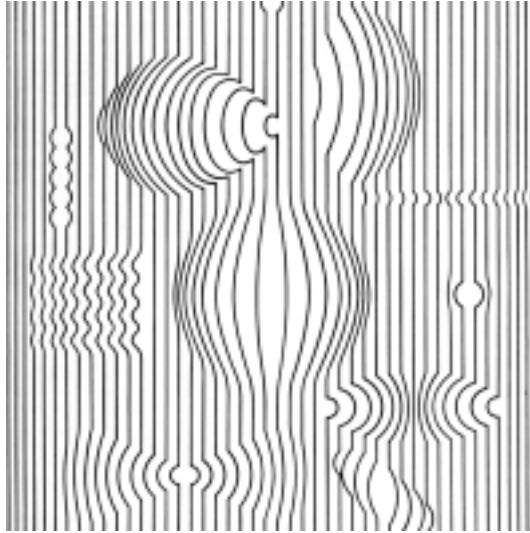


## V

# Электронные свойства биополимеров



## XII

Электронные переходы в биополимерах

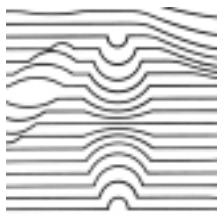
## XIII

Механизмы переноса электрона  
и миграции энергии в биоструктурах

## XIV

Механизмы ферментативного катализа

## Электронные переходы в биополимерах



Внутримолекулярная подвижность биополимеров (белков), рассмотренная в предыдущих главах, в обычных условиях носит самопроизвольный характер и обусловлена тепловым движением. Однако изменение электронного состояния белка вызывает в нем определенные конформационные переходы. Они происходят в направлении достижения нового равновесия и минимума энергии, которое соответствует измененному электронному состоянию макромолекул. Ниже будут рассмотрены основные электронные свойства биополимеров. Особое внимание уделяется механизмам миграции энергии возбуждения и переноса электрона в связи с функциональной активностью белков.

Внутримолекулярные процессы, сопровождающиеся электронными переходами, требуют для своего описания аппарата квантовой механики. Ниже мы рассмотрим эти вопросы. Приведенный материал не претендует на полноту изложения основ квантовой механики, но может восполнить пробелы в этой области физики у специалистов, имеющих фундаментальное биологическое образование.

### § 1. Квантово-механические представления об электронном строении молекул

Полную энергию  $E$  молекулы можно приближенно представить в виде суммы электронной ( $E_{эл}$ ), колебательной ( $E_{кол}$ ) и вращательной ( $E_{вр}$ ) составляющих:

$$E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр}, \quad (\text{XII.1.1})$$

где обычно  $E_{эл} \gg E_{кол} \gg E_{вр}$ .

Разделение электронной и колебательной энергии является следствием того, что движение электронов и электронные переходы между энергетическими уровнями можно рассматривать в поле неподвижных ядер согласно принципу Франка – Кондона (см. § 2 гл. X). В условиях установившегося термодинамического равновесия вероятность  $p$  заселенности  $i$ -го энергетического уровня определяется распределением Больцмана и для дискретных значений энергии имеет вид

$$p = \frac{1}{Z} g_i \exp(-E_i/k_B T), \quad (\text{XII.1.2})$$

где  $g_i$  — статистический вес, или кратность вырождения  $i$ -го уровня, или число различных состояний молекулы с одинаковой энергией  $E_i$ :  $Z = \sum_i g_i \exp(-E_i/k_B T)$  — статистическая сумма (см. (VIII.3.8)).

Для колебательных уровней обычно  $E_{\text{кол}} \geq k_B T$ , так что возбужденные колебательные уровни заметно заселяются главным образом при повышенных температурах. Энергия, необходимая для изменения электронного уровня молекулы,  $E_{\text{эл}} \gg k_B T$ , поэтому при комнатной температуре все молекулы находятся на нижнем уровне электронной энергии. Переходы между энергетическими, в первую очередь электронными, уровнями определяют основные спектральные свойства молекул.  $\square$

Физические представления о строении электронных оболочек сложных молекул, широко используемые в современной биофизике, основаны на квантово-механической теории. Согласно квантовой механике, положение электрона в пространстве описывается волновой функцией  $\Psi(x, y, z)$ , зависящей от пространственных координат  $x, y, z$ . Квадрат абсолютной величины волновой функции  $|\Psi_i(x, y, z)|^2$  для данного состояния  $i$  в точке  $(x, y, z)$  дает вероятность нахождения электрона в элементе объема  $dx dy dz$ :

$$p_i(x, y, z) = |\Psi(x, y, z)|^2 dx dy dz. \quad (\text{XII.1.3})$$

Например, для электрона, находящегося в атоме водорода в  $1s$ -состоянии, волновая функция имеет вид

$$\Psi = \Psi(r) = \pi^{-1/2} a_0^{3/2} \exp(-r/a_0) \quad (\text{XII.1.4})$$

где  $a_0 = \hbar^2/(me^2)$  — величина боровского радиуса;  $r$  — расстояние от электрона до протона. Отсюда следует, что вероятность нахождения электрона около протона в атоме водорода убывает экспоненциально с расстоянием по всем направлениям

$$p \sim \exp(-2r/a_0) \quad (\text{XII.1.5})$$

что и определяет сферически симметричную картину  $s$ -орбитали. Зная волновую функцию, можно найти все основные физические величины и параметры, характеризующие систему.

**Уравнение Шредингера.** Для определения энергии стационарных состояний системы служит фундаментальное уравнение, которое ввел Э. Шредингер. Оно связывает энергию электронной системы с волновой функцией. В простейшей форме для одного электрона стационарное уравнение Шредингера имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z) \Psi = E \Psi, \quad (\text{XII.1.6})$$

где  $U(x, y, z)$  — потенциальная энергия электрона;  $E$  — полная энергия системы. Как видно, уравнение (XII.1.6) определяет стационарные или не зависящие от времени состояния и значения собственной энергии электронной системы. Оно представляет собой линейное дифференциальное уравнение ( $\Psi$  входит в первой степени) в частных производных второго порядка ( $\partial^2/\partial x^2$ ) относительно неизвестной функции  $\Psi$ . В сокращенном виде стационарное уравнение (XII.1.6) может быть записано как

$$\hat{H} \Psi = E \Psi, \quad (\text{XII.1.7})$$

где

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(x, y, z) = \frac{\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2}{2m} + U(x, y, z) = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z)\end{aligned}\quad (\text{XII.1.8})$$

является так называемым оператором Гамильтона, а операторы проекций импульса  $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$  равны соответственно

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}; \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}; \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}.\quad (\text{XII.1.9})$$

Решение стационарного уравнения Шредингера позволяет найти электронные волновые функции, или электронные орбитали, и соответствующие значения энергии. Исследование уравнения Шредингера показывает, что для целого ряда модельных систем оно имеет решения лишь в случае определенных дискретных значений энергии  $E_1, E_2, \dots, E_n$ . Эти значения энергии называются собственными значениями, а соответствующие им определенные волновые функции — собственными функциями. Очевидно, удовлетворяющие уравнению (XII.1.6) собственные  $\Psi$ -функции описывают стационарные состояния, характеризующиеся собственными «квантованными» значениями энергии.  $\square$

При рассмотрении нестационарных задач зависимость от времени волновой функции

$$\Psi = \Psi(x, y, z, t)$$

определяется временным уравнением Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi,\quad (\text{XII.1.10})$$

где  $\hat{H}$  — оператор Гамильтона (XII.1.8). Если  $\hat{H}$  не зависит от времени, то (XII.1.10) имеет решение вида

$$\Psi(x, y, z, t) = \Psi(x, y, z) \exp(-iEt/\hbar).\quad (\text{XII.1.11})$$

Подставляя (XII.1.11) в (XII.1.10), получаем опять дифференциальное уравнение для  $\psi(x, y, z)$ , зависящее только от координат, но не от времени:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z)\Psi = E\Psi,\quad (\text{XII.1.12})$$

что совпадает со стационарным уравнением Шредингера (XII.1.6). Плотность вероятности  $|\Psi(x, y, z, t)|^2$  для решений типа (XII.1.11) не зависит от времени:

$$|\Psi(x, y, z, t)|^2 = \Psi(x, y, z, t)\Psi^*(x, y, z, t) = |\Psi(x, y, z)|^2.$$

Здесь  $\Psi^*$  — функция, комплексно сопряженная  $\Psi$ . Таким образом, функция (XII.1.11) также описывает стационарное состояние, несмотря на то, что в нее входит время  $t$ .

**Квантовые уровни энергии и квантовые числа.** Для атома водорода, где

$$U = -e^2/r, \quad (\text{XII.1.13})$$

решение стационарного уравнения Шредингера дает собственные значения энергии

$$E_n = -\frac{me^4}{2n^2\hbar^2}, \quad (\text{XII.1.14})$$

где  $n$  — целое число (главное квантовое число).

В этом случае волновая функция электрона в атоме водорода оказывается зависящей от трех целых чисел  $n$ ,  $l$  и  $m$  (квантовые числа), т. е. имеет общий вид  $\Psi_{n,l,m}(x, y, z)$ . Квантовые числа содержат соответственно главное  $n = 1, 2, \dots$ ; орбитальное  $l$ , которое может иметь значения  $0, 1, \dots, n-1$ ; магнитное  $m$ , принимающее при заданном  $l$   $2l+1$  значения  $-l, -l+1, \dots, -1, 0, +1, \dots, l-1, l$ . Основное состояние атома водорода с энергией  $E_1$  описывается волновой функцией  $\Psi_{1,0,0}(x, y, z)$  с квантовыми числами  $n = 1, l = 0, m = 0$ .

Следующему энергетическому уровню  $E_2$  ( $n = 2$ ) соответствуют уже четыре собственные функции:  $\Psi_{2,0,0}$ ,  $\Psi_{2,1,1}$ ,  $\Psi_{2,1,0}$  и  $\Psi_{2,1,-1}$ , т. е. энергетический уровень  $E_2$  атома водорода четырехжды вырожден по энергии. Обычно в спектроскопии функцию, соответствующую состоянию с энергией  $E_1$ , обозначают  $1s$ , а функции, соответствующие состоянию с энергией  $E_2$  —  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  и  $2p_z$ . Вид этих функций, являющихся решением уравнения Шредингера, и задает направление орбиталей  $1s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  и  $2p_z$  атома водорода.

На рис. XII.1 изображены соответствующие поверхности, внутри которых вероятности нахождения электрона равны 0,95. Существует также четвертое квантовое число  $s$ , связанное с собственным магнитным моментом или спином электрона. Проекция спина электрона на направление внешнего магнитного поля, которое описывается спиновым квантовым числом  $s$ , может быть только  $+1/2$  и  $-1/2$  в единицах  $\hbar$ . В основном состоянии атома водорода  $n = 1, l = 0, m = 0$  и, следовательно, момент импульса, обусловленный орбитальным движением, и соответствующий ему магнитный момент будут равны нулю. В этом состоянии общий магнитный момент обусловлен лишь спиновым магнитным моментом.

**Образование молекулярных орбиталей (метод валентных связей).** Образование молекул происходит при взаимодействии атомных орбиталей электронов. При достаточном сближении двух атомов водорода ядро каждого из них начнет притягивать электрон, первоначально связанный только с другим ядром. Тогда волновая функция, описывающая движение и распределение обоих электронов, должна зависеть одновременно от координат обоих электронов. Обычно такую функцию представляют как произведение двух функций, из которых одна зависит от координат только одного, а вторая — от координат другого электрона. Пусть на большом расстоянии электрон 1 локализован на  $1s$ -орбитали ядра  $a$ , а электрон 2 — на

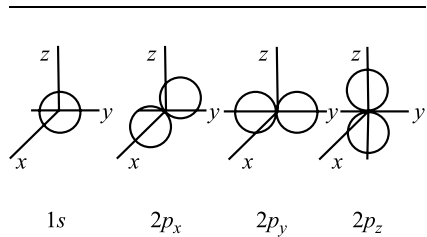


Рис. XII.1  
Форма и направление орбиталей  $1s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  атома водорода

1s-орбитали ядра  $b$ . Тогда при сближении ядер полная волновая функция системы должна отражать вероятность независимого нахождения электронов у каждого из ядер:

$$\Psi_1 = \psi_a(1)\psi_b(2), \quad (\text{XII.1.15})$$

т. е. распределение вероятностей для системы в целом равно произведению вероятности для ее частей. Здесь  $\psi_a(1)$  и  $\psi_b(2)$  по-прежнему определяются выражением (XII.1.4). Так как электроны неразличимы, то электрон 2 может находиться у ядра  $a$ , а электрон 1 — у ядра  $b$ . В этом случае волновая функция будет описывать другую, но физически эквивалентную конфигурацию электронов:

$$\Psi_2 = \psi_a(2)\psi_b(1), \quad (\text{XII.1.16})$$

где  $\psi_a(2)$  и  $\psi_b(1)$  аналогичны (XII.1.4).

⚡ Задача состоит в том, чтобы подобрать удачную пробную волновую функцию для молекулы водорода, учитывающую обе конфигурации, и близкую к волновой функции, которая удовлетворяет уравнению Шредингера для этой системы. Тогда, используя пробную волновую функцию и оператор Гамильтона, можно найти среднее значение энергии  $E$ . Затем, варьируя параметры, от которых зависит пробная волновая функция, надо найти минимальное значение энергии и тем самым одновременно уточнить вид пробной функции, «улучшив» ее. □

Часто пробная функция для основных состояний молекулы записывается в виде линейной комбинации  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$ , в которой учтены две электронные конфигурации:

$$\Psi = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2 = C_1\psi_a(1)\psi_b(2) + C_2\psi_a(2)\psi_b(1), \quad (\text{XII.1.17})$$

где  $C_1$  и  $C_2$  — константы.

Затем, варьируя значение параметров в (XII.1.17), устанавливают, при каких величинах  $C_1$  и  $C_2$  энергия  $E$  становится минимальной.

**Расщепление энергетических уровней.** В упрощенно описанном методе валентных связей оказываются возможными два случая:

$$\Psi_C = \frac{1}{2(1+S^2)}[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)] \quad (\text{XII.1.18})$$

и соответствующая этому случаю энергия

$$E_C = 2E_H + \frac{C+A}{1+S^2}, \quad (\text{XII.1.19})$$

а также

$$\Psi_A = \frac{1}{2(1+S^2)}[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)], \quad (\text{XII.1.20})$$

где соответственно

$$E_A = 2E_H + \frac{C-A}{1+S^2}. \quad (\text{XII.1.21})$$

В уравнениях (XII.1.18)–(XII.1.21)  $C$ ,  $A$  и  $S$  — постоянные при данном расстоянии между ядрами;  $E_H$  — энергия основного состояния свободного атома водорода;  $C$  определяет энергию кулоновских взаимодействий в системе ядра — электроны;  $S$  — перекрытие атомных волновых функций;  $A$  — так называемый обменный интеграл, куда входят произведения  $\Psi_1\Psi_2$ , что отражает тождественность двух электронов при составлении общих волновых функций в системе.

Как видно, функция  $\Psi_C$  в (XII.1.18) симметрична относительно обмена обоих электронов, а вторая функция  $\Psi_A$  в (XII.1.20) антисимметрична, так как при обмене электронов изменяет свой знак. Детальные расчеты показывают, что в случае обычных значений для расстояний между ядрами имеют место неравенства

$$C < 0, \quad A < 0; \quad |C| \ll |A|. \quad \square \quad (\text{XII.1.22})$$

Из (XII.1.22) и из соотношений (XII.1.19) и (XII.1.21) вытекает неравенство

$$E_C < 2E_H < E_A. \quad (\text{XII.1.23})$$

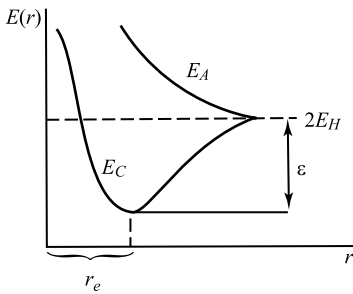


Рис. XII.2  
Зависимость энергии молекулы водорода от расстояния между ядрами:

$E_C$  — кривая, соответствующая притяжению и устойчивой связи;  
 $E_A$  — кривая, соответствующая отталкиванию

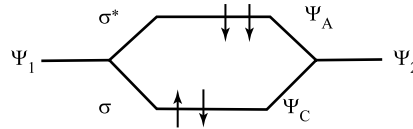


Рис. XII.3  
Энергетическая диаграмма образования молекулярных орбиталей  $H_2$  из атомных орбиталей:

$$\Psi_1 = \psi_a(1)\psi_b(2); \quad \Psi_2 = \psi_a(2)\psi_b(1);$$

$$\Psi_A = \Psi_1 - \Psi_2; \quad \Psi_C = \Psi_1 + \Psi_2$$

$\Psi_C$  — связывающая орбиталь ( $\sigma$ -орбиталь),  
 $\Psi_A$  — разрыхляющая орбиталь ( $\sigma^*$ -орбиталь)

Отсюда следует важный вывод, что взаимодействие между атомами водорода приводит к расщеплению исходного уровня  $1s$  свободного атома водорода на два уровня. Один уровень характеризуется собственным значением энергии  $E_C$  и собственной волновой функцией  $\Psi_C$ . Этот уровень при среднем расстоянии находится ниже, чем уровни обоих свободных атомов водорода. В этом состоянии система из двух атомов водорода образует стабильную молекулу с минимумом при  $r = r_e$  (рис. XII.2). Электронная плотность в этом состоянии имеет максимум между ядрами, и, следовательно, это обуславливает стягивание ядер. В то же время второй

уровень характеризуется значением энергии  $E_A$ , большим чем энергия двух свободных атомов, и здесь не образуется стабильной системы. Таким образом, метод линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО), примененный к двум атомным орбиталям ( $1s$ ) водорода, приводит к двум молекулярным орбиталям (МО):  $\Psi_C$  и  $\Psi_A$ . Этот процесс можно представить энергетической диаграммой (рис. XII.3).

**Природа химической связи.** Свойства симметрии многоэлектронной волновой функции связаны также и с ориентацией электронных спинов. Согласно принципу Паули, полная волновая функция должна быть антисимметрична относительно перестановки двух электронов. Так как нижнее устойчивое состояние описывается

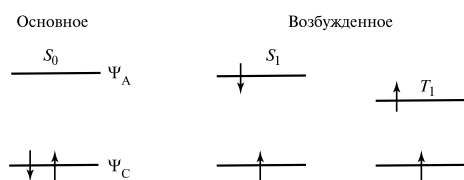


Рис. XII.4

Синглетное ( $S_1$ ) и триплетное ( $T_1$ ) состояния

При возбуждении светом один из спаренных электронов переходит со связывающей орбитали  $\Psi_C$  на разрыхляющую  $\Psi_A$ . В этом случае электроны имеют антипараллельные спины и молекула находится в синглетном состоянии. Если реализуется состояние с параллельными спинами, то молекула оказывается в триплетном состоянии. Триплетный уровень по энергии лежит ниже возбужденного синглетного, так как энергия электрон-электронного отталкивания в этом случае меньше

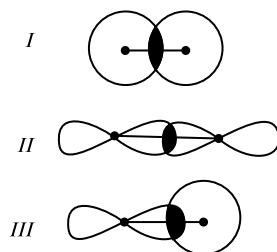


Рис. XII.5

Форма перекрывания электронных облаков: 1 —  $s$ -состояние, 2 —  $p$ -состояние, 3 —  $s$ - и  $p$ -состояния

Единичные связи, образованные при перекрытии двух  $s$ -орбиталей, двух  $p$ -орбиталей или при перекрытии  $s$ - и  $p$ -состояний, имеют общую черту, позволяющую объединить их в группу  $\sigma$ -связей, которые характеризуются симметрией электронного облака по отношению к вращению вокруг оси химической связи

симметричной функцией  $\Psi_C$  координат электронов, то для этого состояния спиновая функция должна быть антисимметрична. Иными словами, на симметричной орбитали, согласно принципу Паули, могут разместиться электроны, отличающиеся спиновыми квантовыми числами, т. е. ориентацией спинов. Их суммарный спин равен  $+1/2 - 1/2 = 0$ .

Антисимметричная по координатам электронов орбиталь  $\Psi_A$ , наоборот, будет содержать электроны со сходной ориентацией спинов, и их суммарный спин равен  $\pm 1$ . Строение орбитали  $\Psi_A$  таково, что электроны с одинаковыми спинами большую часть времени проводят вдали друг от друга, поскольку в состоянии  $\Psi_A$ , в отличие от  $\Psi_C$ , минимум электронной плотности находится между ядрами. Вследствие этого ядра отталкиваются друг от друга, что и обуславливает разрыхляющий характер орбитали  $\Psi_A$ .



При возбуждении светом один из спаренных по спину электронов переходит с орбитали  $\Psi_C$  на разрыхляющую орбиталь  $\Psi_A$  (рис. XII.4). Характер перекрывания электронных облаков при образовании химической связи может быть различным как по степени перекрывания, так и по направлению (рис. XII.5). Перекрывание  $\sigma$ -орбиталей осуществляется вдоль линии, соединяющей атомы. В результате образуются только молекулярные орбитали с двумя центрами и делокализации  $\sigma$ -электронов не происходит. Как и в молекуле водорода на связывающей орбитали, расположенной между центрами, здесь находится два электрона с противоположными спинами, а разрыхляющая орбиталь остается незанятой.

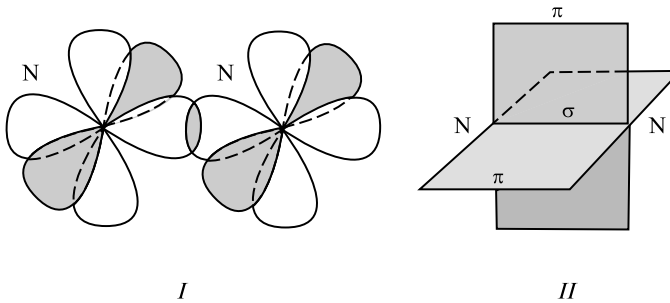


Рис. XII.6

Химические связи в молекуле азота

*I* — расположение электронных облаков, образующих  $\pi$ -связь; *II* — валентные связи в молекуле азота

Другая ситуация может возникнуть в случае кратных связей при перекрывании  $p$ -электронов. Формирование двойной связи с участием четырех валентных электронов приводит к тому, что облака вероятностей образуют две пары перпендикулярно ориентированных  $p$ -«гантелей». Одна пара  $p$ -электронов образует обычную  $\sigma$ -связь, другая — максимально перекрывается при условии параллельности гантелеобразных электронных облаков (рис. XII.6). При всяком повороте, выводящем гантели из одной плоскости, перекрывание уменьшается, а энергия системы возрастает. В результате возникают силы, стремящиеся вернуть гантели в параллельное расположение. Параллельная ориентация гантелеобразных облаков  $p$ -орбиталей образует  $\pi$ -связь, которая вместе с  $\sigma$ -связью и образует двойную связь. Так же как и  $\sigma$ -связи, в случае  $\pi$ -связи образуются связывающие  $\pi$ - и разрыхляющие  $\pi^*$ -орбитали. Переходы  $\pi \rightarrow \pi^*$  требуют поглощения энергии, как правило, меньшей, чем переходы  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ .

**Электронные переходы.** Вероятность индивидуального электронного перехода между основным и возбужденным состояниями зависит от перекрывания волновых функций основного  $\Psi_0$  и возбужденного состояний  $\Psi_1$ . Сам электронный переход вызывается за счет взаимодействия электрического компонента электромагнитного поля световой волны с электрическим дипольным моментом молекулы. Электрические дипольные переходы между разными состояниями должны сопровождаться движением заряда за счет изменения распределения заряда в этих состояниях.

В случае  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов  $\Psi_C$  и  $\Psi_A$  в (XII.1.18) и (XII.1.20) обладают разной симметрией распределения электронов. В квантовой механике вероятность перехода из основного в возбужденное состояние  $\Psi_1$  задается дипольным моментом перехода

$$\mathbf{d}_{01} = \int \Psi_0 \hat{d} \Psi_1^* dV, \quad (\text{XII.1.24})$$

где  $dV$  — элемент объема;  $\hat{d} = -e\mathbf{r}$  — оператор дипольного момента;  $\mathbf{r}$  — радиус-вектор электрона. Таким образом, с электронным переходом связывается вектор  $\mathbf{d}_{01}$ , имеющий определенное направление, совпадающее с линией, вдоль которой колеблется классический осциллятор. Поэтому электронные переходы и соответствующие полосы поглощения характеризуются поляризацией в зависимости от направления вектора дипольного момента перехода.

**Расчеты  $\pi$ -электронной системы.** Важнейшей особенностью  $\pi$ -электронов является их делокализация вдоль цепи сопряженных двойных связей. Расчеты  $\pi$ -электронной системы можно проводить с помощью метода, где одноэлектронная молекулярная орбиталь МО представляется в виде линейной комбинации атомных орбиталей ЛКАО — МО ЛКАО. Для цепочки, состоящей из  $n$  атомов, молекулярная орбиталь каждого из  $\pi$ -электронов представлена как линейная комбинация отдельных волновых функций  $p_z$ :

$$\Psi = \sum_n C_n \Psi_n, \quad (\text{XII.1.25})$$

где  $C_n$  — константы,  $\Psi_n$  — водородоподобные волновые функции. С помощью метода МО ЛКАО можно определить в суммарном потенциале атомов цепочки приближенное значение энергии для одного  $\pi$ -электрона, которое будет функцией констант  $C_n$ , входящих в (XII.1.25). Для интересных с биологической точки зрения молекул эта задача может быть решена лишь с помощью быстродействующих ЭВМ.  $\square$

**Принцип суперпозиции.** Согласно (XII.1.25), система может находиться в нескольких состояниях  $\Psi_n$ , обладая в каждом из них определенным значением энергии  $E_n$ . Разложение (XII.1.25) соответствует принципу суперпозиции, в котором полная волновая функция системы  $\Psi$  может быть представлена в виде линейной комбинации  $\Psi_n$ , где  $C_n$  — коэффициенты в разложении  $\Psi$  по собственным функциям  $\Psi_n$ . Квадрат модуля  $|C_n|^2$  каждого из коэффициентов разложения в (XII.1.25) определяет вероятность нахождения в состоянии  $\Psi_n$  и соответствующего значения энергии  $E_n$  системы, описываемой полной волновой функцией  $\Psi$ . Сумма вероятностей всех возможных значений  $E_n$  должна быть равна единице:

$$\sum_n |C_n|^2 = 1, \quad (\text{XII.1.26})$$

В сущности, этот принцип уже был использован в (XII.1.17). Среднее значение энергии в состоянии  $\Psi$  определится как сумма всех собственных значений  $E_n$ , умноженных на соответствующие вероятности:

$$\mathbf{E} = \sum_n E_n |C_n|^2, \quad (\text{XII.1.27})$$

где  $|C_n|^2 = C_n^* C_n$ . Можно показать, что справедливо также

$$E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau, \quad (\text{XII.1.28})$$

где  $\hat{H}$  — оператор энергии, определяемой из (XII.1.8).

Минимизация средней энергии (XII.1.28) по значениям различных параметров разложения (XII.1.25) позволяет одновременно уточнить вид отдельных молекулярных орбиталей и рассчитать плотность заряда  $\pi$ -электронов, локализованных у отдельных атомов. В свою очередь, плотность заряда на атоме определяется суммой квадратов коэффициентов  $C_n$  отдельных молекулярных орбиталей, найденных при минимизации общей энергии системы.

Делокализация  $\pi$ -электронов играет важную стабилизирующую роль за счет взаимодействия  $\pi$ -электронов различных двойных связей. Это легко показать в рамках простейшей схемы Хюккеля. Согласно основной идее метода МО ЛКАО, волновая функция  $\pi$ -электрона может быть представлена в виде (XII.1.25). Коэффициенты  $C_n$  и энергии состояний  $E$  могут быть найдены из решения системы линейных уравнений:

$$\sum_n C_n (H_{mn} - E S_{mn}) = 0. \quad \square \quad (\text{XII.1.29})$$

Здесь

$$H_{mn} = \int \Psi_m^* H \Psi_n d\tau \quad (\text{XII.1.30})$$

— матричные элементы одноэлектронного гамильтониана (XII.1.8);

$$S_{mn} = \int \Psi_n \Psi_m d\tau \quad (\text{XII.1.31})$$

— интегралы перекрывания атомных орбиталей  $\Psi_n$  и  $\Psi_m$ .

В приближении Хюккеля пренебрегают перекрываниями  $\Psi$ -функций от разных атомов, т. е. принимают, что  $S_{mn} = 0$  при  $m \neq n$  и  $S_{nn} = 1$ .

Диагональные матричные элементы  $H_{nn} = \alpha$ ; недиагональные  $H_{n,n\pm 1} = \beta$ . Остальные  $H_{mn} = 0$ . Величины  $\alpha$  и  $\beta$  называются кулоновским и резонансным интегралом соответственно (ср. (XII.1.19)–(XII.1.21)). Решая систему уравнений (XII.1.29) в приближении Хюккеля, найдем, что в случае этилена связывающая  $\pi$ -орбиталь имеет энергию  $E = \alpha + \beta$  ( $\beta < 0$ ), т. е. изолированная  $\pi$ -связь, образованная двумя электронами, характеризуется энергией  $2E_1 = 2\alpha + 2\beta$ . В молекуле бутадиена содержится 4  $\pi$ -электрона и соответственно четыре  $\pi$ -орбитали. Энергии двух нижних орбиталей определяются также путем решения системы (XII.1.29):  $E_1 = \alpha + 1,62\beta$ ,  $E_2 = \alpha + 0,62\beta$ . Следовательно, энергия системы двух сопряженных  $\pi$ -связей есть  $2E_1 + 2E_2 = 4\alpha + 4,48\beta$ , что на  $0,48\beta$  больше энергии двух изолированных  $\pi$ -связей. Выигрыш в энергии  $0,48\beta$  обусловлен делокализацией  $\pi$ -электронов.

Согласно расчетам методом МО ЛКАО, энергия стабилизации или энергия резонанса достигает 1 эВ. В § 1 гл. IX было рассмотрено плоскостное строение пептидной группы белков (см. рис. IX.2, IX.4), обусловленное делокализацией  $p_x$ -орбиталей

атомов N, O, P. Электрон-донорные и электрон-акцепторные свойства биохимических соединений определяются соответственно энергией наивысшей заполненной и наинизшей незаполненной молекулярных орбит. Большинство соединений, играющих ключевую роль в биохимических процессах, включает сопряженные структуры с делокализованными  $\pi$ -электронами. Они, как правило, и определяют важнейшие электронные свойства молекул, проявляющиеся при их превращениях.

## § 2. Электронные спектры биополимеров

**Хромофорные группы.** Несмотря на большую сложность макромолекул, в них содержатся отдельные составные элементы — хромофоры, обладающие определенными индивидуальными структурными и спектральными характеристиками. Пептидная группа — основной характеристический хромофор полипептидных цепей — дает полосу поглощения при 190 нм, обусловленную  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами. Другой хромофорной группой является карбонильная группа  $>C=O$ , существующая у всех аминокислот. В поглощение в ультрафиолетовой области спектра вносят свой вклад не только  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы, но и так называемые  $n \rightarrow \pi^*$ -переходы. Они обусловлены тем, что на  $p$ -орбитали ( $n$ -уровень) кислорода расположена неподеленная пара электронов, не участвующая в образовании связи с углеродом. Поглощение света в области 225 нм вызывает  $n \rightarrow \pi^*$ -переходы, в результате которых электрон от неподеленной пары кислорода попадает на разрыхляющую  $\pi^*$ -орбиталь (рис. XII.7).

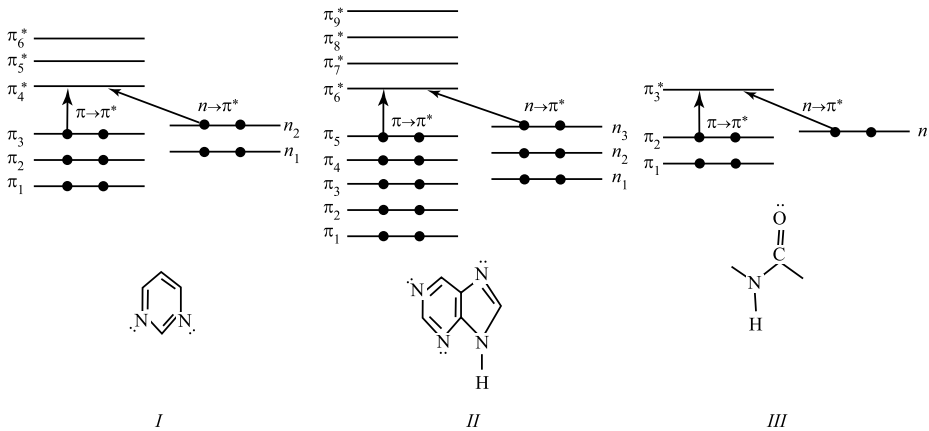


Рис. XII.7

Электронные уровни и длинноволновые  $\pi \rightarrow \pi^* = n \rightarrow \pi^*$ -переходы (показаны стрелками) и пиримидиновых (I) и пуриновых (II) оснований и амидной группе атомов, содержащих пептидную связь (III) (внизу приведены формы соответствующих соединений, неподеленные пары электронов показаны точками)

Этот переход является довольно слабым, так как он запрещен в силу перпендикулярного расположения плоскостей  $\pi^*$ -орбитали и  $p_y$ -орбитали, занятой  $n$ -электронами. Лишь благодаря колебаниям атомов, приводящих к увеличению изгиба молекулы и

соответственно увеличению перекрытия, становится возможным  $n \rightarrow \pi^*$ -переход. Однако основные хромофоры белка — это остатки ароматических аминокислот: триптофан и в меньшей степени тирозин и фенилаланин. Спектр поглощения триптофана, обусловленный его индольным кольцом с системой сопряженных связей, обладает двумя полосами поглощения с максимумами при 220 и 280 нм. Триптофан обладает ярко выраженной флуоресценцией с максимумом в водном растворе при 330–350 нм, а в белках — около 330–350 нм. Квантовый выход флуоресценции, равный отношению числа высвеченных квантов флуоресценции к числу поглощенных квантов света, составляет в растворе 0,17, а в белках варьирует от 0,02 до 0,4 с длительностью флуоресценции  $\tau \sim 2,5 \cdot 10^{-9}$  с. При низких температурах, когда безызлучательная дезактивация триплетного состояния подавлена, триптофан интенсивно фосфоресцирует с  $\tau \sim 7$  с, проявляя три максимума фосфоресценции около 410, 440 и 480 нм. Другие ароматические аминокислоты имеют максимумы поглощения при 275 и 222 нм (тирозин) и при 258 нм (фенилаланин). Квантовые выходы их флуоресценции в белках намного ниже.

В нуклеиновых кислотах основными хромофорами являются пуриновые (аденин и гуанин) и пиримидиновые (цитозин и тимин у ДНК, цитозин и урацил у РНК) азотистые основания нуклеотидов. Наряду с  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами (основная полоса при 260 нм) вклад в общее поглощение дают и  $n \rightarrow \pi^*$ -переходы («плечи» в области 280–320 нм) с участием неподеленной пары электронов гетероатомов азота и кислорода. Электронную структуру нуклеотидных оснований исследовали с помощью метода молекулярных орбиталей, в том числе с учетом взаимодействия  $\pi$ -электронов. В результате удалось получить значения плотностей зарядов, локализованных у отдельных атомов. На основании этих данных можно судить о связи реакционной способности с отдельными участками молекулы (А. Пюльман, Б. Пюльман). Так, оказалось, что электрон-акцепторные свойства аденина обусловлены в основном атомом С в положении 6, а электрон-донорные свойства — атомом С в положении 8. Эта закономерность также подтверждается и на примере пиримидиновых

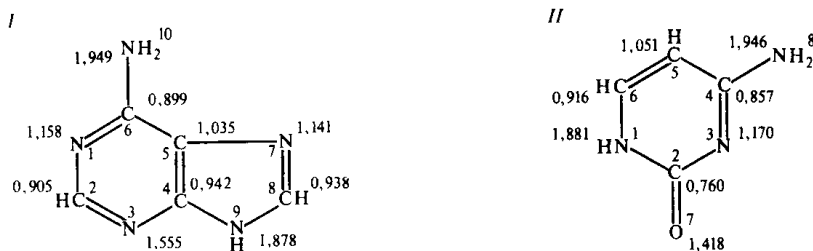


Рис. XII.8

Значения плотности заряда для нуклеиновых оснований (по Я. Ладику, 1975):

I — аденин, II — цитозин

оснований, у которых наибольшая  $\pi$ -электронная плотность при атоме С в положении 5 является причиной проявления электрон-донорных свойств (рис. XII.8). При взаимодействии пар оснований друг с другом в молекуле ДНК  $\pi$ -электронные

орбитали перекрываются, что вызывает делокализацию  $\pi$ -электронной системы не только у отдельных оснований, но и по всей паре оснований. Система электронных уровней пары оснований обусловлена вкладом каждого из них. Однако расчеты

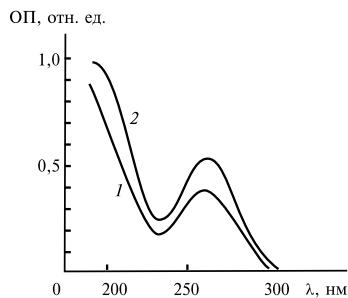


Рис. XII.9

Зависимость оптической плотности (ОП) от длины волны  $\lambda$  для спиральной (1) и клубкообразной (2) конформации ДНК тимуса теленка в тяжелой воде (по В. П. Кушнеру, 1977)

показывают, что вероятность переходов между уровнями, принадлежащими различным основаниям, намного меньше вероятности переходов между уровнями, обусловленными одинаковыми основаниями. Поэтому максимум поглощения гигантской молекулы ДНК совпадает с максимумом, который является усредненным спектром поглощения отдельных оснований. Это справедливо и в случае взаимодействия в динуклеotide оснований, расположенных одно над другим. Однако, хотя максимум первой полосы поглощения ДНК при 260 нм совпадает с максимумом средней кривой поглощения отдельных оснований, интенсивность поглощения здесь может падать до 10–30%. Это явление называется гипохромизмом длинноволновой полосы. Гипохромизм в области длин волн около 260 нм сопровождается конформационные переходы неупорядоченная цепь  $\rightarrow$  двойная спираль (рис. XII.9). Объяснение этого явления основано на представлении о резонансном взаимодействии между основаниями нуклеотидов, точнее, о взаимодействии их переходных дипольных моментов при разных ориентациях относительно друг друга.

Согласно законам обычной электростатики, энергия цепочки с параллельными переходными диполями выше, чем их энергия при любой другой ориентации. Это означает, что цепочка с параллельными, но противоположно направленными (голова к хвосту) или коллинеарно (голова к голове) расположенными диполями характеризуется более низкой энергией по сравнению с цепочкой параллельных одинаково направленных диполей. Легко видеть, что коллинеарное расположение диполей возможно при ориентации их вдоль цепи, а параллельное — при перпендикулярном расположении относительно цепи молекул. Очевидно, наличие определенной и взаимосогласованной ориентации диполей при условии взаимодействия между всеми хромофорами должно проявляться как сдвиг полосы поглощения регулярной системы диполей в ту или иную сторону спектра по сравнению с изолированными молекулами.

На рис. XII.10 схематично показано, как изменяются уровни энергии возбуждения и интенсивности полос поглощения света в зависимости от взаимной ориентации диполей.

Расщепления полосы поглощения наблюдаются при возбуждении цепочки, состоящей из димеров, в каждом из которых возможны две противоположные ориентации дипольных моментов перехода, включенных в димер (рис. XII.11).

Таким образом, гипохромный эффект в ДНК обусловлен тем, что полоса поглощения при 260 нм вызвана  $\pi \rightarrow \pi^*$ -дипольными переходами, векторы ко-

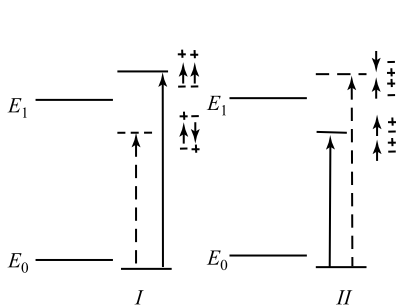


Рис. XII.10

Уровни энергии ( $E_0$  и  $E_1$ ) для системы различно ориентированных дипольных моментов перехода (по М. В. Волькенштейну, 1975):

*I* — параллельное расположение дипольных моментов, *II* — коллинеарное расположение дипольных моментов

Во всех случаях происходит расщепление уровня энергии изолированной молекулы на два за счет взаимодействия двух соседних диполей. Однако в случае двух параллельных дипольных моментов понижается интенсивность длинноволновой полосы (короткая штриховая

стрелка) и повышается интенсивность коротковолновой (длинная сплошная стрелка). В результате возникает гипохромизм длинноволновой полосы. Напротив, при коллинеарном расположении диполей полоса с большей длиной волны (короткая сплошная стрелка) увеличивает свою интенсивность за счет интенсивности коротковолновой полосы (длинная пунктирная стрелка). Возникает гиперхромизм в длинноволновой полосе

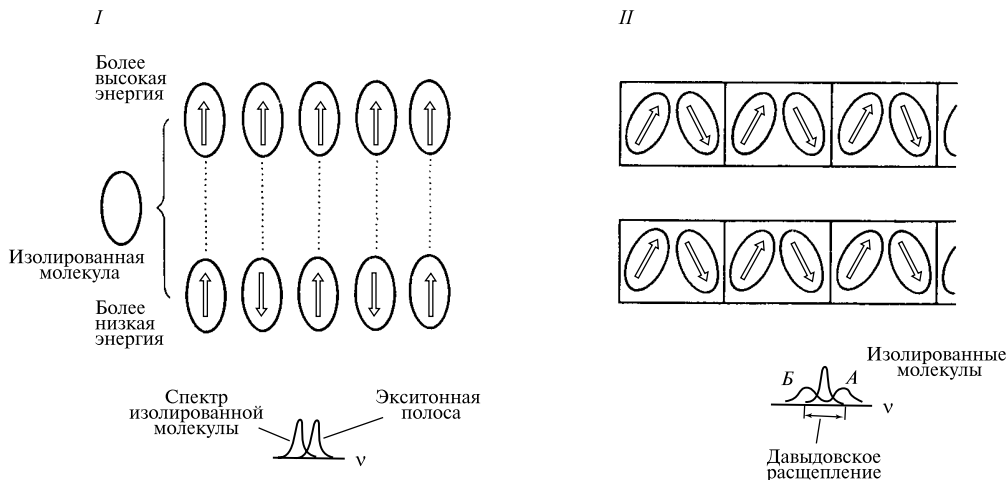


Рис. XII.11

Образование экситонной полосы (*I*) и давидовское расщепление экситонных полос при наличии двух хромофоров в димере (*II*) (по Atkins, 1974)

Величина расщепления между двумя полосами соответствует энергии взаимодействия переходных диполей в ячейке димера. В димере могут присутствовать разные хромофоры с разной ориентацией дипольных моментов перехода. При параллельном расположении диполей это приводит к уменьшению поглощения — гипохромизму в длинноволновой полосе и увеличению поглощения — гиперхромизму в коротковолновой полосе поглощения. При коллинеарном расположении все будет происходить в обратном порядке. В системе взаимодействующих диполей световое возбуждение охватывает сразу большую область, что приводит к образованию коллективных возбужденных состояний. Волна возбуждения, охватывающая одновременно совокупность молекул, называется экситоном (С. Я. Френкель), а расщепление полос поглощения вследствие экситонного взаимодействия — давидовским расщеплением (А. С. Давыдов). Перенос энергии возбуждения по экситонному механизму изложен в гл. XIII, § 11.

торых ориентированы в плоскостях азотистых оснований. Последние в двойной спирали ДНК расположены перпендикулярно оси спирали, т. е. дипольные моменты  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов параллельны друг другу. Наоборот, «плечо» в спектре поглощения при 282 нм испытывает гиперхромный эффект, так как оно определяется  $n \rightarrow \pi^*$ -переходом, поляризованным перпендикулярно плоскости основания. Поэтому в ДНК

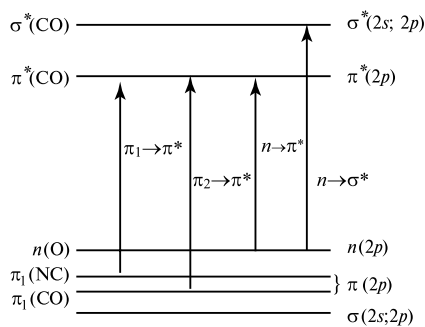


Рис. XII.12

Переходы в пептидной группе (в скобках указаны атомы и их орбитали, образующие связи)

Энергетический спектр пептидной группы зависит от взаимного положения связывающих  $\pi$ -,  $\sigma$ - и разрыхляющих  $\pi^*$ -,  $\sigma^*$ -молекулярных орбиталей, а также уровня энергии неподеленной пары электронов  $n$ . Энергия электрона на  $\sigma$ -орбиталях ниже таковой на  $\pi$ -орбиталях. В результате сильного перекрытия волновых функций в направлении  $\sigma$ -связи энергия разрыхляющей  $\sigma^*$ -орбитали выше, чем  $\pi^*$ -орбитали.

дипольные моменты  $n \rightarrow \pi^*$ -перехода двух тяжей ориентированы коллинеарно, что и приводит к гиперхромизму. В  $\alpha$ -спиральных полипептидах гипохромный эффект наблюдается при 190 нм за счет параллельного расположения дипольных моментов  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов в  $\alpha$ -спиральной конформации. Исчезновение гипохромизма при переходе спираль-клубок может дать количественную меру степени  $\alpha$ -спиральности белка.  $\square$

**Энергетическая структура полипептидных цепей.** Пептидная группа характеризуется плоскостным расположением своих атомов ( $-HN-CO-$ ), при котором достигается наибольшая степень резонансного взаимодействия за счет перекрытия  $p_\alpha$ -орбиталей, образующих систему  $\pi$ -связей (см. рис. IX.2). На рис. XII.12 показана схема электронных уровней и указаны орбитали, перекрытие которых обеспечивает стабильные связи в пептидной группе. Возможно слияние орбиталей разных пептидных групп, которые удерживаются водородными связями в периодической структуре белка с образованием единых энергетических зон. В такой системе в результате взаимодействия многих пептидных групп каждый молекулярный уровень расщепляется не на два, как в случае двух молекул (см. § 1 гл. XII), а на большое число уровней. С ростом числа групп в цепочке уменьшается разность энергий между расщепленными уровнями. Расстояниями между ними можно пренебречь, а сама область, образуемая из слияния уровней, носит название энергетической зоны, т. е. каждый молекулярный уровень в твердом теле расщепляется в зону. В основе расчета положения уровней в зоне лежит метод кристаллических орбиталей, представляющий собой обобщение простого метода ЛКАО. Волновые функции электронов получают из орбиталей всех атомов твердого тела путем их суммирования с соответствующими коэффициентами. Значения этих коэффициентов, так же как и в методе ЛКАО, должны быть такими, чтобы общая энергия твердого тела была минимальна. Однако, поскольку в данном случае твердое тело построено из одинаковых повторяющихся единиц, т. е. обладает трансляционной симметрией,



между коэффициентами атомных орбиталей получается определенная зависимость. Поэтому можно не решать уравнение с порядком, равным числу атомов в твердом теле, а ограничиться алгебраическими уравнениями степени  $2n$  и системой линейных уравнений с  $2n$  неизвестными, где  $n$  означает число атомов в элементарной ячейке.

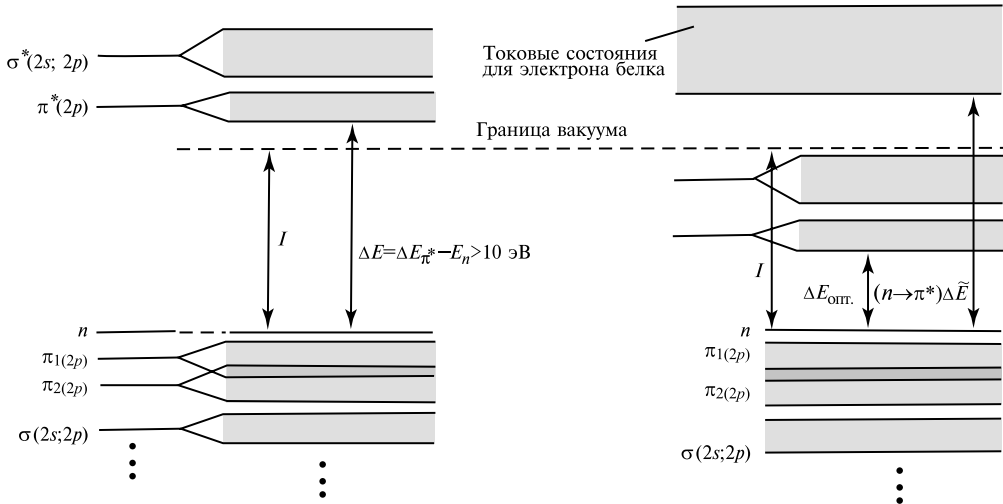


Рис. XII.13

Энергетическая схема одноэлектронных состояний в полипептидной цепи (по Э. П. Петрову, 1984)

Схема рассчитана с учетом волновых функций атомов С, N и O в состояниях  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$  и состояния  $1s$  для атома Н. Взаимодействие электрона и «дырки» в амидной группе снижает энергию  $\pi^*$ - и  $\sigma^*$ -зон до величины оптического возбуждения ( $E_{\text{опт}} = 5,7 \text{ эВ}$ ). Ширина запрещенной зоны, или энергетическая щель ( $\Delta E$ ) между нижней заполненной и верхней пустой зонами больше  $10 \text{ эВ}$ . Это превышает величину оптического возбуждения ( $5,7 \text{ эВ}$ ) и потенциала ионизации ( $9,7 \text{ эВ}$ ). При достаточных энергиях возможен отрыв электрона и его перемещение независимо от «дырки». Однако образованное в результате этого состояние обладает энергией, которая также выше энергии электрона в вакууме

На рис. XII.13 представлена схема высших заполненных и низших вакантных состояний электронов полипептидной цепи. Вследствие большой ширины запрещенной зоны прямой переход электрона из валентной зоны белка в зону проводимости невозможен. Это означает, что в обычных условиях белок является диэлектриком и не обладает собственной спонтанной проводимостью.

### § 3. Оптическая активность биополимеров

Биополимеры обладают естественной оптической активностью, т. е. вращают плоскость поляризации проходящего через них света, что происходит вследствие разной скорости распространения поляризованных по кругу вправо и влево компонентов плоскополяризованного луча. Вращение плоскости поляризации зависит от длины

волны. Это явление называется дисперсией оптического вращения (ДОВ). Другое явление — круговой дихроизм (КД) — состоит в разном поглощении право- и левополяризованных по кругу компонентов плоскополяризованной волны и обнаруживается только при определенных длинах волн в спектрах поглощения. Плоскополяризованная волна, проходя через среду, которая обладает разными показателями преломления ( $n_L \neq n_D$ ) для лево- ( $n_L$ ) и правополяризованных ( $n_D$ ) по кругу компонентов, будет характеризоваться неким углом  $\alpha$  поворота результирующей плоскости поляризации:

$$\alpha = (\pi/\lambda)(n_L - n_D), \quad (\text{XII.3.1})$$

где  $\alpha$  — угол поворота в радианах на 1 см пути (рис. XII.14).

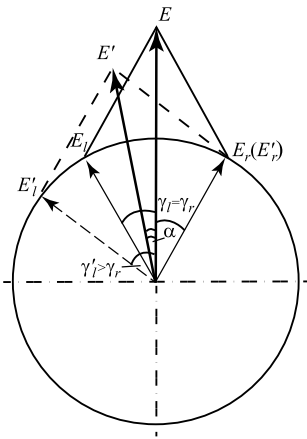


Рис. XII.14

Возникновение вращения плоскости поляризации ( $\alpha$ ) за счет кругового двойного лучепреломления

Если векторы  $E_r$  и  $E_l$  передвигается по кругу вправо и влево с одинаковой скоростью  $V_a$ , то, независимо от величины векторов, результирующий вектор всегда будет вертикален. Если векторы  $E_r$  и  $E_l$  вращаются с разными скоростями, то результирующий вектор оказывается отклонен от вертикали на некоторый угол  $\alpha$ , т. е. происходит вращение плоскости поляризации плоскополяризованной монохроматической волны

Так, при  $\lambda = 314$  нм разность показателей преломления ничтожна:  $n_L - n_D \simeq 10^{-5}$ , а угол вращения составляет 1 рад ( $\sim 57^\circ$ ) на 1 см пути. На практике часто используют величины удельного вращения  $[\alpha]_{\text{уд}}$  и молярного вращения  $[m]_M$ :

$$[\alpha]_{\text{уд}} = \alpha/(lc); \quad (\text{XII.3.2})$$

$$[m]_M = [\alpha]_{\text{уд}} M/100, \quad (\text{XII.3.3})$$

где  $\alpha$  — вращение раствора, град;  $l$  — длина пути света в растворе, дм;  $c$  — концентрация вещества, г/см<sup>3</sup>;  $M$  — молекулярная масса.

Если измерения поглощения проводят в оптически активной полосе поглощения, то возникает круговой дихроизм, степень которого определяется разностью коэффициентов экстинкции для лево- и правополяризованной по кругу световой волны:

$$\Delta\epsilon = \epsilon_L - \epsilon_D, \quad (\text{XII.3.4})$$

где  $\epsilon$  — молярный коэффициент экстинкции с размерностью л · моль<sup>-1</sup> · см<sup>-1</sup>. КД проявляется за счет того, что плоскополяризованная волна монохроматического

света, проходя через оптически активную среду, где ее компоненты поглощаются по-разному, превращается в эллиптически поляризованную волну (рис. XII.15). Одновременно при сложении этих разных компонентов происходит и вращение плоскости поляризации на угол  $\alpha$ . Мерой эллиптичности служит величина  $\Theta$ :

$$\Theta = (\pi/\lambda)(\epsilon_L - \epsilon_D), \quad (\text{XII.3.5})$$

где  $\Theta$  — угол, тангенс которого равен отношению малой и большой полуосей эллипса поляризации.

Молярная эллиптичность определяется как

$$\Theta_M = 3300(\epsilon_L - \epsilon_D). \quad (\text{XII.3.6})$$

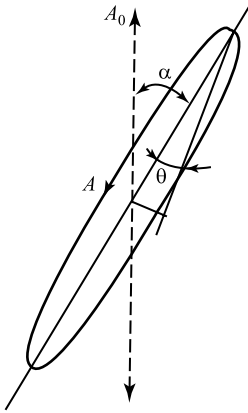


Рис. XII.15

#### К возникновению эллиптичности

Плоскополяризованная монохроматическая волна  $A_0$ , изображенная на чертеже как след на плоскости от колебаний электрического вектора и имеющая длину волны, соответствующую полосе поглощения анизотропной среды, проходя через эту среду, становится эллиптически поляризованной ( $A$ ) и характеризуется углом  $\Theta$  (эллиптичность) и величиной угла вращения плоскости поляризации  $\alpha$ .

Таким образом, КД всегда будет приводить к вращению плоскости поляризации при длинах волн в полосе дихроичного поглощения. Вдали от полос дихроичного поглощения ДОВ следует закону

$$[\alpha]_{\text{уд}} = \sum_k \frac{A_k}{\lambda^2 - \lambda_k^2}, \quad (\text{XII.3.7})$$

где  $\lambda$  — длина волны падающего света;  $A_k$  — постоянная, зависящая от свойств  $k$ -го электронного перехода с длиной волны  $\lambda_k$  и определяющая его вклад в общее вращение плоскости поляризации. Вращение плоскости поляризации наблюдается в случае двух связанных осцилляторов, которые вместо собственной частоты  $\omega_0$  характеризуются из-за взаимодействия частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$  (см. § 1 гл. VIII; рис. VIII.3).

В этом случае вместо (XII.3.7) справедливо выражение

$$[\alpha]_{\omega} = \omega^2 \sum_k \frac{R_k}{\omega_k^2 - \omega^2}, \quad (\text{XII.3.8})$$

где  $R_k$  — вращательная сила  $k$ -го перехода. Очевидно,  $A_k = R_k \lambda_k^2$ .

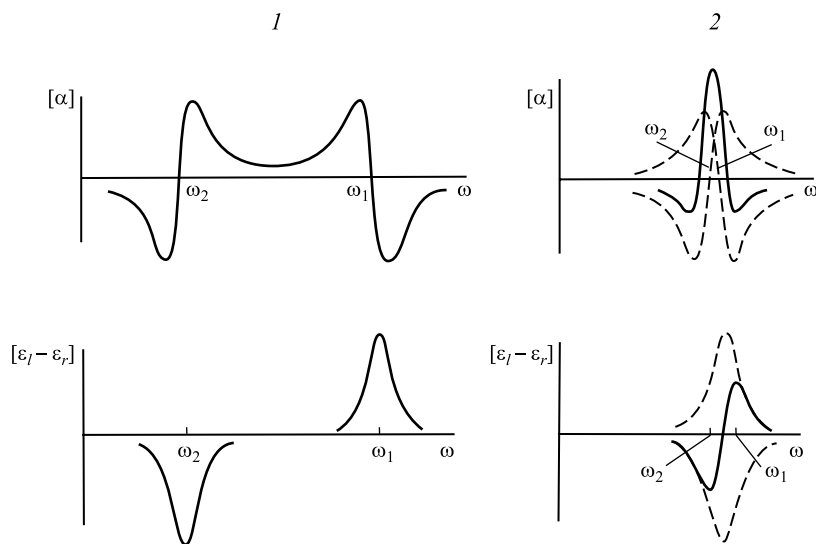


Рис. XII.16

Дисперсия оптического вращения  $\alpha$  и круговой дихроизм  $(\varepsilon_l - \varepsilon_r)$  для случая двух взаимодействующих осцилляторов, обладающих одинаковыми собственными частотами

В зависимости от характера взаимодействия расщепление собственной частоты на две ( $\omega_1$  и  $\omega_2$ ) может быть сильным (I) или слабым (II)

На рис. XII.16 приведены кривые КД и ДОВ; видно, что кривая ДОВ — производная от кривой КД, что действительно указывает на существование связи между этими оптическими явлениями. В строгой квантово-механической теории раскрывается связь между поворотом плоскости поляризации и строением оптически активных молекул. Вращательная сила  $k$ -го индивидуального перехода выражается как

$$R_k = \text{Im}(\mathbf{d}_e^k \mathbf{d}_m^k), \quad (\text{XII.3.9})$$

где  $\text{Im}$  — мнимая часть скалярного произведения электрического  $\mathbf{d}_e$  и магнитного  $\mathbf{d}_m$  моментов перехода. Очевидно, что для проявления оптической активности электронный переход в молекуле при поглощении света должен сопровождаться изменением распределения электрических зарядов, что и приводит к появлению электрического переходного диполя  $\mathbf{d}_e$ .

Вращение заряда вокруг оси возбуждает магнитный момент вдоль оси и создает магнитный диполь  $\mathbf{d}_m$ . В биополимерах  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы являются электрически разрешенными переходами, для которых  $\mathbf{d}_e \neq 0$ , а  $\mathbf{d}_m = 0$ . Наоборот,  $n \rightarrow \pi^*$ -переход магнитно разрешен:  $\mathbf{d}_m \neq 0$  ( $\mathbf{d}_e = 0$ ), поскольку при этом меняется симметрия орбиталей и создается вращение зарядов вокруг оси. При одновременном осуществлении в молекуле  $n \rightarrow \pi$ - и  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов волновые функции, описывающие возбужден-

ные состояния при этих переходах, смешиваются. Вследствие этого  $n \rightarrow \pi^*$ -переход помимо  $\mathbf{d}_m$  приобретает и  $\mathbf{d}_e$ , а  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход помимо  $\mathbf{d}_e$  приобретает и  $\mathbf{d}_m$ . Поэтому в системе одновременно отличны от нуля  $\mathbf{d}_e$  и  $\mathbf{d}_m$ , что и является условием оптической активности (XII.3.9).

В спиральных структурах ( $\pi$ -спирали) электроны отдельных хромофоров могут быть делокализованы в соответствии со спиральным расположением хромофоров. Вследствие экситонного взаимодействия возбуждение делокализовано по всей спиральной структуре, т. е. спиральная конформация молекулы в целом является оптически активной, поскольку при этом в ней одновременно возникают и  $\mathbf{d}_e$ , и  $\mathbf{d}_m$ .

Важно, что во всех случаях величины  $R_k$  сильно зависят от конформации молекул, на чем и основано использование явления оптической активности для конформационного анализа биополимеров.

Оптическая активность биополимеров, естественная и возникающая под влиянием магнитных полей, более подробно рассматривается в специальных руководствах.