

Квантовая динамика окислительно-восстановительных реакций

В.В.Еремин

Со школьной скамьи все знают о той исключительной роли, которую окислительно-восстановительные реакции играют в нашей жизни. С их помощью живые организмы запасают энергию, тратят ее, перерабатывают поступающие из окружающей среды вещества. В современной химии такие реакции — один из главных методов получения новых веществ. В химической промышленности посредством реакций окисления и восстановления полезные ископаемые превращают в ценные вещества: металлы, кислоты, лекарства, красители. С этими реакциями мы постоянно сталкиваемся в быту, когда заводим автомобиль или нажимаем кнопки на пульте управления: источник электрического тока работает за счет переноса электронов от восстановителя к окислителю.

Первую в истории химии реакцию с переносом электронов наблюдал один из основоположников электрохимии — Г.Дэви. В 1808 г. он заметил, что пропускание аммиака над металлическим калием приводит к появлению красивого голубого окрашивания. Позднее эту же реакцию наблюдали при растворении щелочных металлов в жидком аммиаке. Сейчас мы знаем, что голубой цвет таких растворов вызван сольватацией электронов, образующихся при ионизации атомов щелочных металлов: $M \rightarrow M^{+1} + e$.

Вадим Владимирович Еремин, доктор физико-математических наук, доцент химического факультета Московского государственного университета им.М.В.Ломоносова. Лауреат Премии Президента РФ в области образования. Область научных интересов — фемтохимия, квантовая динамика молекул, теория внутримолекулярных процессов.

Перенос электронов — главная стадия окислительно-восстановительных процессов. Для многих практических важных реакций в химии и биологии необходимо знать, от каких факторов зависит его скорость. Многочисленные экспериментальные исследования реакций между ионами в полярных растворителях привели в середине XX в. к созданию первых теорий, связывающих эту скорость с молекулярной структурой. Перенос электронов рассматривался как переход между электронными состояниями восстановителя (донора электронов) и окислителя (акцептора электронов), а константа скорости процесса рассчитывалась через вероятность перехода [1, 2].

Такой подход позволил описать с единой точки зрения кинетику большого числа окислительно-восстановительных реакций как в растворах, так и в твердой фазе. В последние два десятилетия все большее внимание привлекают к себе сверхбыстрые реакции, которые происходят в фемтосекундном диапазоне (т.е. за время от 10^{-13} до 10^{-12} с) и играют основополагающую роль во многих биологических процессах, например фотосинтезе. Изучение таких процессов выходит за рамки возможностей химической кинетики, поэтому вместо нее используют методы химической динамики, основанные на применении нестационарной квантовой механики к описанию ядерных колебаний [3].

Простейшие методы описания скорости переноса электронов в растворах с помощью химической кинетики и квантовой динамики мы рассмотрим на примере переходов в модельной системе донор—мостик—акцептор и в реальной системе — модифицированном реакционном центре фотосинтеза.

С берега на берег

Ключевая идея для описания кинетики переноса электронов от донора (D) к акцептору (A) в конденсированных фазах была высказана в 1949 г. Дж.Франком, который предложил рассматривать процесс как безызлучательный переход между двумя электронными состояниями: DA и D⁺A⁻. Такой переход называют горизонтальным, так как он происходит без изменения общей энергии системы и на энергетической кривой представляется горизонтальной линией. Между электронными состояниями возможны также и вертикальные переходы, однако, в отличие от переноса электронов, они сопровождаются испусканием или поглощением света (рис.1).

Согласно идее Франка, вероятность p любого электронного перехода — горизонтального или вертикального — пропорциональна фактору Франка—Кондона, который представляет собой квадрат интеграла перекрытия между волновыми функциями, описывающими колебания ядер в исходном (I — initial) и конечном (F — final) состояниях:

$$p \sim \langle I|F \rangle^2 = \left(\int \Psi_I^*(x) \Psi_F(x) dx \right)^2,$$

где x — координата реакции, связанная с движением ядер. При любой температуре существует равновесное бoльцмановское распределение молекул по колебательным уровням энергии, поэтому для расчета вероятности переноса электронов

находят усредненный по колебательным уровням фактор Франка—Кондона для горизонтального перехода.

Энергия исходного и конечного электронного состояния зависит от координат ядер, участвующих в переходе. Эта зависимость изображается поверхностью потенциальной энергии. Для электронного переноса в конденсированных фазах поверхности потенциальной энергии определяются колебаниями кристаллической решетки в твердой фазе или взаимодействием донора и акцептора с молекулами среды в растворе и обычно имеют параболический вид, т.е. представляют гармонические колебания (рис.2). Перенос наиболее вероятен при такой конфигурации ядер, когда поверхности потенциальной энергии состояний DA и D⁺A⁻ пересекаются. В такой модели каждая окислительно-восстановительная реакция характеризуется двумя основными параметрами: разностью энергий между двумя электронными состояниями ΔE (фактически это тепловой эффект переноса электрона) и энергией активации переноса электрона E_A , отделяющей уровень пересечения потенциальных поверхностей от исходного уровня.

В твердой фазе константа скорости электронного переноса k определяется двумя факторами: энергией взаимодействия электронных состояний V и фактором Франка—Кондона F , усредненным по колебательным уровням [4]: $k \sim V^2 F$. При высоких температурах, когда возбуждены все ко-

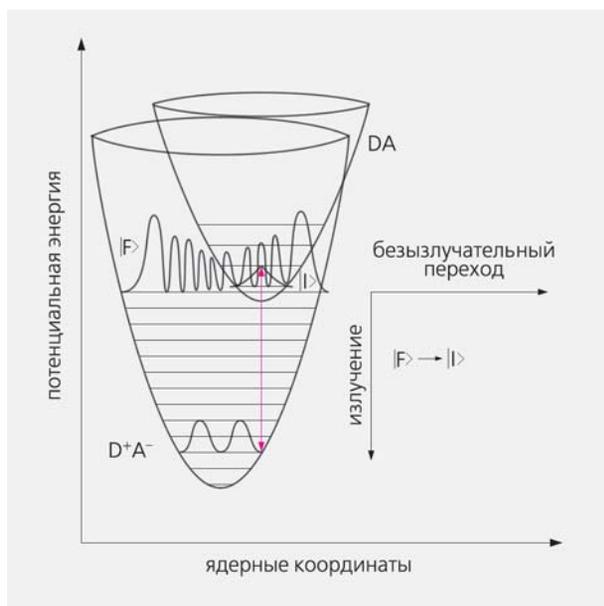


Рис.1. Перенос электрона DA → D⁺A⁻ — горизонтальный безызлучательный переход между электронными состояниями (|I⟩ — исходное (DA), |F⟩ — конечное (D⁺A⁻)). При вертикальном электронном переходе в D⁺A⁻ происходит испускание света.

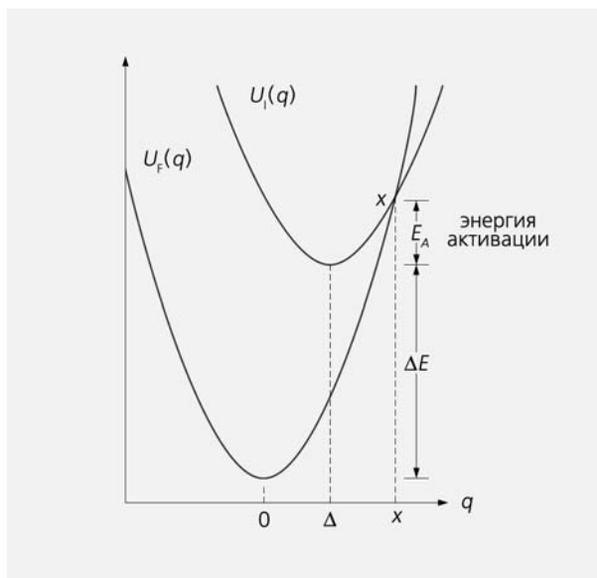


Рис.2. Одномерная схема переноса электрона в конденсированной фазе. Изображены две кривые потенциальной энергии: $U_I(q)$ — исходного состояния, $U_F(q)$ — конечного состояния; ΔE — разность энергии между электронными состояниями, q — координата реакции, x — точка пересечения кривых потенциальной энергии.

лебания кристаллической решетки, это выражение приводит к обычной аррениусовской зависимости константы скорости от температуры:

$$k(T) \sim V^2 T^{-1/2} \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где E_A — энергия активации процесса, k_B — постоянная Больцмана. При низких температурах константа скорости становится практически постоянной:

$$k(T) \sim V^2 = \text{const.}$$

Эти результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными.

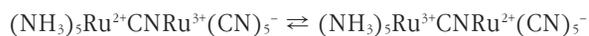
В 1956 г. Р.Маркус создал теорию переноса электронов в растворах [1]. Он предположил, что для перехода от донора к акцептору электрон должен преодолеть потенциальный барьер, создаваемый молекулами растворителя, т.е. реакция переноса происходит через стадию образования активированного комплекса с энергией активации E_A (рис.2). Применив к этому процессу теорию активированного комплекса Эйринга* [5], Маркус получил выражение для константы скорости, которое в высокотемпературном пределе приводило к выражению, совершенно аналогичному (1). Таким образом, оказалось, что электронный перенос имеет общий характер в растворах и в твердых телах и может рассматриваться как горизонтальный безызлучательный электронный переход. Расчет вероятности этого перехода с учетом равновесного распределения молекул по колебательным уровням позволяет найти константу скорости $k(T)$. Разные модели перехода приводят к одинаковым выражениям для $k(T)$ при условии, что температура достаточно высока для того, чтобы были возбуждены все колебания, приводящие к переносу электрона.

Очень быстрые реакции

Все классические теории переноса электронов исходят из предположения о равновесном распределении молекул по колебательным уровням, поэтому считается, что установление такого равновесия (колебательная релаксация) происходит намного быстрее, чем сам перенос. Характерное время колебательной релаксации — 1 пс (т.е. 1000 фс, или 10^{-12} с). Для описания более быстрого переноса, происходящего в фемтосекундном диапазоне, необходимы другие подходы, основанные на уравнениях квантовой динамики.

В последние два десятилетия реакции сверхбыстрого электронного переноса стали доступны

экспериментальному исследованию благодаря импульсным лазерам фемтосекундной длительности. Например, обратимый фотоиндуцированный переход в комплексах рутения



в водном растворе протекает менее чем за 100 фс [6]. Наиболее быстрый перенос был зафиксирован в синтетических супермолекулах, где константы скорости составляли от 30 фс⁻¹ до 80 фс⁻¹ [7]. В природных системах — реакционных центрах фотосинтеза у бактерий — различные стадии такого процесса занимают от 1000 до 3000 фс, а в модифицированных центрах при низких температурах — около 200 фс.

В квантовой динамике состояние системы в процессе химической реакции описывается волновой функцией $\Psi(x,t)$, зависящей от координат ядер атомов x и времени t . Эта функция — ее называют волновым пакетом — удовлетворяет временному уравнению Шредингера, а ее квадрат модуля $|\Psi(x,t)|^2$ задает функцию распределения по координатам ядер. Свойства волнового пакета $\Psi(x,t)$ определяются видом поверхности потенциальной энергии и начальным состоянием $\Psi(x,0)$ [8, 9].

Зная зависимость волнового пакета от времени, $\Psi(x,t)$, можно не только определить константу скорости переноса электронов, но и получить более детальную информацию, а именно — зависимость заселенностей электронных состояний донора и акцептора от времени. Заселенность представляет собой плотность вероятности, проинтегрированную по всей области координат, соответствующей донору, x_D (или акцептору, x_A):

$$P_{D(A)}(t) = \int_{x_{D(A)}} |\Psi(x,t)|^2 dx.$$

Функции $P_D(t)$ и $P_A(t)$ отражают динамику процессов расходования реагента DA и накопления продукта D^+A^- соответственно. Привычную химикам макроскопическую характеристику — константу скорости реакции — можно найти по заселенности, если формально рассматривать перенос электрона как реакцию мономолекулярного распада:

$$P_D(t) = P_D(0)\exp(-kt).$$

Эффективная константа скорости зависит от времени и определяется как производная по времени от логарифма заселенности

$$k(t) = -\frac{d \ln P_D(t)}{dt}. \quad (2)$$

В последующих разделах мы продемонстрируем результаты квантоводинамических расчетов заселенностей электронных состояний для электронного переноса в модельной и реальной системах.

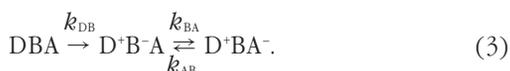
* Эта теория использует два основных предположения: 1) между реагентами и активированным комплексом существует равновесие; 2) химическая реакция (или перенос электрона) рассматривается как одномерное поступательное движение по координате реакции.

Этот же метод можно использовать и для более «медленных» реакций переноса, однако там расчеты становятся более сложными из-за того, что приходится учитывать взаимодействие акцептора электронов с внешней средой — молекулами растворителя или белковым окружением.

Передача по мостикам

Во многих химических и биофизических системах донор и акцептор электрона значительно разделены в пространстве, поэтому непосредственный перенос электрона между ними невозможен. Окислительно-восстановительный процесс в таких случаях происходит через промежуточные соединения, которые выполняют роль молекулярных мостиков. В качестве мостиков могут выступать молекулы растворителя, углеводородные цепи с сопряженными двойными связями и биологические молекулы: аминокислоты, белки и даже ДНК.

Перенос электрона в системе донор—мостик—акцептор (D—B—A) может происходить по двум конкурирующим механизмам — последовательному и суперобменному. При последовательном переносе предполагается, что электрон сначала переходит с донора на мостик, а затем с него — на акцептор:



Каждая стадия характеризуется своей константой скорости, которую можно рассчитать, используя рассмотренные выше модели.

Суперобменный механизм предполагает, что молекула мостика играет роль посредника, который усиливает взаимодействие между донором и акцептором, но не претерпевает истинного окислительно-восстановительного превращения.



Преобладание того или иного механизма зависит главным образом от разницы ΔG_{DB} энергетических уровней донора и мостика (рис.3), а также от температуры.

Если электронная энергия промежуточного соединения D^+B^-A намного превышает энергию исходной системы DBA , т.е. $\Delta G_{DB} > 0$, то перенос электрона через мостик происходит по суперобменному механизму без заселения энергетических состояний промежуточного соединения D^+B^-A . В противном случае, когда $\Delta G_{DB} < 0$, возможен непосредственный горизонтальный переход от донора к мосту, а от него — к акцептору, и реакция протекает по последовательному механизму. Изменяя разность энергий ΔG_{DB} путем химической модификации донора или мостика,

можно менять механизм процесса и управлять заселенностью электронных состояний. Для систем с небольшим ΔG_{DB} возможна смешанная схема электронного переноса, которая включает в себя два параллельных пути: суперобменный и двухступенчатый [10].

Если к механизму (3) применить методы химической кинетики и решить соответствующие кинетические уравнения, можно найти приближенные выражения для заселенностей донора, мостика и акцептора. На рис. 4,а эти заселенности сравниваются с данными квантоводинамического расчета на примере модельной системы, в которой донор, акцептор и мостик представляют собой четырехмерные колебательные системы с одними и теми же частотами, а разность энергий между донором и мостиком составляет $\Delta G_{DB} = -250 \text{ см}^{-1}$ ($= 3.0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) [10]. Как видно из рисунка, заселенность мостика хорошо описывается формально-кинетической схемой, что говорит о его непосредственном участии в последовательном переносе. Для суперобменного механизма (4) заселенность промежуточного состояния практически равна 0 (рис.4,б), поэтому молекулы мостика химически не участвуют в переносе электронов.

Хотя в обоих случаях для качественного описания заселенностей достаточно формальной кинетики, однако колебательную структуру, которая проявляется в этих функциях и отражает когерентный характер процесса, точно описывает только квантовая динамика.

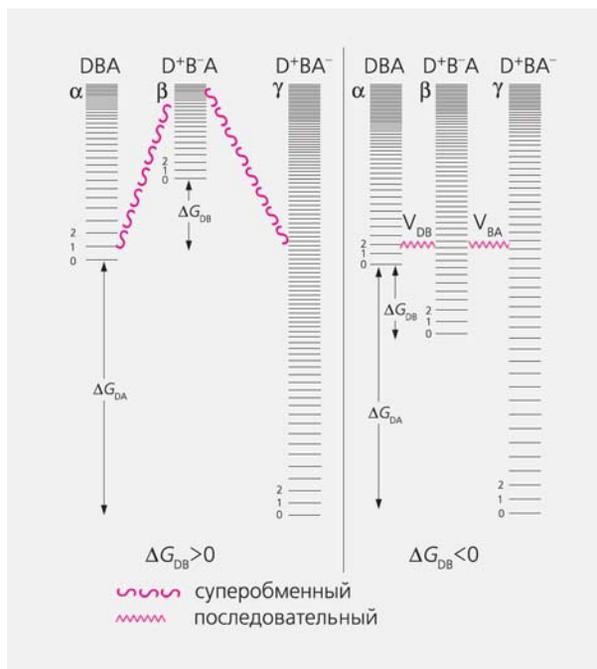


Рис.3. Схема энергетических уровней донора, мостика и акцептора при суперобменном (а) и последовательном (б) механизмах переноса электронов.

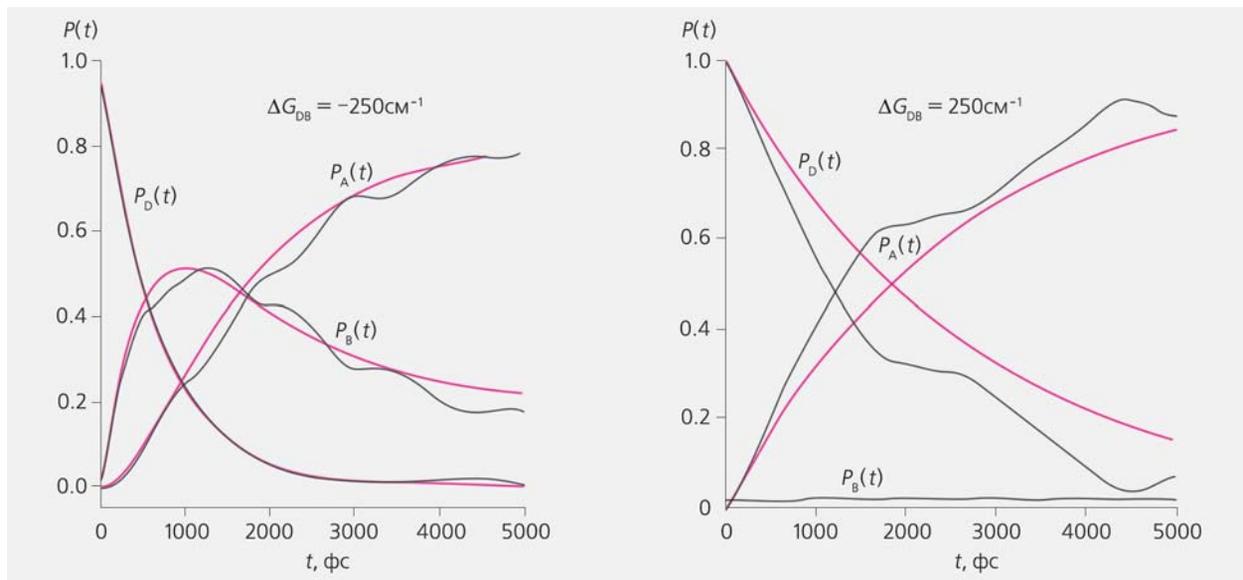


Рис.4. Сравнение результатов кинетического (штриховые линии) и квантоводинамического (сплошные линии) расчетов заселенностей донора D, акцептора A и мостика B для последовательного, $\Delta G_{DB} = -250 \text{ см}^{-1}$, (а) и суперобменного, $\Delta G_{DB} = 250 \text{ см}^{-1}$, (б), механизмов.

Реальный процесс: фотосинтез

В качестве примера применения квантовой динамики к реальным окислительно-восстановительным процессам рассмотрим перенос электронов при фотосинтезе. Фотосинтез, как известно, — процесс преобразования световой энергии в энергию биомассы. В световых стадиях фотосинтеза энергия фотонов расходуется на создание электрохимического потенциала и через серию темновых реакций запасается в виде химической энергии. Световые реакции происходят в двух связанных пигментных системах: антенне и реакционном центре. Пигменты антенны поглощают световое излучение, и энергия возбуждения передается в реакционный центр фотосинтеза, где происходит разделение зарядов и создание мембранного потенциала путем электронного переноса. Строение реакционного центра и механизмы первичного переноса мы рассмотрим на примере наиболее подробно изученной системы — пурпурных бактерий [11] (для других живых организмов различие будет лишь в ряде деталей, см., например, [12]).

Понять устройство реакционного центра пурпурных бактерий помог метод рентгеноструктурного анализа. Основу центра составляет ядро (рис.5), которое состоит из донора электронов (димер бактериохлорофилла, D), двух молекул акцептора (бактериофеофитина, A), двух молекул акцептора (бактериохлорофилла, выполняющих роль мостика (B), и двух молекул хинона, которые впоследствии принимают электрон от акцептора. Центр имеет ось симметрии, которая проходит через середину донора. Таким образом, система переноса

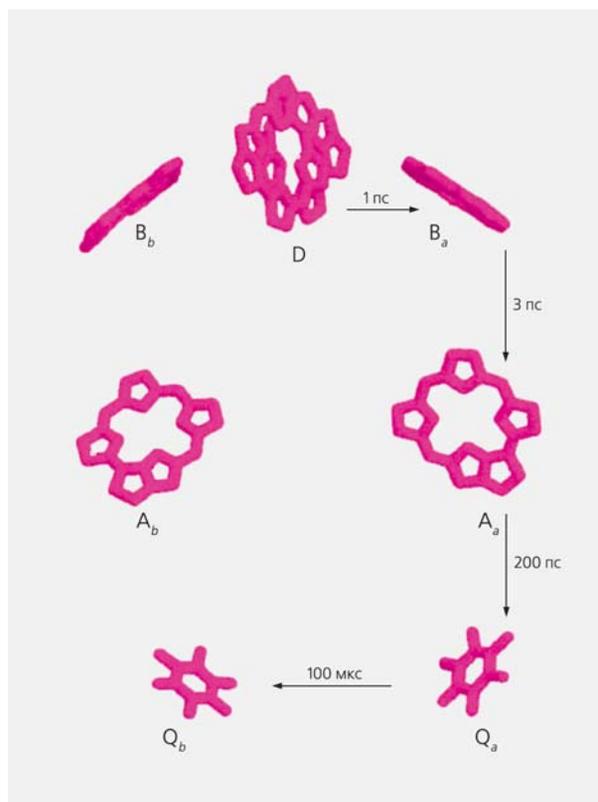


Рис.5. Строение ядра реакционного центра пурпурных бактерий. D — донор (димер бактериохлорофилла), B — мостики (молекулы бактериохлорофилла), A — акцепторы (молекулы бактериофеофитина), Q — молекулы хинона. Буквы a и b обозначают ветви переноса электрона.

электрона состоит из двух эквивалентных ветвей, обозначенных на рис.5 буквами *a* и *b*, однако удивительным образом перенос происходит только по одной из них — активной ветви *a*.

Донор электронов D служит восстановителем. При поглощении фотона сначала происходит первичный перенос: возбужденный донор очень быстро, за время около 4 пс, передает электрон через мостик B на акцептор A. При этом D окисляется до D⁺, а A восстанавливается до A⁻:



Во вторичном, более медленном процессе происходит переход электрона от A к хинону Q_a (200 пс) и затем к хинону Q_b (100 мкс):



При поглощении второго фотона этот цикл повторяется. В результате хинон восстанавливается, а на мембране, окружающей реакционный центр, создается электрохимический потенциал [13].

Интересно, что в данном случае первичный перенос электрона (реакция (5)) реализуется по трем механизмам — последовательному, суперобменному и смешанному. Поскольку доля участия того или иного механизма в переносе зависит от разности энергий донора и мостика, изменяя эту величину, можно управлять механизмом процесса. Для этого проводят химическую или генетическую модификацию нативного реакционного центра. Например, замена всего лишь одной аминокислоты в белковом окружении центра позволяет перейти от последовательного механизма к суперобменному. Замена же трех аминокислот приводит к такому сдвигу энергии, при котором осуществляется смешанный механизм с преобладанием последовательного переноса при высоких температурах и суперобменного при низких [4].

Увеличение энергии акцептора электронов, например путем замены бактериофеофитина на растительный феофитин, позволяет вообще блокировать перенос электрона с мостика на акцептор и приводит к одностадийному переходу между донором и мостиком по схеме DB → D⁺B⁻ [14]. Именно на примере этой реакции, протекающей в модифицированном реакционном центре, мы рассмотрим применение квантовой динамики к описанию переноса электронов при фотосинтезе.

В этой системе электронный перенос между донором и мостиком происходит очень быстро — примерно за 1 пс, поэтому для его экспериментального исследования необходимо применять спектроскопию с высоким временным разрешением, находящимся в фемтосекундном (10–15 с) диапазоне. Обычно за динамикой перехода наблюдают с помощью двухстадийной схемы «накачка-зондирование» [14]. Первый световой импульс длительностью около 30 фс переводит донор D в возбужденное электронное состояние D^{*} (вер-

тикальный электронный переход), из которого электрон перемещается на мостик (горизонтальный электронный переход):



Второй световой импульс с длиной волны 1020 нм поглощается продуктом реакции D⁺B⁻ (рис.6), а интенсивность в спектре поглощения показывает, как развивается процесс накопления продукта во времени.

Динамика переноса электрона определяется как высокочастотными внутримолекулярными колебаниями, так и низкочастотными колебаниями, отвечающими взаимодействию молекул с белковым окружением. Первые обеспечивают собственно перенос, а вторые — колебательную релаксацию и рассеяние исходной колебательной энергии в среду. Во временном спектре поглощения продукта при малых временах чередуются максимумы и минимумы интенсивности (рис.7,а), что свидетельствует о когерентном обратимом характере процесса. На малых временах существенны только высокочастотные колебания, а низкочастотные моды, уничтожающие исходную колебательную когерентность, не успевают проявиться. В отсут-

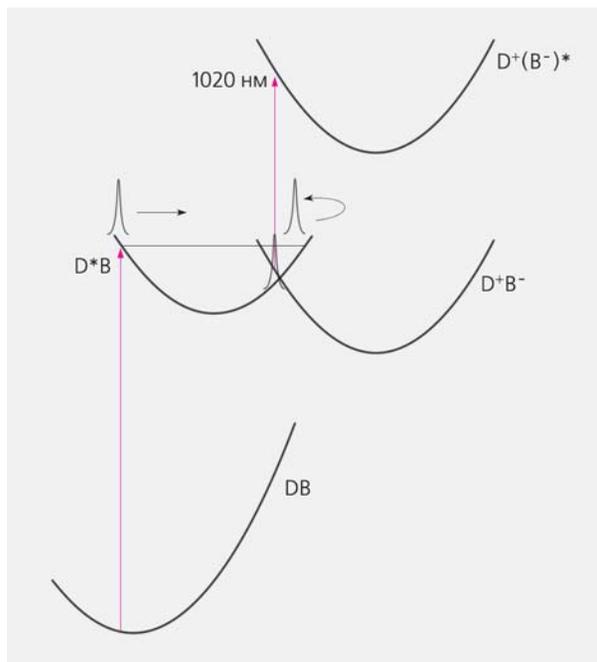


Рис.6. Одномерная модель переноса электрона в модифицированном реакционном центре. Волновой пакет (изображен в виде узкого пика) движется в состоянии D^{*}B в сторону D⁺B⁻. В области пересечения потенциалов D^{*}B и D⁺B⁻ происходит расщепление пакета: часть переходит в D⁺B⁻, а другая часть продолжает движение в D^{*}B и затем после отражения от потенциальной стенки возвращается обратно.

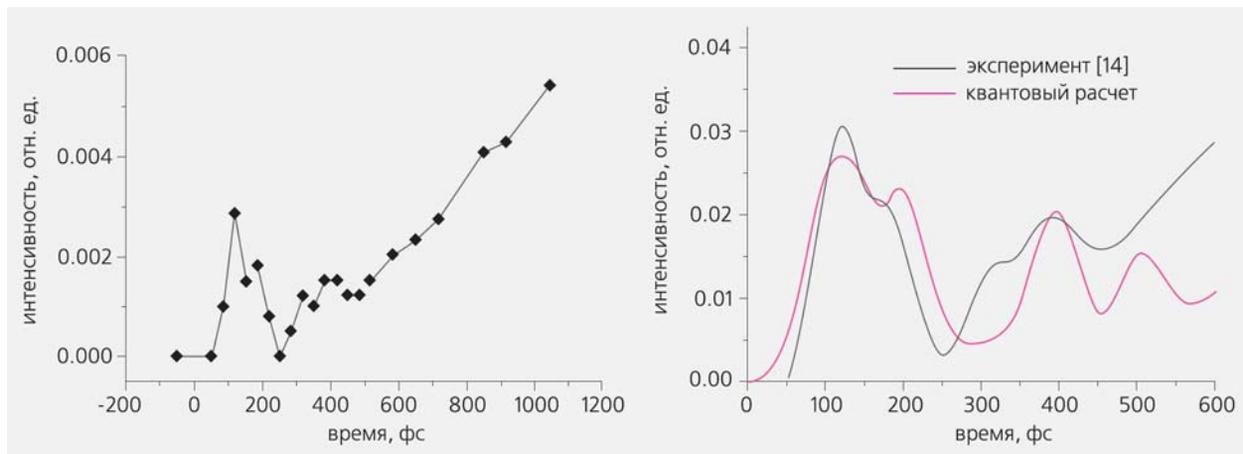


Рис.7. Измеренный временной спектр поглощения V^- в модифицированном реакционном центре (а) [14] и сравнение его (сплошная линия) с расчетным (штриховая линия), полученным методами квантовой динамики [15] (б).

ствие механизма релаксации обратимые горизонтальные переходы между электронными состояниями D^*V и D^+V^- могли бы происходить неограниченно долго. Однако при временах, больших 500 фс, включаются низкочастотные колебания и накопление продукта становится монотонным, а электронный перенос — необратимым (рис.7,а).

При малых временах для описания когерентной динамики перехода можно использовать однумерную модель, в которой электронные состояния D^*V и D^+V^- описываются квадратичными потенциалами [15] (рис.6). В рамках этой модели он совершается так. Под действием лазерного импульса происходит электронное возбуждение донора и образуется нестационарное состояние — колебательный волновой пакет. При движении в состоянии D^*V пакет достигает области пересечения потенциалов, где расщепляется на две части: одна часть с некоторой вероятностью p переходит в состояние D^+V^- (т.е. имеет место перенос электрона от D к V), а другая с вероятностью $(1 - p)$ продолжает движение в исходном состоянии. Каждая из частей затем достигает поворотной точки соответствующего потенциала, после чего волновой пакет начинает двигаться в обратном направлении и может вновь достичь области пересечения, где перенос электрона может происходить уже в обратном направлении, от V^- к D^+ . Процессы расщепления волнового пакета повторяются до тех пор, пока движение пакета остается когерентным, а перенос электрона — обратимым. В результате многократных переходов зависимость заселенности электронных состояний от времени может иметь весьма сложный колеба-

чение потенциалов, где расщепляется на две части: одна часть с некоторой вероятностью p переходит в состояние D^+V^- (т.е. имеет место перенос электрона от D к V), а другая с вероятностью $(1 - p)$ продолжает движение в исходном состоянии. Каждая из частей затем достигает поворотной точки соответствующего потенциала, после чего волновой пакет начинает двигаться в обратном направлении и может вновь достичь области пересечения, где перенос электрона может происходить уже в обратном направлении, от V^- к D^+ . Процессы расщепления волнового пакета повторяются до тех пор, пока движение пакета остается когерентным, а перенос электрона — обратимым. В результате многократных переходов зависимость заселенности электронных состояний от времени может иметь весьма сложный колеба-

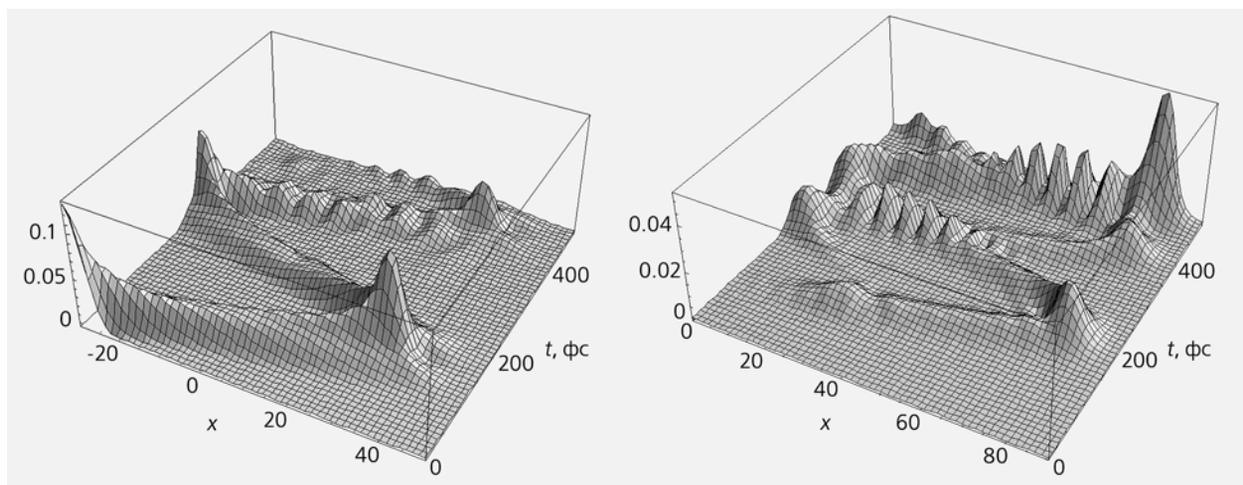


Рис.8. Пространственно-временная форма плотности вероятности колебательного волнового пакета для исходного состояния — DB , в котором электрон находится на доноре (а), и конечного состояния — D^+V^- , в котором электрон перешел на мостик (б).

тельный характер. Неоднократные переходы волнового пакета из одного состояния в другое и обратно хорошо видны на рис.8, где изображена пространственно-временная форма плотности вероятности $|\Psi(x,t)|^2$ в электронных состояниях донора и мостика. Расчет временного спектра поглощения, выполненный квантовым методом волновых пакетов с квадратичными потенциалами, показывает, что простая одномерная модель качественно правильно описывает динамику когерентного переноса электронов на временах до 500 фс, т.е. без учета релаксации [15]. При больших временах размерность и число параметров в модели необходимо увеличивать для учета взаимодействия мостика с белковым окружением.

Суммируя сказанное

Главная часть всех окислительно-восстановительных реакций — перенос электронов от восстановителя к окислителю. Этот процесс может занимать от 10^{-14} до 10^6 с, т.е. весь диапазон времен составляет 20 порядков. В большей части этого временного диапазона (от 10^{-12} с и выше) за время переноса электронов успевают установиться равновесное колебательное распределение ядер в реагирующих молекулах, поэтому для описания скорости окислительно-восстановительной реакции используют методы химической кинетики. В равновесных теориях электронного переноса константа скорости выражается через молекулярные параметры — энергию взаимодействия электронных состояний донора и акцептора и усредненный горизонтальный фактор Франка—Кондона, который определяется температурой и разницей энергий донора и акцептора (формула (1)).

Сверхбыстрый переход, занимающий время, меньшее 1 пс, происходит в неравновесном коле-

бательном режиме, поэтому для него методы химической кинетики неприменимы. На смену ей приходит квантовая динамика, которая рассматривает перенос электрона как результат колебаний ядер, т.е. движения колебательного волнового пакета между состояниями DA и D⁺A⁻. Перенос может происходить при таких положениях ядер, при которых энергии этих двух состояний близки и колебательный волновой пакет способен переходить из одного состояния в другое. Зависимость общей заселенности электронных состояний от времени отражает динамику процесса. Функции заселенности можно моделировать с помощью формальной кинетики, однако в этом случае эффективные константы скорости оказываются зависящими от времени (формула (2)).

Для экспериментального исследования сверхбыстрого переноса используют многоимпульсную фемтосекундную спектроскопию. В типичном эксперименте импульс накачки инициирует реакцию, а зондирующий импульс приводит к формированию временных спектров излучения или поглощения, в которых зависимость интенсивности сигнала от времени несет информацию о развитии процесса. Методы квантовой динамики позволяют моделировать эти спектры, основываясь на моделях электронных состояний донора и акцептора, и получать хорошее согласие теории с экспериментом (рис.7,б).

Построение квантоводинамических моделей сверхбыстрого перехода необходимо, в первую очередь, для того, чтобы понять, какие именно параметры молекул донора и акцептора определяют механизмы и скорость процесса и как нужно изменять эти параметры с целью повлиять на течение окислительно-восстановительной реакции. Ведь именно управление химическими и биохимическими процессами — главная цель химии XXI в. ■

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Проект 03-03-32521.

Литература

1. Marcus R.A. // J. Chem. Phys. 1956. V.24. №5. P.966—978.
2. Рубин А.Б. Биофизика. В 2-х т. Т.1: Теоретическая биофизика. Гл.5. М., 1999.
3. Бучаченко А.Л. // Вестник РАН. 1999. №9. С.833—834.
4. Vixson M., Jortner J. // Adv. Chem. Phys. 1999. V.106. P.35—201.
5. Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. Основы химической кинетики. М., 1983.
6. Tominaga K., Kliner D., Johnson A., Levinger N., Barbara P. // J. Chem. Phys. 1993. V.98. №2. P.1228—1243.
7. Seel M., Engleitner S., Zinth W. // Chem. Phys. Lett. 1997. V.275. №3—4. P.363—369.
8. Еремин В.В., Кузьменко Н.Е. // Природа. 2005. №8. С.3—10.
9. Саркисов О.М., Уманский С.Я. // Усп. химии. 2001. Т.70. №6. С.515—538.
10. Vixson M., Jortner J. // J. Chem. Phys. 1997. V.107. №13. P.5154—5170.
11. Hoff A.J., Deisenhofer J. // Phys. Rep. 1997. V.287. P.1—247.
12. Карапетян Н.В. // Вестник РФФИ. 2003. №3. С.5—22.
13. Sundstrom V. // Progr. Quant. Electronics. 2000. V.24. P.187—238.
14. Yakovlev A.G., Shkuropatov A.Y., Shvalov V.A. // FEBS Lett. 2000. V.466. P.209—212.
15. Еремин В.В., Глебов И.О., Разоренова С.С. и др. // Журнал физ. химии. 2006. №7.