщеплением возбужденного уровня, а член B — смещением в магнитном поле основного и возбужденного состояний с другими состояниями и его появление можно объяснить только в рамках квантовой механики. Для ДМВ член A имеет максимальную величину при частоте перехода ν_0 (симметричная кривая), а член B при $\nu = \nu_0$ проходит через ноль (асимметричная кривая). В случае МКД — наоборот.

В последние годы методы магнитной оптической активности находят широкое применение для определения симметрии основного и возбужденного состояний ионов и молекул, что позволяет давать более надежное отнесение электронных переходов [3, 4]. Из ДМВ и МКД в принципе можно получить количественные данные о магнитных моментах основного и возбужденного состояний [5, 6]. Для этого применяется сложная процедура совмещения экспериментальных кривых с теоретическими, требующая использования вычислительных машин. Кроме того, конечные результаты зависят от предполагаемой формы полосы поглощения [6]. В этом сообщении проводится анализ условий применимости формулы Беккереля и показано, как с ее помощью можно найти величину расщепления возбужденных уровней диамагнитных молекул непосредственно из экспериментальных данных по ДМВ и дисперсии показателя преломления (ДПП).

Как следует из вывода формулы Беккереля [7], в ней учитывается лишь расщепление $\Delta\nu$ возбужденного уровня. Следовательно, она справедлива только для вклада в ДМВ члена A

$$A = \frac{\pi \nu d}{c} \frac{dn}{d\nu} 2\Delta\nu, \quad (1)$$

где n — показатель преломления, d — путь света в веществе, c — скорость света. Подстановка в (1) величины нормального зеемановского расщепления дает известную формулу Беккереля для константы Верде (в рад. \cdot см $^{-1}$ \cdot гс $^{-1}$)

$$V = \frac{e}{2mc^2} \nu \frac{dn}{d\nu} = \frac{\mu_B}{ch} \nu \frac{dn}{d\nu}, \quad (2)$$

где e и m — заряд и масса электрона соответственно, а μ_B — магнетон Бора.

Таким образом, формула (2) даже для диамагнитных веществ должна выполняться лишь при соблюдении двух условий: если вкладом члена B в ДМВ можно пренебречь и если величина расщепления возбужденного уровня равна величине нормального зеемановского расщепления. Уже первые результаты проверки уравнения Беккереля для простых диамагнитных молекул вне полосы поглощения показали, что она приблизительно выполняется только в том случае, если в нее введен поправочный множитель r , учитывающий вклад в ДМВ дисперсии типа B [8]. Сравнительно недавние данные свидетельствуют [9], что имеются отклонения от формулы Беккереля даже для атомного газа неона, для которого r зависит от длины волны и может отличаться от единицы на 12%. Для других благородных газов (гелия, аргона, криптона и ксенона) отклонения от формулы (2) находятся в пределах ошибки опыта.

Строго говоря, уравнение (2) справедливо для атомов, ионов и одноатомных молекул, имеющих центровое поле, для которых квантование осуществляется по внешнему полю (с учетом того, что оно написано только для вклада A в константу Верде). В случае двух- и многоатомных молекул необходимо подставить в уравнение (1), написанное для фиксированных в пространстве координат, величину расщепления $\Delta E/h = \mu H \cos(H, z)$ и провести усреднение по всем ориентациям молекул. В результате в уравнении (2) появится коэффициент α , учитывающий усреднение, а вместо μ_B — величина магнитного момента молекулы в возбужденном состоянии

$$A = \alpha \frac{\mu}{ch} \nu \frac{dn}{d\nu}. \quad (3)$$

С помощью уравнения (3) в ряде случаев можно найти магнитный момент молекул с осью симметрии третьего и более высокого порядка, для которых, собственно, возможно вырождение, а следовательно, и появление члена A . Для этого достаточно определить $dn/d\nu$ и величину вращения φ при частоте перехода (предварительно необходимо учесть вклады в эти величины от других переходов) и, подставив найденные значения в (3), найти μ . Действительно, при $\nu = \nu_0$, $B = 0$ и $\varphi = A$. Преимущество такого метода заключается в том, что результат получается непосредственно из экспериментальных данных, не требуется делать предположений о форме полосы поглощения и разделять ДМВ на члены A и B .

Рассмотрим в качестве примера применение метода к молекулам оксигемоглобина и цитохрома- c . Их ДМВ была измерена нами ранее [10, 11], а данные по аномальной ДПП в полосах поглощения были получены в лаборатории акад. И. В. Обреимова Щукуровой и Ямщиковым. Гемоглобин и цитохром- c — это белки, в которых простетической группой, ответственной за их поглощение в видимой области спектра, является железопропорфирин (гем). Гем имеет симметрию типа D_{4h} с дважды вырожденными возбужденными состояниями. Простейшая модель — движение электронов по полиеновому кольцу по часовой и против часовой стрелки [12]. Металло-порфирины имеют в видимой области спектра α - и β -полосы поглощения, причем считается [13], что β -полоса является первым колебательным обертоном α -полосы (переходы Q_{0-0} и Q_{0-1}). Имеются более совершенные модели электронной структуры металло-порфиринов [14], но для нас здесь важно то, что все они исходят из предположения о том, что полосы поглощения обусловлены $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом в двухкратно вырожденное возбужденное состояние. Следовательно, в их ДМВ должен присутствовать член A .

Действительно, кривые ДМВ оксигемоглобина и цитохрома- c имеют ярко выраженный «диамагнитный» тип с преобладанием вклада A . Подстановка в уравнение (1) величин A и $dn/d\nu$ при $\nu = \nu_0$ дает расщепление, большее, чем нормальное зеемановское, для оксигемоглобина в 2.5 раза,

а для цитохрома-с в 3 раза. Можно показать, что коэффициент α в уравнении (3) должен быть равен 0.5. Поэтому для магнитных моментов в единицах μ_B получаем значения 5 и 6 соответственно. Эти значения больше, чем найденные для цинк-гематопорфирина ($\mu=3.5$ [15]), но меньше, чем для комплексов изомеров I и II копропорфирина с цинком и магнием (в зависимости от растворителя μ равно от 8.3 до 9.5 [15]). В работе [15] расщепление определялось непосредственно по эффекту Зеемана путем измерения сдвига между полосами поглощения для света левой и правой круговой поляризации. Этот сдвиг оказался равным 14.5 А. Для β -полосы оксигемоглобина среднее расщепление, по данным ДМВ и ДПП, равно величине нормального зеемановского, а в [15] расщепления в пределах ошибки опыта не обнаружено, но имеются различия в форме полосы поглощения для света левой и правой круговой поляризации.

Отметим, что уравнение аналогичное (1) можно получить также для комбинации данных по МКД и обычному поглощению. Но в этом случае ни при какой частоте МКД не равен А и необходимо разделение кривой МКД на вклады А и В.

Я благодарю М. В. Волькенштейна и И. В. Обреимова за интерес к работе и ценные дискуссии.

Литература

- [1] А. Букингэм, П. Стефенс. Магнитная оптическая активность. В сб. «Дисперсия оптического вращения и круговой дихроизм в органической химии». Изд. «Мир», М., 1970.
- [2] М. В. Волькенштейн. Физика ферментов. Изд. «Наука», М., 1967.
- [3] Н. В. Старостин, П. П. Феофилов. Усп. физ. наук, 97, 621, 1969.
- [4] P. Schatz, A. J. McCaffery. Quart. Rev., 23, 552, 1969.
- [5] P. J. Stephens, W. Suetaaka, P. N. Schatz. J. Chem. Phys., 44, 4592, 1966.
- [6] P. N. Schatz, A. I. McCaffery, W. Suetaaka, G. H. Henning, A. B. Ritchie, P. J. Stephens. J. Chem. Phys., 45, 722, 1966.
- [7] М. В. Волькенштейн. Молекулярная оптика. М., 1951.
- [8] R. Serber. Phys. Rev., 47, 489, 1932.
- [9] L. R. Ingersoll, D. H. Lienberg. J. Opt. Soc. Am., 46, 538, 1956.
- [10] М. В. Волькенштейн, Ю. А. Шаронов, А. К. Шемелин. Молекул. биология, 1, 467, 1967.
- [11] Б. П. Атанасов, М. В. Волькенштейн, Ю. А. Шаронов. Молекул. биология, 3, 518, 1969.
- [12] W. Simpson. J. Chem. Phys., 17, 4218, 1949.
- [13] I. R. Platt. Radiation in Biology, III, N. Y., 1956, p. 71.
- [14] Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Изд. «Наука и техника», Минск, 1968.
- [15] M. Malley, G. Feher, O. Manzerall. J. Mol. Spectr., 26, 320, 1968.

Поступило в Редакцию 19 января 1970 г.