

Министерство науки и образования Украины
Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова
Институт инновационного и последипломного образования

Кафедра компьютерных и информационных технологий
Научно-исследовательский институт физики ОНУ имени И. И. Мечникова
Кафедра клинической психологии

**«ВОЗМОЖНАЯ РОЛЬ “ЗАПУТАННЫХ” СОСТОЯНИЙ
ЭЛЕКТРОННЫХ ОБЛАКОВ МОЛЕКУЛ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ
В ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ МЕХАНИЗМАХ РЕАЛИЗАЦИИ
ПСИХИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕКОТОРЫХ ПСИХОЛОГИЧЕСКИХ КОНЦЕПЦИЙ
ПРИМЕНИТЕЛЬНО К РАССМАТРИВАЕМОЙ ПРОБЛЕМЕ.»**

Лимарь И. В.

Одесса
2008

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ.....	4
2. НЕКОТОРЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ КВАНТОВОЙ ИНФОРМАТИКИ.....	7
2.1. Принцип неопределённости Гейзенберга.....	7
Краткий обзор.....	8
Определение.....	9
Другие характеристики.....	10
Выражение конечного доступного количества информации Фишера.....	10
Обобщенный принцип неопределенности.....	10
Общие наблюдаемые переменные, которые повинуются принципу неопределенности.....	12
Интерпретации.....	13
2.2. Парадокс Эйнштейна — Подольского — Розена.....	15
Парадокс Эйнштейна — Подольского — Розена (ЭПР-парадокс) — попытка указания на неполноту квантовой механики с помощью мысленного эксперимента, заключающегося в измерении параметров микрообъекта косвенным образом, не оказывая на этот объект непосредственного воздействия.....	15
Суть парадокса.....	15
Критика парадокса.....	16
Копенгагенская интерпретация.....	16
История вопроса.....	18
2.3. Квантовая запутанность.....	18
Истоки.....	20
НЕОБХОДИМЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ГЕНЕТИКИ И ЦИТОЛОГИИ.....	21
3.1. Генетическая рекомбинация.....	21
.....	26
.....	26
3.2. Кроссинговер.....	26
.....	32
.....	32
.....	33
.....	33
.....	33
3.3. Нуклеотиды	34
3.4. Синтез ДНК, РНК и белков.	43
3.4.1. Репликация ДНК	44
3.4.2. Транскрипция	46
3.4.3. Трансляция	58
3.5. Митоз.....	64
Фазы митоза.....	65
Варианты митоза.....	66
.....	67
3.6. Мейоз.....	68
Фазы мейоза.....	71
3.7. Конъюгация.....	74
3.8. Иллюстративный материал по общей цитологии.....	76
.....	76
.....	77
.....	78
.....	78

.....	79
<u>4. КЛЮЧЕВЫЕ ПОНЯТИЯ КВАНТОВОЙ ХИМИИ.....</u>	<u>80</u>
4.1. Электронные облака - орбитали.....	80
4.2. Квантово-механическая модель ковалентной связи по методу валентных связей на примере молекулы водорода.....	82
4.3. Обменный механизм образования ковалентной связи по методу ВС. Направленность и насыщенность ковалентной связи.....	84
4.4. Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи.....	87
4.5. Кратность связи. s- и p-Связи.....	89
Изменения параметров связи между атомами С в зависимости от ее кратности.....	90
4.6. Дополнительный иллюстративный материал.....	93
4.7. Возбужденные состояния.....	95
4.8. Адиабатическое приближение.....	102
4.9. Спиновая химия.....	105
4.9.1. Общие сведения.....	105
4.9.2. Химическая поляризация электронных спинов.....	114
4.9.3. Химические реакции и квантовая когерентность. Некоторые перспективы спиновой химии.....	136
<u>5. ПРЕДПОЛОЖИТЕЛЬНАЯ РОЛЬ ЗАПУТАННЫХ СОСТОЯНИЙ В КОРРЕЛЯЦИИ ПСИХИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПО ЮНГУ.....</u>	<u>147</u>
<u>6. АНАЛИЗ КОНЦЕПЦИИ «СИНХРОНИИ» АНАЛИТИЧЕСКОЙ ПСИХОЛОГИИ К. Г. ЮНГА.....</u>	<u>150</u>
<u>7. «УЗКИЕ» МЕСТА ГИПОТЕЗЫ.....</u>	<u>179</u>
<u>8. СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....</u>	<u>181</u>

1. ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Одним из основных направлений глубинной психологии немногим менее века была и остается, как актуальное учение аналитическая психология. Её основатель – швейцарский психолог и психиатр К. Г. Юнг внес неоценимый вклад в психологическую науку. Достаточно отметить, что такие понятия как *интроверсия* и *экстраверсия* введены именно данным ученым. Основные положения аналитической психологии – феномен коллективного бессознательного и лежащие в его основе так называемые архетипы – в обязательном порядке изучаются на психологических отделениях высших учебных заведений. Вместе с тем, со времени их постулирования и по настоящее время практически не подведена соответствующая теоретическая база, позволяющая в полной мере интерпретировать указанные проявления психической жизни.

Аналогичная ситуация складывается не только применительно к учению К. Г. Юнга. Речь идет также о так называемой психофизической проблеме – соотношении физической материи и психической сущности.

Одновременно следует констатировать, что практически во всех областях естественных наук (теоретическая физика, фундаментальные положения химии и биологии) наблюдается, хотя и далёкое от окончательного разрешения, но все же четкое разграничение основных концепций, а также путей исследований. Так сформулированы основные положения квантовой теории поля, бурно развивается такое направление математической физики как теория струн. Бесспорно, имеет место прогресс в таких областях знаний как квантовая химия и молекулярная генетика. Указанные направления касаются фундаментальных аспектов строения материи, а также элементарных составляющих. Более сложные системы – такие, как нервная система высокоорганизованных представителей

животного мира и человека могут быть описаны на их основе. Однако, несмотря на это, решение психофизиологической проблемы – вопроса о соотношении нервной системы и психических процессов практически не прорисовывается. Складывается двоякая ситуация – с одной стороны феноменологическое описание явлений психической природы, с другой невозможность их теоретического обоснования даже с учетом очевидных достижений естественных наук. Естественно накопленный эмпирический материал не может быть отвергнут на том основании, что под него не подведена теоретическая база. Очевидно, что прогрессивным направлением исследований является интенсивный поиск путей разрешения изложенных проблем.

Многочисленные экспериментальные работы в области изучения передачи нервных импульсов, в том числе с использованием микроэлектродной техники (Н. П. Бехтерева) не принесли каких-либо результатов позволяющих **кардинально** расширить наши знания о физиологических процессах, детерминирующих психическую жизнь.

Это не значит, что не предпринимались попытки поиска альтернативных механизмов реализации психофизиологических процессов. В последнее десятилетие, в связи с бурным развитием такого нового раздела физики как квантовая информатика, многие исследователи предпринимают шаги по возможному объяснению психологических процессов с учетом основных положений указанной области знаний. Это такие известные физики-теоретики, как Пенроуз, Цее, Хамерофф, Менский и др.

В этой связи, правда, следует отметить один немаловажный аспект. Чрезвычайная сложность поставленной задачи и сомнительные перспективы ее решения в ближайшее время, создают почву для различного рода спекуляций со стороны далеких от серьезных научных исследований авторов и построения всевозможных лженаучных теорий. Поэтому, любой честный ученый перед публикацией своих взглядов обязан тщательно

проверять накопленные факты и согласовывать их с уже доказанными положениями современной науки.

Возвращаясь к положениям аналитической психологии, следует остановиться на описании в различных работах К. Г. Юнга феномена так называемой «синхронии» - корреляции психических процессов различных субъектов, не поддающихся объяснению с учетом известных способов передачи информации.

Также проблематичным является теоретическое обоснование феномена коллективного бессознательного. Несмотря на то, что здесь возможны различные интерпретации учения К. Г. Юнга, одним из вопросов остается проблема накопления опыта на ранних этапах существования и эволюции человека в глубинных, неосознаваемых пластах психики. Здесь напрашивается пресловутое словосочетание «генетическая память», однако дело обстоит не так просто. Как таковой «генетической памяти» говоря строго научным языком, не существует. Посредством генетического материала может передаваться информация о составляющих биологический объект белков, представляющих последовательность аминокислот. Но при этом никак не может передаваться информация о запечатленной высокоорганизованной материей реальности. Далее, генетический материал может модифицироваться путем мутаций. Но при этом опять-таки не происходит фиксация воспринятого тем или иным поколением опыта. И уж никак не может произойти модификация нуклеиновых кислот (являющихся материальными носителями наследственной информации) под воздействием воспринятых нервной системой раздражителей. Дело в том, что в силу так называемой **«центральной догмы молекулярной биологии»** возможна передача информации от дезоксирибонуклеиновой или рибонуклеиновой кислот к белкам (через особые структуры - рибосомы), но никак не наоборот. На сегодняшний день науке известен только такой путь передачи генетической информации, посредством реакций так называемого матричного синтеза (внерибосомный синтез и феномен прионов не являются

существенными). Однако изложенный ниже особый подход, основанный на ключевых положениях квантовой информатики, позволяет взглянуть на решение данного вопроса с несколько иной стороны.

2. НЕКОТОРЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ КВАНТОВОЙ ИНФОРМАТИКИ

2.1. Принцип неопределённости Гейзенберга

Принцип неопределённости Гейзенберга (или **Гайзенберга**) — в квантовой механике так называют принцип, дающий нижний (ненулевой) предел для произведения дисперсий величин, характеризующих состояние системы.

Обычно принцип неопределенности иллюстрируется следующим образом. Рассмотрим ансамбль невзаимодействующих эквивалентных частиц, приготовленных в определенном состоянии, с каждой из которых производятся два последовательных измерения. Первое определяет импульс частицы, а второе, сразу после этого, её координату. Измерение импульса даст некоторое распределение с характерной дисперсией. Второе же измерение даст распределение значений, дисперсия которого d_q^2 будет связана

с дисперсией импульса d_p^2 так, что $d_q^2 d_p^2 \geq \frac{\hbar^2}{4}$.

Стоит отметить, что дисперсии, участвующие в этом неравенстве, отражают характеристики состояния, а не процесса измерения. Вопреки распространенной ошибке, принцип неопределенности ничего не говорит о предельной точности измерений.

В общем смысле, соотношение неопределённости возникает между любыми переменными состояния, определяемыми некоммутирующими операторами. Это — один из краеугольных камней квантовой механики, который был открыт Вернером Гейзенбергом в 1927 г.

Краткий обзор

Принцип неопределённости в квантовой механике иногда объясняется таким образом, что измерение координаты обязательно влияет на импульс частицы. По-видимому, сам Гейзенберг предложил это объяснение, по крайней мере первоначально. То, что влияние измерения на импульс несущественно, может быть показано следующим образом: рассмотрим ансамбль (невзаимодействующих) частиц приготовленных в одном и том же состоянии; для каждой частицы в ансамбле мы измеряем либо импульс, либо координату, но не обе величины. В результате измерения мы получим, что значения распределены с некоторой вероятностью, и для дисперсий d_p и d_q верно отношение неопределённости.

Отношения неопределённости Гейзенберга — это теоретический предел точности любых измерений. Они справедливы для так называемых [идеальных измерений](#), иногда называемых измерениями фон Неймана. Они тем более справедливы для неидеальных измерений или измерений Ландау.

Соответственно, любая частица (в общем смысле, например несущая дискретный электрический заряд) не может быть описана одновременно как «классическая точечная частица» и как волна. (Сам факт того, что какое-либо из этих описаний может быть справедливо, по крайней мере в отдельных случаях, называют корпускулярно-волновым дуализмом). Принцип неопределённости, в виде, первоначально предложенном Гейзенбергом, верен в случае, когда *ни одно* из этих двух описаний не является полностью и исключительно подходящим, например [частица в коробке](#) с определённым значением энергии; то есть для систем, которые не характеризуются *ни*

каким-либо определённым «положением» (какое-либо определённое значение расстояния от потенциальной стенки), *ни* каким-либо определённым значением импульса (включая его направление).

Существует точная, количественная аналогия между отношениями неопределённости Гейзенберга и свойствами волн или сигналов. Рассмотрим переменный во времени сигнал, например звуковую волну. Бессмысленно говорить о частотном спектре сигнала в какой-либо момент времени. Для точного определения частоты необходимо наблюдать за сигналом в течение некоторого времени, таким образом теряя точность определения времени. Другими словами, звук не может иметь и точного значения времени, как например короткий импульс, и точного значения частоты, как, например, в непрерывном чистом тоне. Временное положение и частота волны во времени походят на координату и импульс частицы в пространстве.

Определение

Если приготовлены несколько идентичных копий системы в данном состоянии, то измеренные значения координаты и импульса будут подчиняться определённому распределению вероятности — это фундаментальный постулат квантовой механики. Измеряя величину стандартного отклонения Δx координаты и стандартного отклонения Δp импульса, мы найдем что:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2},$$

где « \hbar » является постоянной Планка (h) поделенной на 2π . (В некоторых рассмотрениях «неопределенность» переменной определяется как наименьшая ширина диапазона, который содержит 50 % значений, что, в случае нормального распределения переменных, приводит для произведения неопределенностей к большей нижней границе $h/2\pi$.) Отметьте, что это

неравенство даёт несколько возможностей — состояние может быть таким, что x может быть измерен с высокой точностью, но тогда p будет известен только приблизительно, или наоборот p может быть определен точно, в то время как x — нет. Во всех же других состояниях, и x и p могут быть измерены с «разумной» (но не произвольно высокой) точностью.

В повседневной жизни мы обычно не наблюдаем неопределенность потому, что значение h чрезвычайно мало.

Другие характеристики

Было развито множество дополнительных характеристик, включая описанные ниже:

Выражение конечного доступного количества информации Фишера

Принцип неопределенности альтернативно выводится как выражение неравенства Крамера — Рао в классической теории измерений. В случае когда измеряется положение частицы. Средне-квадратичный импульс частицы входит в неравенство как информация Фишера.

Обобщенный принцип неопределенности

Принцип неопределенности не относится только к координате и импульсу. В своей общей форме, он применим к каждой паре *сопряженных переменных*. В общем случае, и в отличие от случая координаты и импульса, обсужденного выше, нижняя граница произведения неопределенностей двух сопряженных переменных зависит от состояния системы. Принцип неопределенности становится тогда теоремой в теории операторов, которую мы здесь приведем

Теорема. Для любых самосопряженных операторов: $A:H \rightarrow H$ и $B:H \rightarrow H$, и любого элемента x из H такого, что ABx и BAx оба определены (т.е., в частности, Ax и Bx также определены), имеем:

$$\langle BAx|x\rangle\langle x|BAx\rangle = \langle ABx|x\rangle\langle x|ABx\rangle = |\langle Bx|Ax\rangle|^2 \leq \|Ax\|^2\|Bx\|^2$$

Это - прямое следствие неравенства Коши-Буняковского.

Следовательно, верна следующая общая форма **принципа неопределенности**, впервые выведенная в 1930 г. Говард Перси Робертсоном и (независимо) Эрвином Шредингером:

$$\frac{1}{4}|\langle (AB - BA)x|x\rangle|^2 \leq \|Ax\|^2\|Bx\|^2.$$

Это неравенство называют отношением Робертсона-Шредингера.

Оператор $AB-BA$ называют коммутатором A и B и обозначают как $[A,B]$. Он определен для тех x , для которых определены оба ABx и BAx .

Из отношения Робертсона-Шредингера немедленно следует **отношение неопределенности Гейзенберга**:

Предположим, A и B — две переменные состояния, которые связаны с самосопряженными (и что важно — симметричными) операторами. Если $AB\psi$ и $BA\psi$ определены, тогда:

$$\Delta_{\psi}A \Delta_{\psi}B \geq \frac{1}{2} |\langle [A, B] \rangle_{\psi}|,$$

где:

$$\langle X \rangle_{\psi} = \langle \psi | X \psi \rangle$$

среднее значение оператора переменной X в состоянии ψ системы, и:

$$\Delta_{\psi} X = \sqrt{\langle X^2 \rangle_{\psi} - \langle X \rangle_{\psi}^2}$$

оператор стандартного отклонения переменной X в состоянии ψ системы

Приведенные выше определения среднего и стандартного отклонения формально определены исключительно в терминах теории операторов. Утверждение становится однако более значащим, как только мы заметим, что они являются фактически средним и стандартным отклонением измеренного распределения значений.

То же самое может быть сделано не только для пары *сопряженных* операторов (например координаты и импульса, или продолжительности и энергии), но вообще для *любой* пары Эрмитовых операторов. Существует отношение неопределенности между напряженностью поля и числом частиц, которое приводит к явлению виртуальных частиц.

Возможно также существование двух некоммутирующих самосопряженных операторов A и B , которые имеют один и тот же собственный вектор ψ . В этом случае ψ представляет собой чистое состояние, которое является одновременно измеримым для A и B .

Общие наблюдаемые переменные, которые повинуются принципу неопределенности

Преыдущие математические результаты показывают, как найти отношения неопределенности между физическими переменными, а именно, определить значения пар переменных A и B коммутатор которых имеет определенные аналитические свойства.

- самое известное отношение неопределенности — между координатой и импульсом частицы в пространстве:

$$\Delta x_i \Delta p_i \geq \frac{\hbar}{2}$$

- отношение неопределенности между двумя ортогональными компонентами оператора полного углового момента частицы:

$$\Delta J_i \Delta J_j \geq \frac{\hbar}{2} |\langle J_k \rangle|$$

, где i, j, k отличны и J_i обозначает угловой момент вдоль оси x_i .

- следующее отношение неопределенности между энергией и временем часто представляется в учебниках физики, хотя его интерпретация требует осторожности, т.к. не существует оператора, представляющего время:

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

Интерпретации

главная статья: Интерпретация квантовой механики

Альберту Эйнштейну принцип неопределенности не очень понравился, и он бросил вызов Нильсу Бору и Вернеру Гейзенбергу известным мысленным экспериментом ([дебаты Бор-Эйнштейн](#)): заполним коробку радиоактивным материалом, который испускает радиацию случайным образом. Коробка имеет открытый затвор, который немедленно после заполнения закрывается при помощи часов в определенный момент времени, позволяя уйти небольшому количеству радиации. Таким образом время уже точно известно. Мы все еще хотим точно измерить сопряженную переменную энергии. Эйнштейн предложил сделать это, взвешивая коробку до и после. Эквивалентность между массой и энергией по специальной теории относительности позволит точно определить, сколько энергии осталось в коробке. Бор возразил следующим образом: если энергия уйдет,

тогда полегчавшая коробка сдвинется немного на весах. Это изменит положение часов. Таким образом часы отклоняются от нашей неподвижной системы отсчета, и по специальной теории относительности, их измерение времени будет отличаться от нашего, приводя к некоторому неизбежному значению ошибки. Детальный анализ показывает, что неточность правильно дается соотношением Гейзенберга.

В пределах широко, но не универсально принятой Копенгагенской интерпретации квантовой механики, принцип неопределенности принят на элементарном уровне. Физическая вселенная существует не в детерминистичной форме, а скорее как набор вероятностей, или возможностей. Например, картина (распределение вероятности) произведенная миллионами фотонов, дифрагирующими через щель может быть вычислена при помощи квантовой механики, но точный путь каждого фотона не может быть предсказан никаким известным методом. Копенгагенская интерпретация считает, что это не может быть предсказано вообще *никаким* методом.

Именно эту интерпретацию Эйнштейн подвергал сомнению, когда писал Максу Борну: «я уверен, что Бог не бросает кости» (*Die Theorie liefert viel. Aber ich bin überzeugt, das der Alte nicht würfelt*). Нильс Бор, который был одним из авторов Копенгагенской интерпретации, ответил: «Эйнштейн, не говорите Богу, что делать».

Эйнштейн был убежден, что эта интерпретация была ошибочной. Его рассуждение основывалось на том, что все уже известные распределения вероятности являлись результатом детерминированных событий. Распределение подбрасываемой монеты или катящейся кости может быть описано распределением вероятности (50 % орел, 50 % решка). Но это не означает, что их физические движения непредсказуемы. Обычная механика может вычислить точно, как каждая монета приземлится, если силы,

действующие на неё будут известны, а орлы/решки будут все ещё распределяться вероятностно (при случайных начальных силах).

Эйнштейн предполагал, что существуют скрытые переменные в квантовой механике, которые лежат в основе наблюдаемых вероятностей.

Ни Эйнштейн, ни кто-либо ещё с тех пор не смог построить удовлетворительную теорию скрытых переменных, и неравенство Белла иллюстрирует некоторые очень тернистые пути в попытке сделать это. Хотя поведение индивидуальной частицы случайно, оно также скоррелировано с поведением других частиц. Поэтому, если принцип неопределенности - результат некоторого детерминированного процесса, то получается, что частицы на больших расстояниях должны немедленно передавать информацию друг другу, чтобы гарантировать корреляции в своем поведении.

2.2. Парадокс Эйнштейна — Подольского — Розена

Парадокс Эйнштейна — Подольского — Розена (ЭПР-парадокс) — попытка указания на неполноту квантовой механики с помощью мысленного эксперимента, заключающегося в измерении параметров микрообъекта косвенным образом, не оказывая на этот объект непосредственного воздействия.

Суть парадокса

Согласно соотношению неопределённостей, мы не можем измерить одновременно координату частицы и её импульс. Причина этого состоит в том, что производя измерение одной величины, мы вносим принципиально неустранимые возмущения в её движение и искажаем значение другой

величины. Исходя из этого, можно предложить способ, которым соотношение неопределённостей можно обойти.

Допустим, две одинаковые частицы A и B образовались в результате распада третьей частицы C . В этом случае, по закону сохранения импульса, их суммарный импульс $P_A + P_B$ должен быть равен исходному импульсу третьей частицы P_C , то есть, импульсы двух частиц должны быть связаны. Это даёт нам возможность измерить импульс одной частицы и по закону сохранения импульса $P_A = P_C - P_B$ рассчитать импульс второй, не внося в её движение никаких возмущений. Поэтому, измерив координату второй частицы, мы сумеем получить для этой частицы значения двух неизмеримых одновременно величин, что по законам квантовой механики невозможно. Таким образом, получается, что соотношение неопределённостей не является абсолютным, а законы квантовой механики являются неполными и должны быть в будущем уточнены.

Другой вариант парадокса связан с трактовкой «внезапного изменения» состояния частицы B как результата её взаимодействия с изменённой измерением частицей A , для чего при определённых условиях может потребоваться противоречащая основным принципам теории относительности передача сигнала со сверхсветовой скоростью.

Критика парадокса

Копенгагенская интерпретация

Оказывается, существует возможность, при которой законы квантовой механики останутся абсолютными. Для этого нужно предположить, что две провзаимодействовавшие частицы остаются каким-то образом связанными между собой. Тогда возмущение, вносимое измерением в состояние первой частицы, мгновенно возмущает и состояние второй, после чего искажается значение второй физической величины как у первой, так и у второй частицы.

Связанные таким образом частицы называются в квантовой механике *запутанными* и описываются единой волновой функцией, на каком бы расстоянии они ни находились. Передаваемое возмущение называется редукцией волновой функции (редукцией фон Неймана).

Казалось бы, такое предположение противоречит теории относительности, запрещающей распространение сигналов быстрее скорости света. В данном же случае возмущение должно распространяться мгновенно, ибо частицы могут находиться на любом расстоянии друг от друга к моменту проведения измерения.

И всё-таки противоречия нет. Мгновенная передача **возмущения волновой функции** не есть передача сигнала, ибо здесь нет **физических** объектов, движущихся быстрее света (волновая функция физического смысла не имеет). В частности, по законам квантовой механики, возмущение, вносимое при измерении, **случайно**, а значит нет способа сверхсветовой передачи информации.

В самом деле, представим себе, что на двух планетах в разных концах Галактики есть две монетки, выпадающие всегда одинаково. Если запротоколировать результаты всех подбрасываний, а потом сравнить их, то они совпадут. Сами же выпадания случайны, на них никак нельзя повлиять. Нельзя, например, договориться, что орёл — это единица, а решка — это ноль, и передавать таким образом двоичный код. Ведь последовательность нулей и единиц будет случайной и на том и на другом «конце провода» и не будет нести никакого смысла.

Получается, что парадоксу есть объяснение, логически совместимое и с теорией относительности, и с квантовой механикой.

Можно подумать, что это объяснение слишком неправдоподобно. Это настолько странно, что Альберт Эйнштейн никогда не поверил в «бога,

играющего в кости». Но тщательные экспериментальные проверки неравенств Белла показали, что в нашем мире есть-таки нелокальные случайности.

Важно подчеркнуть одно уже упомянутое следствие этой логики: измерения над запутанными состояниями только тогда не будут нарушать теорию относительности и причинность, если они истинно случайны. Не должно быть никакой связи между обстоятельствами измерения и возмущением, ни малейшей закономерности, потому что в противном случае появилась бы возможность мгновенной передачи информации. Таким образом, квантовая механика и существование запутанных состояний доказывают существование индетерминизма в природе.

История вопроса

Впервые ЭПР-парадокс был сформулирован Альбертом Эйнштейном в 1928 году на 5-ом Сольвеевском конгрессе, в дискуссии с Нильсом Бором. Эйнштейн не признавал вероятностного характера квантовой механики и считал вероятностное описание микромира неполным. Название «Парадокс Эйнштейна — Подольского — Розена» парадокс получил после выхода совместной статьи Альберта Эйнштейна, Бориса Подольского и Натана Розена «Можно ли считать квантово-механическое описание физической реальности полным?»

2.3. Квантовая запутанность

Квантовая запутанность (сцепленность) (англ. *Entanglement*) — квантовомеханическое явление, при котором квантовое состояние двух или большего числа объектов должно описываться во взаимосвязи друг с другом, даже если отдельные объекты разнесены в пространстве. Вследствие этого возникают корреляции между наблюдаемыми физическими свойствами объектов. Например, можно приготовить две частицы, находящиеся в едином

квантовом состоянии так, что когда одна частица наблюдается в состоянии со спином, направленным вверх, то спин другой оказывается направленным вниз, и наоборот, и это несмотря на то, что согласно квантовой механике, предсказать, какие фактически каждый раз получатся направления, невозможно. Иными словами, создаётся впечатление, что измерения, проводимые над одной системой, оказывают мгновенное воздействие на запутанную с ней. Однако то, что понимается под информацией в классическом смысле, всё-таки не может быть передано через запутанность быстрее, чем со скоростью света.

Раньше исходный термин «entanglement» переводился противоположно по смыслу — как *запутанность*, но смысл слова заключается в сохранении связи даже после сложной биографии квантовой частицы. Так что при наличии связи между двумя частицами в клубке физической системы, «подергав» одну частицу, можно было определить другую.

Квантовая запутанность является основой таких будущих технологий, как квантовый компьютер и квантовая криптография. В теоретическом и философском плане данное явление представляет собой одно из наиболее революционных свойств квантовой теории, так как можно видеть, что корреляции, предсказываемые квантовой механикой, совершенно несовместимы с представлениями о, казалось бы, очевидной [ЛОКАЛЬНОСТИ](#) реального мира, при которой информация о состоянии системы может передаваться только посредством её ближайшего окружения. Различные взгляды на то, что в действительности происходит во время процесса квантовомеханического запутывания, ведут к различным интерпретациям квантовой механики.

Однако большинство физиков считает бесперспективными попытки объяснения квантовых корреляций в запутанных состояниях влиянием одной частицы на другую.

Истоки

Связность — это одно из тех свойств квантовой теории, за которое её не любил А. Эйнштейн и некоторые другие учёные. В 1935 г. Эйнштейн, Подольский и Розен сформулировали знаменитый ЭПР парадокс, который показал, что из-за связности квантовая механика становится нелокальной теорией. Известно, как Эйнштейн высмеивал связность, называя его «кошмарным дальнодействием». Естественно нелокальная связность опровергала постулат ТО о предельной скорости света (передаче сигнала).

С другой стороны, квантовая механика отлично зарекомендовала себя в предсказании экспериментальных результатов, и фактически наблюдались даже сильные корреляции, происходящие благодаря феномену запутывания. Есть способ, который позволяет, казалось бы, успешно объяснить квантовое запутывание — подход «теории скрытых параметров» при котором за корреляции отвечают определённые, но неизвестные микроскопические параметры. Однако, в 1964 г. Дж. С. Белл показал, что «хорошую» локальную теорию таким образом построить всё равно не удастся, то есть, запутывание, предсказываемое квантовой механикой, можно экспериментально отличить от результатов, предсказываемых широким классом теорий с локальными скрытыми параметрами. Результаты последующих экспериментов дали ошеломляющее подтверждение квантовой механики. Некоторые [проверки](#) показывают, что в этих экспериментах есть ряд узких мест, но общепризнано, что они несущественны.

Связность приводит к интересным взаимоотношениям с принципом относительности, который утверждает, что информация не может переноситься с места на место быстрее, чем со скоростью света. Хотя две системы могут быть разделены большим расстоянием и быть при этом запутанными, передать через их связь полезную информацию невозможно,

поэтому причинность не нарушается из-за запутанности. Это происходит по двум причинам:

1. результаты измерений в квантовой механике носят принципиально вероятностный характер
2. [теорема о клонировании](#) квантового состояния запрещает статистическую проверку запутанных состояний.

НЕОБХОДИМЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ГЕНЕТИКИ И ЦИТОЛОГИИ

3.1. Генетическая рекомбинация

РЕКОМБИНАЦИЯ ГЕНЕТИЧЕСКАЯ, реорганизация генетического материала, обусловленная обменом отдельными сегментами (участками) двойных спиралей ДНК.

Рекомбинация генетическая-главный фактор непостоянства *генома*, основа большинства его изменений, обуславливающая естественный отбор, микро- и макроэволюции.

Различают два основных типа **генетической рекомбинации**: 1) «законную» (общую, или гомологичную), при которой происходит обмен гомологичными (одинаковыми) участками молекул ДНК; 2) «незаконную» (негомологичную), в основе которой лежит обмен негомологичными участками ДНК.

Если обмен между разными молекулами ДНК осуществляется только в участках со строго определенными нуклеотидными последовательностями, **генетическая рекомбинация** называется сайт-специфичной, если в любых местах молекулы ДНК-сайт-неспецифичной.

Законная **генетическая рекомбинация** обычно сайт-неспецифична, хотя довольно часто у бактерий и высших организмов она может проявлять черты сайт-специфичности, т. е. избирательности к определенным нуклеотидным последовательностям ДНК (так называемые горячие точки рекомбинации). Такие последовательности резко повышают частоту **генетической рекомбинации** в тех участках генома, в которых они локализованы. Незаконная **генетическая рекомбинация** может быть как сайт-неспецифичной, так и весьма специфичной относительно участка обмена.

Законная **генетическая рекомбинация** наблюдается, например, между двумя копиями какой либо хромосомы. У эукариот (все организмы, за исключением бактерий и синезеленых водорослей) наиболее типичен обмен участками гомологичных хромосом в мейозе (деление клеток, в результате которого происходит уменьшение числа хромосом в дочерних клетках-основная стадия образования половых клеток). Этот обмен может происходить между плотно конъюгированными хромосомами на ранних стадиях развития яйца или сперматозоида. Реже законная **генетическая рекомбинация** осуществляется при обычном делении клеток (с сохранением числа хромосом)-митозе.

У прокариот (бактерии и синезеленые водоросли), у которых отсутствует мейоз, а геном представлен только одной молекулой ДНК, законная **генетическая рекомбинация** сопряжена с такими естественными формами обмена и переноса генетического материала, как конъюгация (хромосомы из донорской клетки передаются в реципиентную через протоплазменный мостик-пиль), трансформация (ДНК проникает из среды через клеточную оболочку), трансдукция (передача ДНК осуществляется бактериофагом, или вирусом бактерий). У вирусов **генетическая рекомбинация** происходит при заражении ими клеток. После лизиса клетки обнаруживаются вирусы с рекомбинантными ДНК. У прокариот

генетическая рекомбинация осуществляют специфические клеточные белки (многие из них ферменты).

В основе молекулярного механизма законной **генетической рекомбинации** лежит принцип «разрыв-воссоединение» двух гомологичных молекул ДНК. Этот процесс (его наз. кроссинговер) включает несколько промежуточных этапов: 1) узнавание участков; 2) разрыв и реципрокное (крест-накрест) воссоединение молекул: замена одних цепей гомологичными; 3) устранение ошибок, возникающих в результате неправильного спаривания участков. Точка обмена может возникать на любом участке гомологичных нуклеотидных последовательностей хромосом, вовлекаемых в обмен. При этом в точке обмена обычно не происходит изменения нуклеотидных последовательностей. Точность разрыва и воссоединения чрезвычайно велика: ни один нуклеотид не утрачивается, не добавляется и не превращается в какой-то другой.

Основой всех предложенных схем генетической рекомбинации послужила так называемая модель Холлидея, согласно которой **генетическая рекомбинация** начинается с разрыва только одной из двух цепей спирали ДНК. Вслед за разрывом один конец цепи вытесняется другим концом, который наращивается ДНК-полимеразой. Вытесненный конец разорванной цепи спаривается со второй молекулой ДНК (образуется так называемый гетеродуплекс), в свою очередь вытесняя там участок одной из ее цепей. В конце концов одиночные гомологичные цепи обмениваются реципрокно. После этого первоначального этапа спаривания две гомологичные спирали ДНК удерживаются вместе благодаря перекрестному обмену цепями по одной от каждой спирали. Точка перекрестка далее может мигрировать, в результате чего дополнительно образуются или растут гетеродуплексные участки на обеих молекулах ДНК.

Структура с перекрещенными цепями может существовать в различных стереоизомерных формах, возникающих в результате вращения составляющих ее элементов относительно друг друга. Изомеризация, которая как и другие стадии **генетической рекомбинации** контролируется генетически, изменяет положение двух пар цепей: две ранее перекрещивавшиеся цепи становятся неперекрещивающимися и наоборот.

Для того чтобы вновь восстановились две отдельные спирали ДНК и тем самым прекратился процесс спаривания, в каждой из двух перекрещенных цепей должен произойти разрыв. Если он происходит до того, как прошла изомеризация, то две исходные спирали ДНК отделяются друг от друга так, что у каждой из них генетически перестроенной оказывается только одна цепь. Если же разрыв двух перекрещенных цепей происходит после изомеризации, то обе молекулы ДНК претерпевают полную реорганизацию: часть каждой исходной спирали оказывается присоединенной (ступенчатым соединением) к части другой спирали.

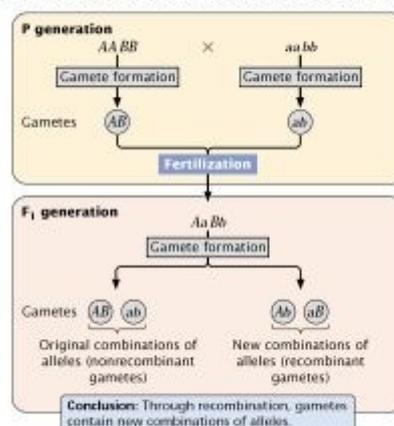
Законная генетическая рекомбинация приводит к возникновению новых комбинаций специфических аллелей (различной формы одного и того же гена, обуславливающие различные варианты развития одного и того же признака-группы

Незаконная **генетическая рекомбинация** имеет выраженный локальный характер. В этом случае весь процесс с его начальным этапом узнавания, который сводит вместе две спирали ДНК, направляется особым рекомбинационным ферментом; спаривания оснований здесь не требуется (даже в тех случаях, когда это все-таки происходит, в процессе участвует не более нескольких пар оснований). Интеграция транспозонов, плазмид и умеренных фагов в бактериальный геном может служить примером **генетической рекомбинации** этого типа. Подобный механизм существует также и в эукариотических клетках (*Мигрирующие генетические элементы*).

При незаконной **генетической рекомбинации** в обмен вступают короткие специфические нуклеотидные последовательности одной или обеих спиралей ДНК, участвующих в этом процессе. Таким образом такая **генетическая рекомбинация** изменяет распределение нуклеотидных последовательностей в геноме соединяются участки ДНК, которые до этого не располагались в непрерывной последовательности рядом друг с другом. Подобный обмен гетерологическими участками ДНК приводит к возникновению вставок, делеций, дупликаций и транслокаций генетического материала (*Мутации*).

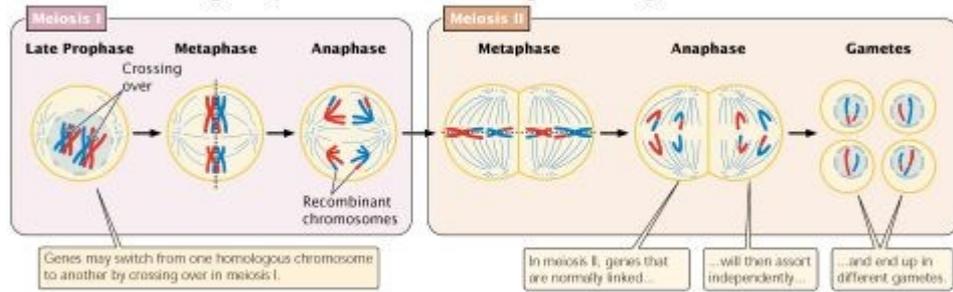
У эукариот перемещения разных генетических элементов, сопряженные с незаконной **генетической рекомбинацией**, осуществляются преимущественно не в мейозе, когда контактируют парные хромосомы, а во время обычных клеточных циклов (митозе). Незаконная **генетическая рекомбинация** играет важную роль в эволюционной изменчивости, так как благодаря ей осуществляются самые разнообразные, нередко кардинальные, перестройки генома и, следовательно, создаются предпосылки для качественных изменений в эволюции данного организма.

Рекомбинация – это появление новых, отличных от родительских комбинаций аллелей, находящихся на одной хромосоме



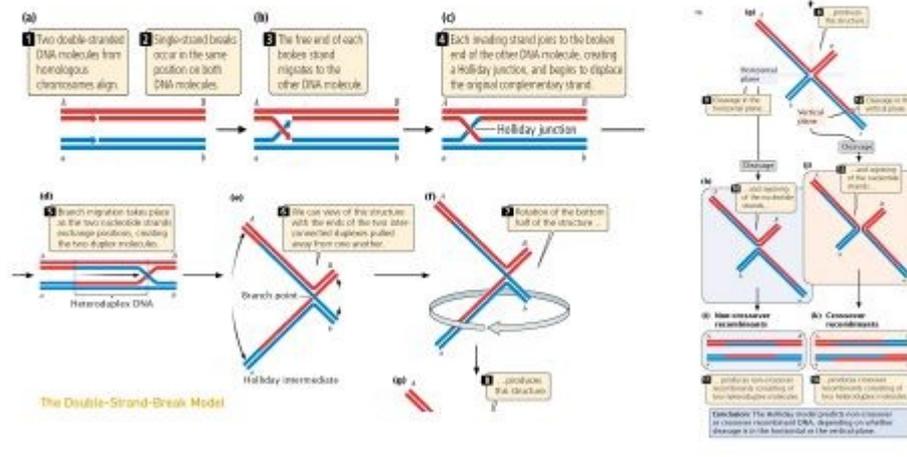
7.2 Recombination is the sorting of alleles into new combinations.

Перекрест хромосом происходит в профазе 1 мейозе.



7.4 Crossing over takes place in meiosis and is responsible for recombination.

Гомологичная рекомбинация, механизм: однонитевой разрыв в каждой из двунитевых молекул ДНК, вытеснение и замещение нити, миграция разрыва и разрешение единичной структуры Холлидея



3.2. Кроссинговер

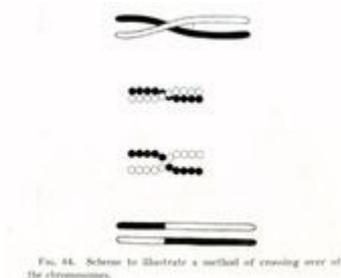


Fig. 44. Scheme to illustrate a method of crossing over of the chromosomes.

Иллюстрация кроссинговера, Томас Хант Морган (1916)

Кроссинго́вер (другое название в биологии **перекрёст**) — явление обмена участками гомологичных хромосом во время конъюгации при мейозе. Помимо мейотического описан также митотический кроссинговер.

Обмен участками гомологичных хромосом, или кроссинговер.

Кроссинговер происходит в профазе I мейоза во время конъюгации гомологичных хромосом (рис. 3.1). В это время части двух хромосом могут перекрещиваться и обмениваться своими участками. В результате возникают качественно новые хромосомы, содержащие участки (гены) как материнских, так и отцовских хромосом. *Особь*, которая получается из таких гамет с новым сочетанием аллелей, получила название кроссинговерных или рекомбинантных.

Частота (процент) перекреста между двумя генами, расположенными в одной хромосоме, пропорциональна расстоянию между ними. Кроссинговер между двумя генами происходит тем реже, чем ближе друг к другу они расположены. По мере увеличения расстояния между генами все более возрастает вероятность того, что кроссинговер разведет их по двум разным гомологичным хромосомам.

Расстояние между генами характеризует силу их сцепления. Имеются гены с высоким процентом сцепления и такие, где сцепление почти не обнаруживается. Однако при сцепленном наследовании максимальная величина кроссинговера не превышает 50%. Если же она выше, то наблюдается свободное комбинирование между парами аллелей, не отличающееся от независимого наследования.

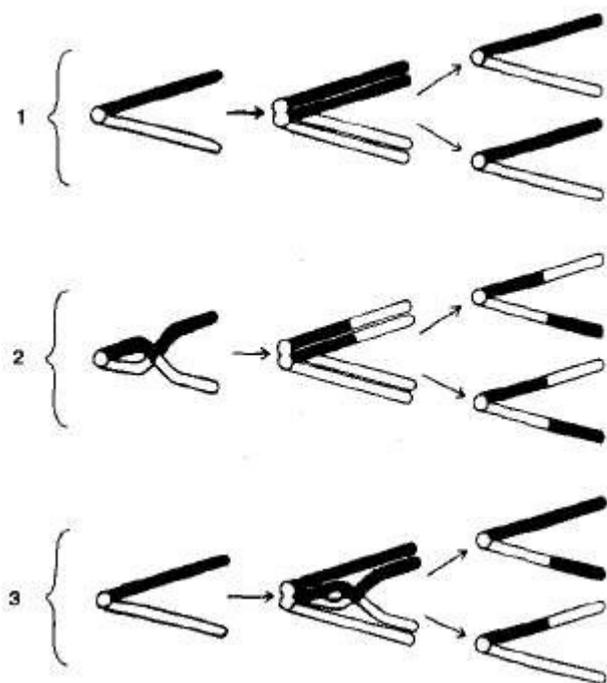
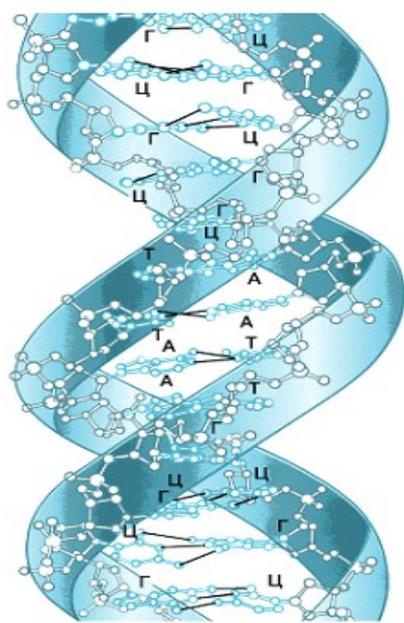
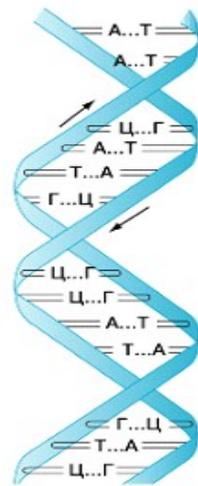


Рис. 3.1. Схема кроссинговера: 1 — отсутствие кроссинговера; 2 — кроссинговер на стадии двух хромосом; 3 — кроссинговер на стадии четырех хроматид.

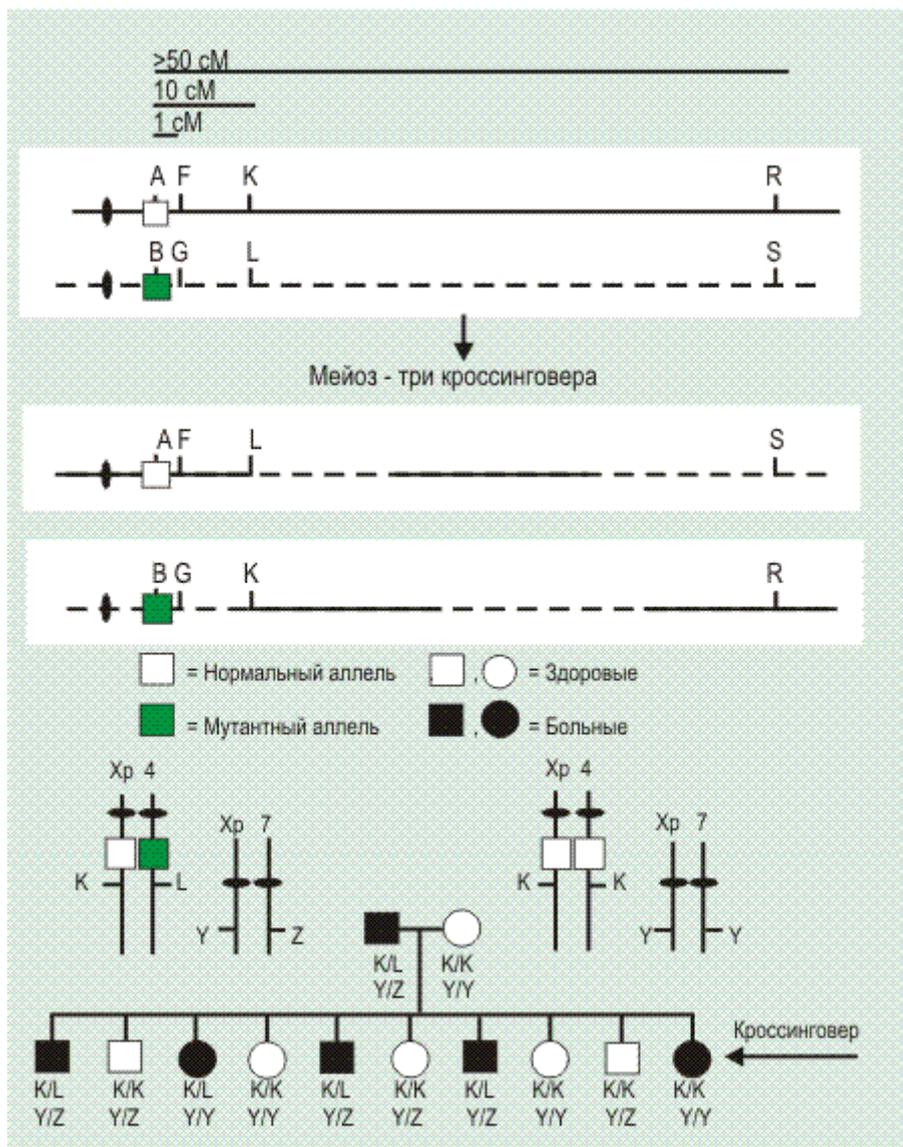


А Аденин
 Т Тимин
 Г Гуанин
 Ц Цитозин



а

б



А. Две гомологичные хромосомы человека (сплошная и пунктирная линии) показаны до и после кроссинговера при мейозе. Больной гетерозиготен по гену, вызывающему болезнь, поэтому у него один аллель нормальный (белый квадрат), а другой - мутантный (темный квадрат), и гетерозиготен по четырем генетическим маркерам-аллели А/В, F/G, К/L и R/S на расстоянии 0, 1, 10 и более 50 сМ от гена.

Б. Обследование семьи на аутосомно-доминантную болезнь. Вверху показано расположение двух генетических маркеров на 4-й и 7-й хромосомах каждого из родителей. Один маркер, представленный аллелями К/L, расположен на 4-й хромосоме на расстоянии 10 сМ от гена, вызывающего болезнь, а другой, представленный аллелями Y/Z, расположен на 7-й хромосоме. Ниже показаны генотипы всех членов семьи. Все больные дети, кроме последнего, получили от отца мутантный аллель, сцепленный с аллелем L генетического маркера. У последнего ребенка в результате кроссинговера (такого, как на рисунке А) мутантный ген сцеплен с аллелем К.

Сокращения: сМ - сантиморганида, Хр - хромосома.

В процессе деления при образовании половых клеток есть стадия, на которой гомологичные хромосомы обмениваются участками. Чем больше расстояние на хромосоме между двумя локусами генов, тем больше вероятность, что между ними произойдет такой обмен – кроссинговер.

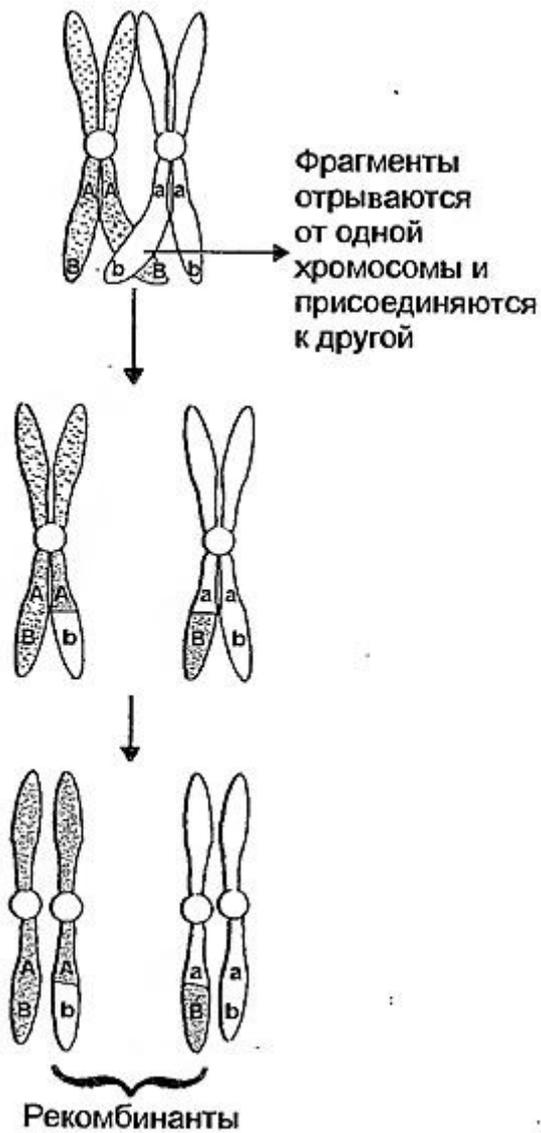
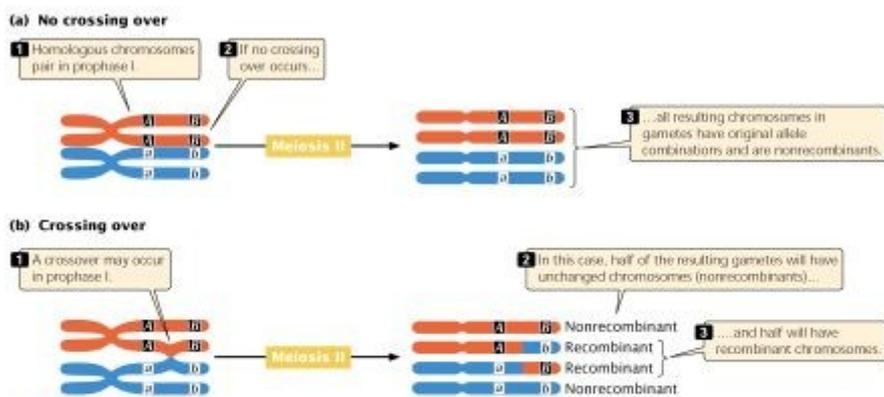


Рис. 8. Кроссинговер

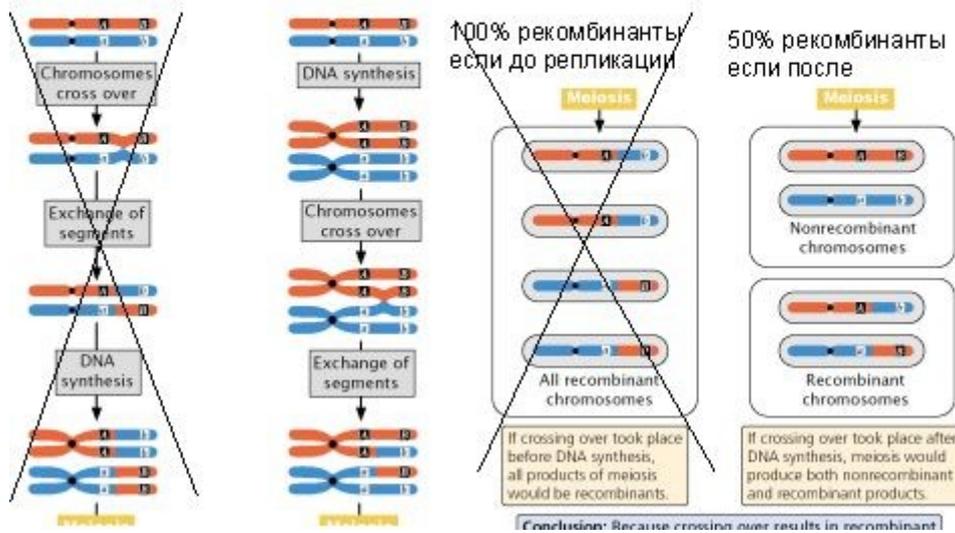
7.6а. Без кроссинговера все гаметы родительского типа



7.6 Crossing over produces half nonrecombinant gametes and half recombinant gametes.

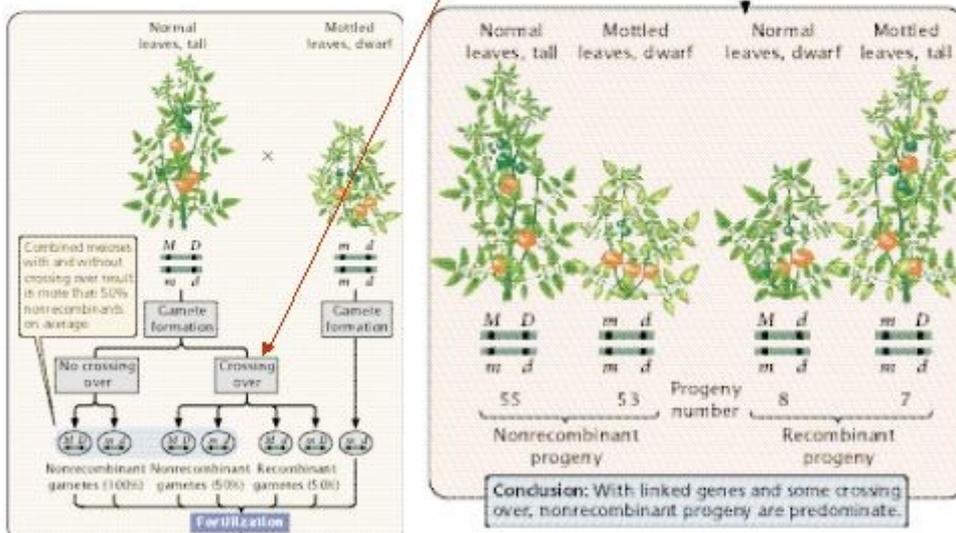
7.6б. В результате одиночного кроссинговера половина гамет рекомбинантная, половина – нерекомбинантная, однако рекомбинация происходит лишь в части клеток, доля которых зависит от расстояния между локусами.

**В результате кроссинговера
появляются и рекомбинантные и НЕРЕкомбинантные гаметы
это значит, что кроссинговер происходит после синтеза ДНК**



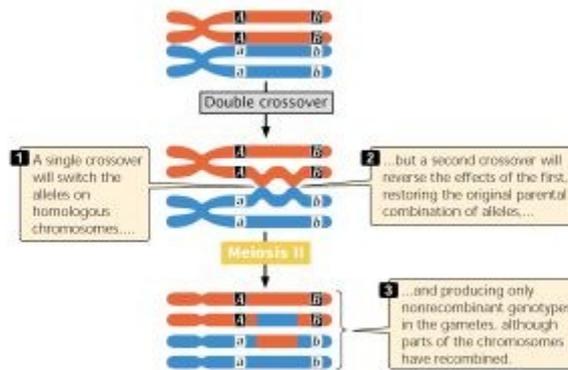
В мейозе 1 кроссинговер между данной парой локусов происходит в части клеток, доля которых зависит от расстояния между локусами.

**В клетках, где кроссинговер произошёл,
50% гамет не рекомбинантные (родительские классы, 1:1),
а 50% - два рекомбинантных класса (1:1)**



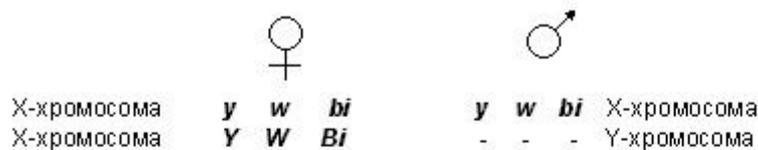
7.11. Потомство от двух кроссинговеров между парой маркеров выглядит как НЕ рекомбинантное.

Двойная рекомбинация снижает проявление каждой из одиночных рекомбинаций.
 Детектируются только нечетные перекресты между парой маркеров, четные не детектируются.

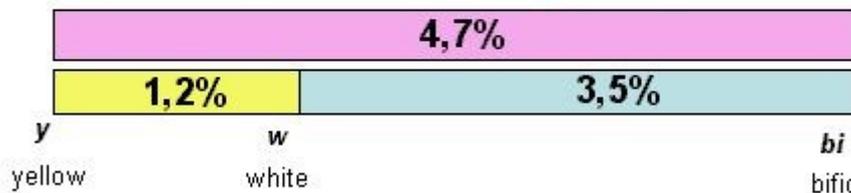


Наблюдаемая доля рекомбинантов отражает итог совокупности независимых рекомбинационных событий между парой маркеров — одиночных, двойных, тройных и т.д. рекомбинаций.

Расчетное генетическое расстояние между парой маркеров примерно равно наблюдаемой частоте рекомбинации плюс квадрат этой частоты минус куб и т.д.
 Если наблюдаемая доля рекомбинантов (наблюдаемая частота рекомбинации) = 12%, то
 Расчетное генетическое расстояние = $0,12 + 0,12 \times 0,12 - 0,12 \times 0,12 \times 0,12 + \dots = 0,134 = 13,4\%$



Расстояние между генами **y** и **bi** равно сумме двух одинарных кроссинговеров между **y** и **w**, **w** и **bi**



процент кроссинговера является функцией расстояния между генами и их последовательного, т.е.

линейного расположения в хромосоме.

М.Е. Лобашев. Генетика. Л., 1967, стр. 246



М.Е. Лобашев. Генетика. Л., 1967, стр. 260

3.3. Нуклеотиды

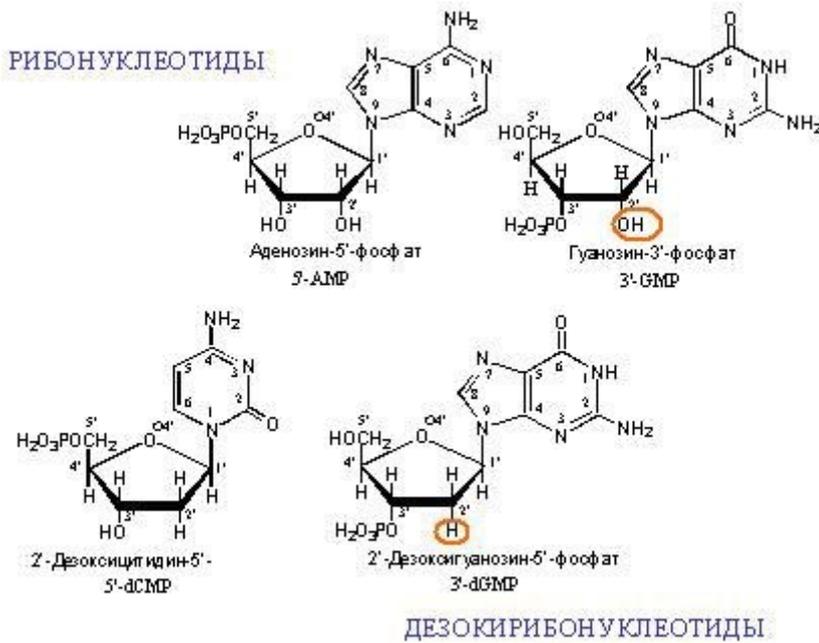
Остановимся подробнее на нуклеотидах. Известно, что нуклеотиды называются аденин, гуанин, тимин, цитозин и урацил – азотистые основания, они представлены на рисунке ниже.



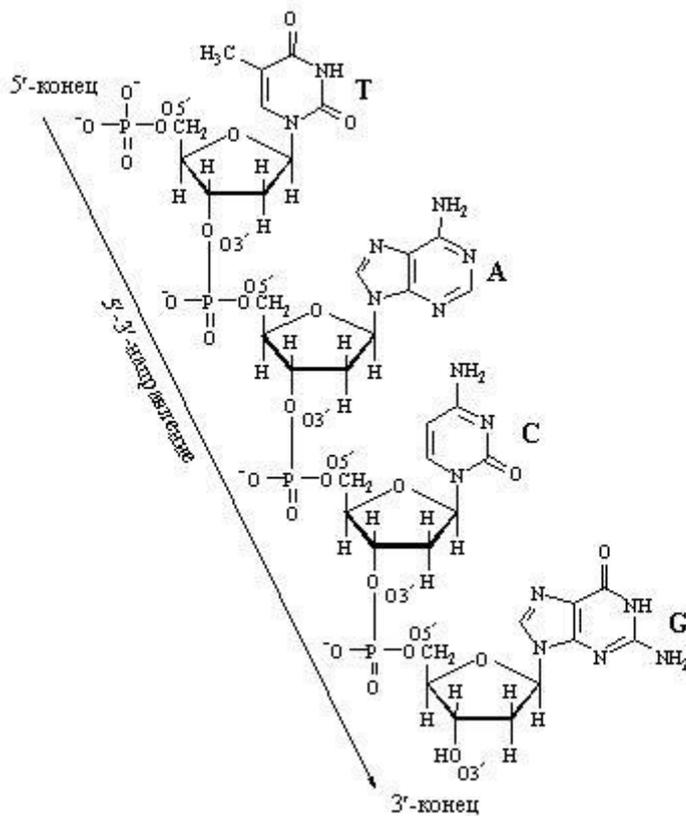
Нуклеотиды – это мономеры нуклеиновых кислот. Нуклеиновые кислоты в эукариотических клетках находятся в ядре. Они есть у всех живых организмов (у тех, у кого нет ядра, нуклеиновые кислоты все равно есть – они находятся в центре клетки у бактерий и образуют нуклеоиды). Мономеры, из которых потом строятся нуклеиновые кислоты, состоят из азотистого основания, остатка сахара (дезоксирибоза или рибоза) и фосфата. Сахара вместе с азотистым основанием называются нуклеозидами (аденозин, гуанозин, тимидин, цитидин). Если к ним присоединены 1-, 2-, или 3-фосфорных остатка, то вся эта структура называется Соответственно, нуклеотид монофосфатом, дифосфатом или трифосфатом или нуклеотидом (аденин, гуанин, тимин, цитозин).



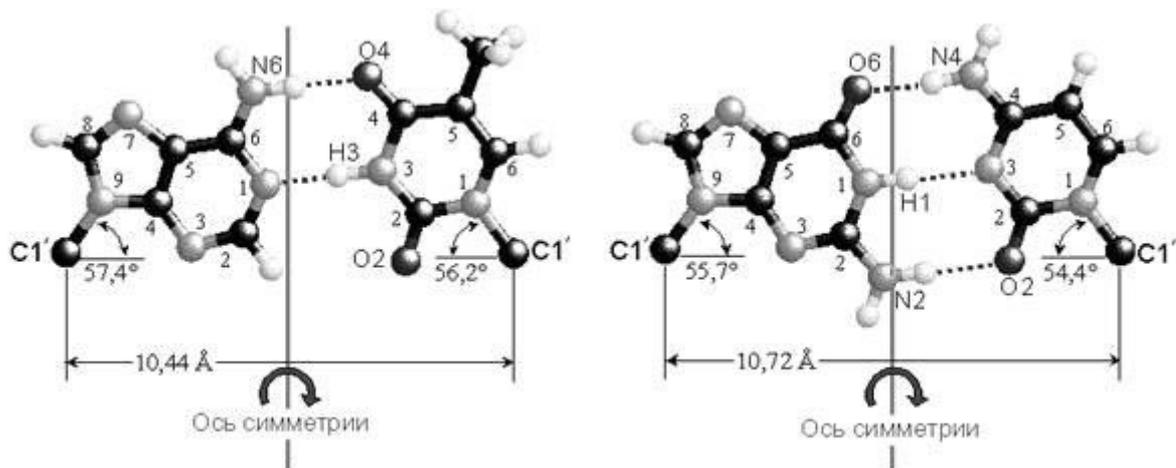
Вот так модель АТФ выглядит в пространстве. Азотистое основание, входящее в состав ДНК делится на две группы – пиримидиновую и пуриновую. В состав ДНК входит аденин, тимин, цитозин и гуанин, в РНК вместо тимина урацил. Как известно, ДНК – это большой архив, в котором хранится информация, а РНК – это молекула, которая переносит информацию из ядра в цитоплазму для синтеза белков. С различием в функциях связаны различия в строении. РНК более химически активно из-за того, что ее сахар - рибоза – имеет в своем составе гидроксильную группу, а в дезоксирибозе кислорода нет. Из-за отсутствия кислорода ДНК более инертно, что важно для ее функции хранения информации, чтобы она не вступала ни в какие реакции.



Нуклеотиды способны взаимодействовать друг с другом, при этом «выбрасывается» два фосфора, и между соседними нуклеотидами образуется связь. В молекуле фуранозы молекулы углерода пронумерованы. С первым связано азотистое основание. Когда образуется цепочка нуклеотидов, связь осуществляется между пятым углеродом одной и третьим углеродом другой фосфорной кислоты. Поэтому в цепочке нуклеиновых кислот выделяют разные неравнозначные концы, относительно которых молекула не симметрична.

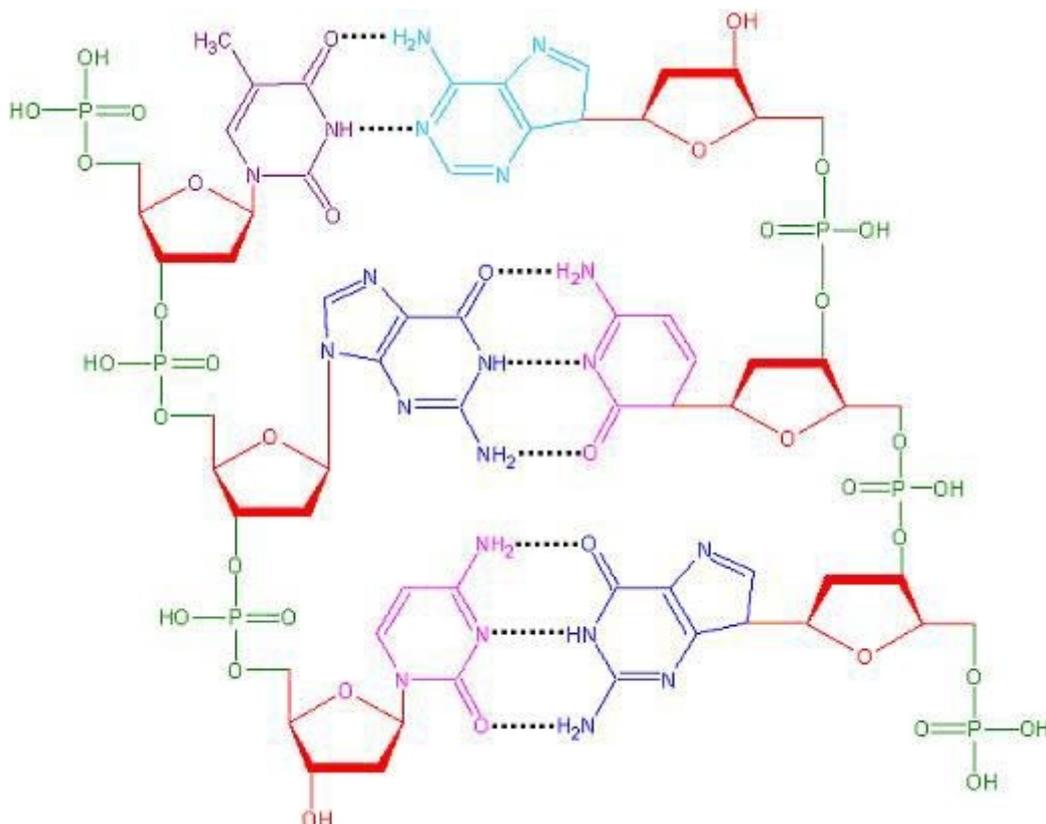


Комплементарные друг другу одноцепочечные молекулы нуклеиновой кислоты способны образовывать двуцепочечную структуру. Внутри этой спирали аденин образует пару с тиминном, а гуанин - с цитозином. Встречается утверждение, что нуклеотиды подходят друг другу как осколки разбитого стекла, поэтому они и образуют пары. Но это утверждение неверно. Нуклеотиды способны образовывать пары как угодно. Единственная причина, по которой они соединяются так, и никак иначе, заключается в том, что угол между «хвостиками», которые идут к сахарам, совпадает только в этих парах, и, кроме того, совпадают их размеры. Никакая другая пара не образует такой конфигурации. А поскольку они совпадают, то их через сахаро-фосфатный остов можно связать друг с другом. Структуру двойной спирали открыли в 1953 году Джеймс Уотсон и Фрэнсис Крик.



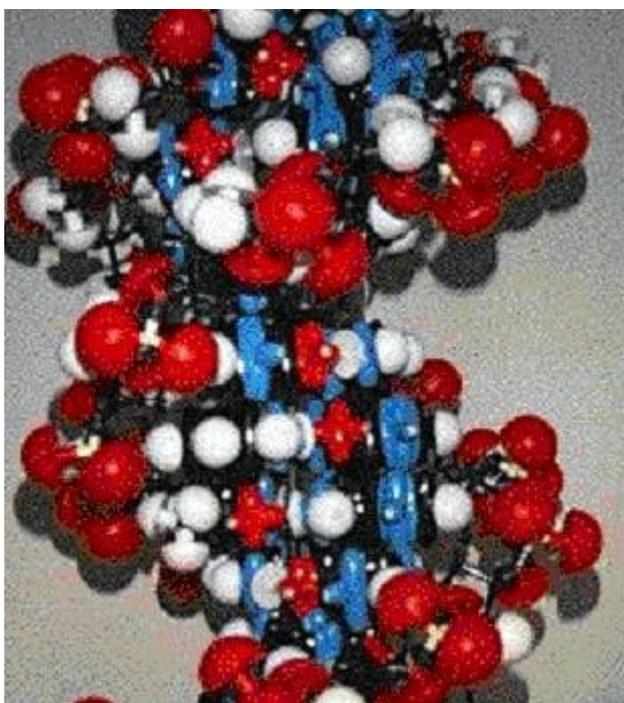
При соединении друг с другом против 5'-конца одной нити находится 3'-конец другой нити. То есть нити идут в противоположных направлениях – говорят, что нити в ДНК антипараллельны.

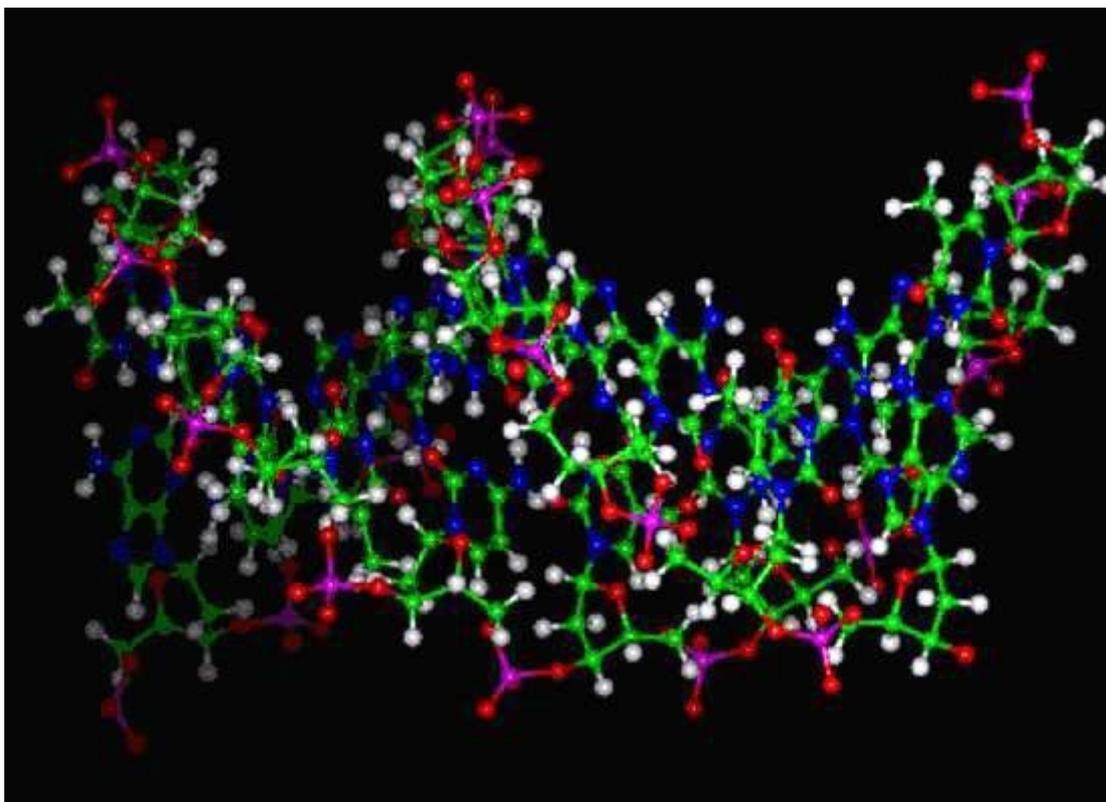
На рисунке видна модель ДНК, видно, что аденин соединяется с тиминном двумя водородными связями, а гуанин соединяется с цитозином тройной водородной связью. Если молекулу ДНК подогреть, то ясно, что две связи легче разорвать, чем три, это существенно для свойств ДНК.



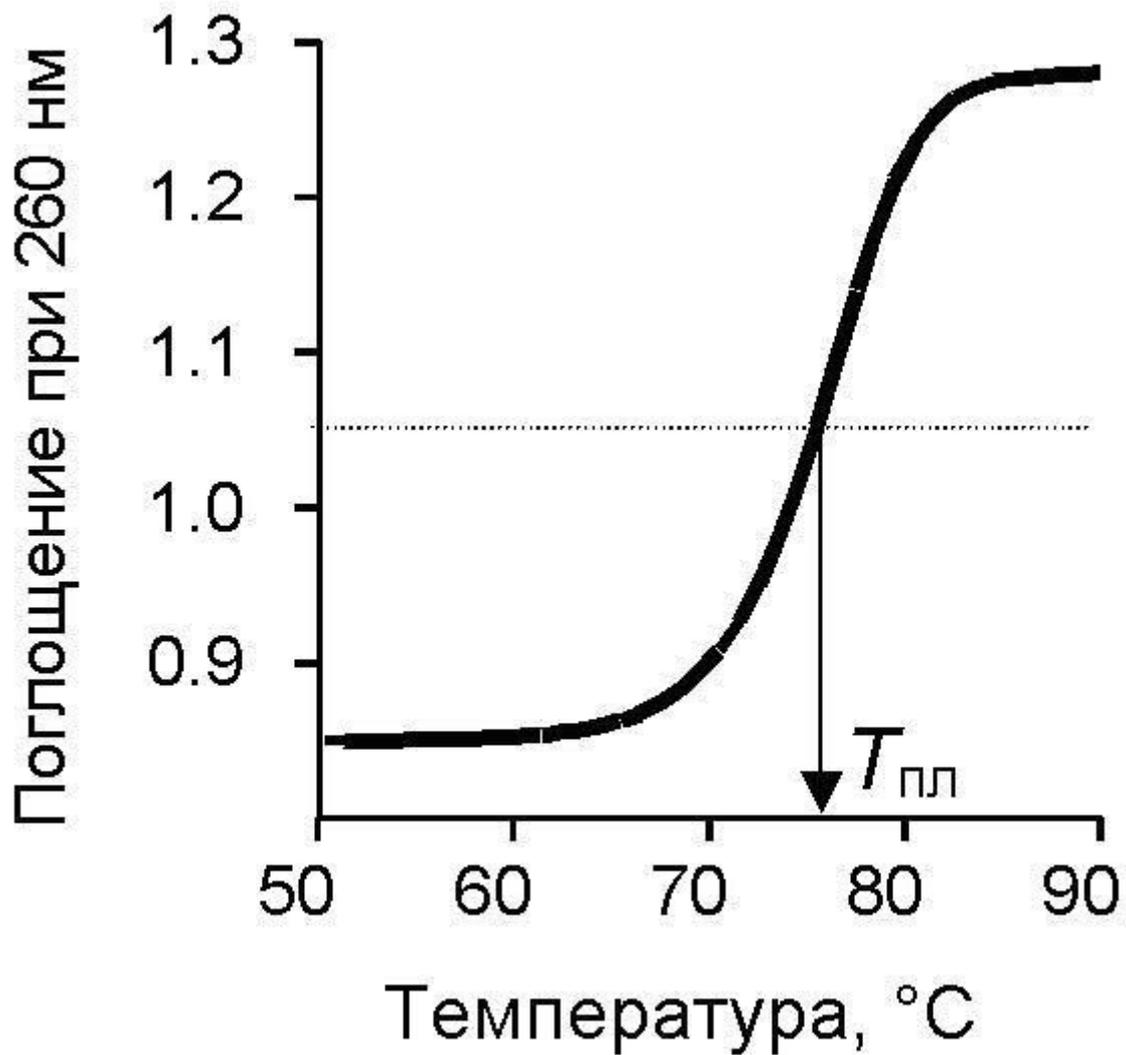
В силу пространственного расположения сахаро-фосфатного остова и нуклеотидов, когда нуклеотиды накладывают один на другой и «сшивают» через сахаро-фосфатный остов, цепочка начинает заворачиваться, тем самым образуя знаменитую двойную спираль.

На рисунках представлены шариковые модели ДНК, где каждый атом обозначен шариком. Внутри спирали имеются бороздки: маленькая и большая. Через эти бороздки с ДНК взаимодействуют белки и распознают там последовательность нуклеотидов.

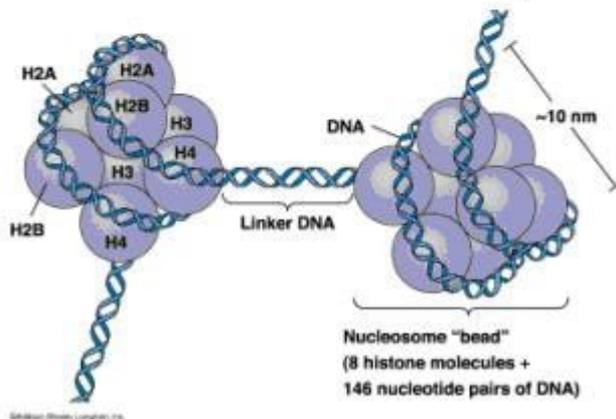
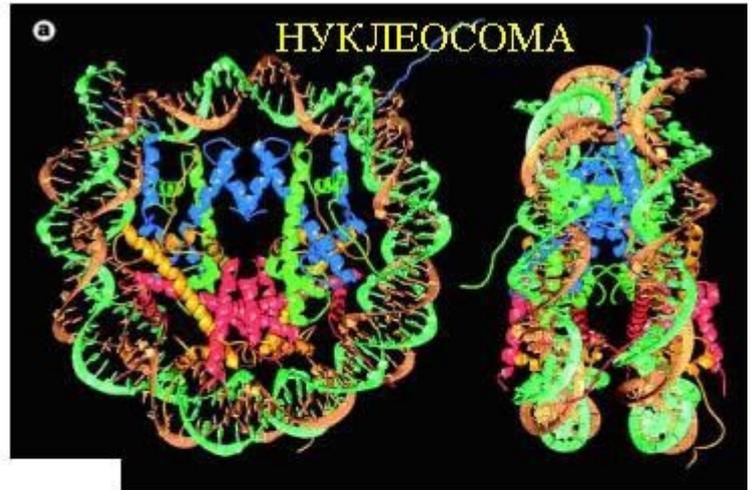
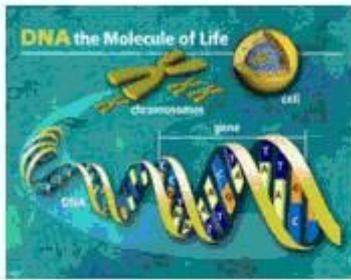




При нагревании ДНК водородные связи разрываются и нити в двойной спирали расплетаются. Процесс нагревания называется плавлением ДНК, при этом разрушаются связи между парами А-Т и Г-Ц. Чем больше в ДНК пар А-Т, тем менее прочно нити друг с другом связаны, тем легче ДНК расплавить. Переход из двухспиральной ДНК в одно-спиральную измеряется на спектрофотометрах по поглощению света при 260 нм. Температура плавления ДНК зависит от А-Т/Г-Ц состава и размера фрагмента молекулы. Ясно, что если фрагмент состоит из нескольких десятков нуклеотидов, то его гораздо легче расплавить, чем более длинные фрагменты.



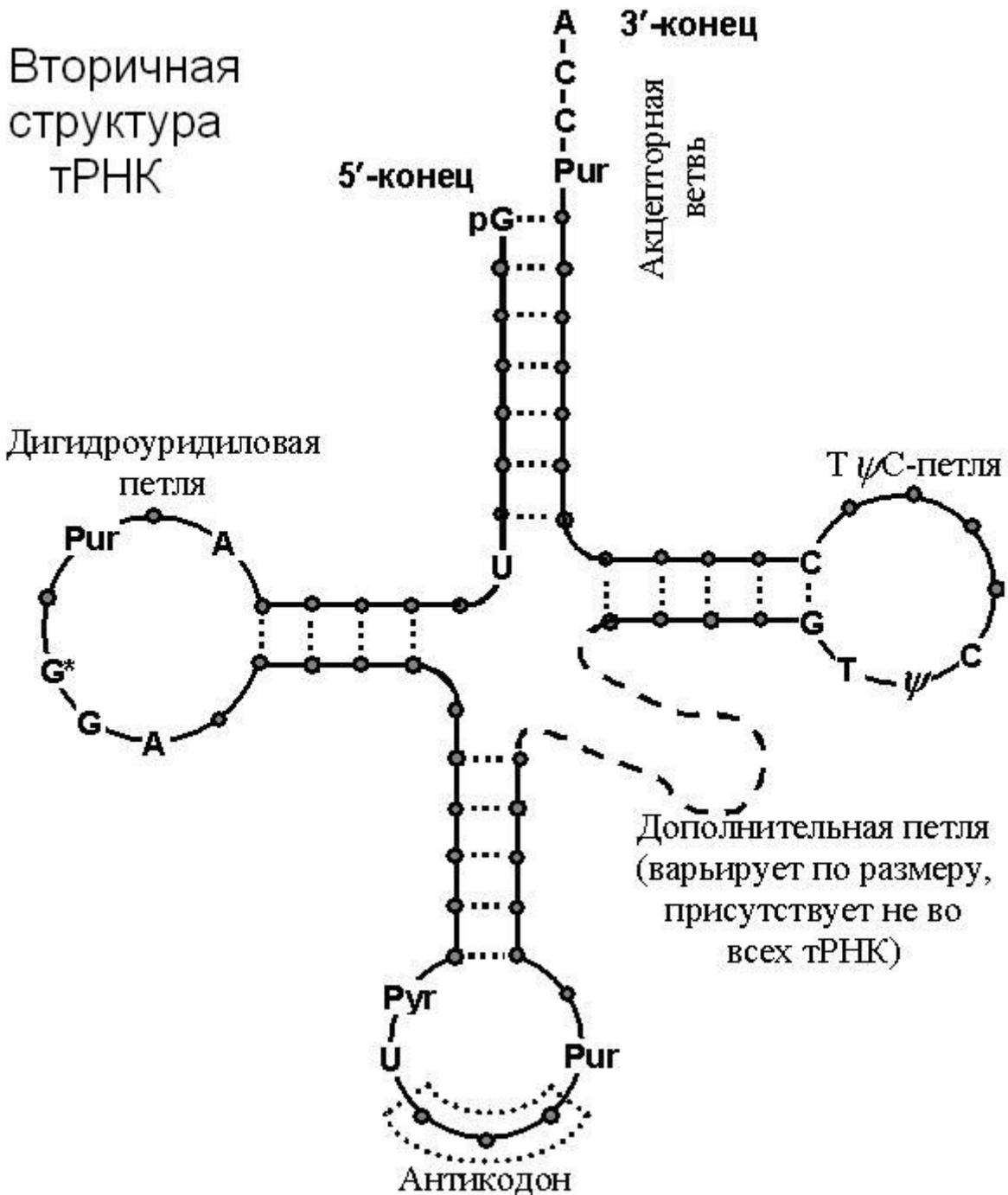
У человека в гаплоидном геноме, то есть единичном наборе хромосом, 3 млрд. пар нуклеотидов, и их длина составляет 1,7 м, а клетка гораздо меньше. Для того, чтобы ДНК смогла в ней поместиться, она достаточно плотно свернута, и в эукариотической клетке свернуться ей помогают белки – гистоны. Гистоны имеют положительный заряд, а так как ДНК заряжена отрицательно, то гистоны обладают сродством к ДНК. Упакованная при помощи гистонов ДНК имеет вид бусин, называемых нуклеосомами. 200 пар нуклеотидов идет на одну нуклеосому, 146 пар накручиваются на гистоны, а остальные 54 висят в виде линкерных (связывающих нуклеосомы) ДНК. Это первый уровень компактизации ДНК. В хромосомах ДНК свернута еще несколько раз для того, чтобы образовались компактные структуры.



Each nucleosome consists of eight histone molecules (two each of histones H2A, H2B, H3, and H4) associated with 146 nucleotide pairs of DNA and a stretch of linker DNA about 50 nucleotide pairs in length. The diameter of the nucleosome "bead," or core particle, is about 10 nm. Histone H1 (not shown) is thought to bind to the linker DNA and facilitate the packing of nucleosomes into 30-nm fibers.

http://www.mun.ca/biology/desmid/brian/BIOL2060_W2003/CellBio16/1620.JPG

К нуклеиновым кислотам кроме ДНК относится также РНК. В клетке присутствуют разные типы РНК: рибосомные, матричные, транспортные. Существуют и другие виды РНК, о которых мы будем говорить позже. РНК синтезируется в виде одно-цепочечной молекулы, но отдельные ее участки входят в состав двуцепочечных спиралей. Для РНК также говорят о первичной структуре (последовательности нуклеотидов) и вторичной структуре (образование двуспиральных участков).



3.4. Синтез ДНК, РНК и белков.

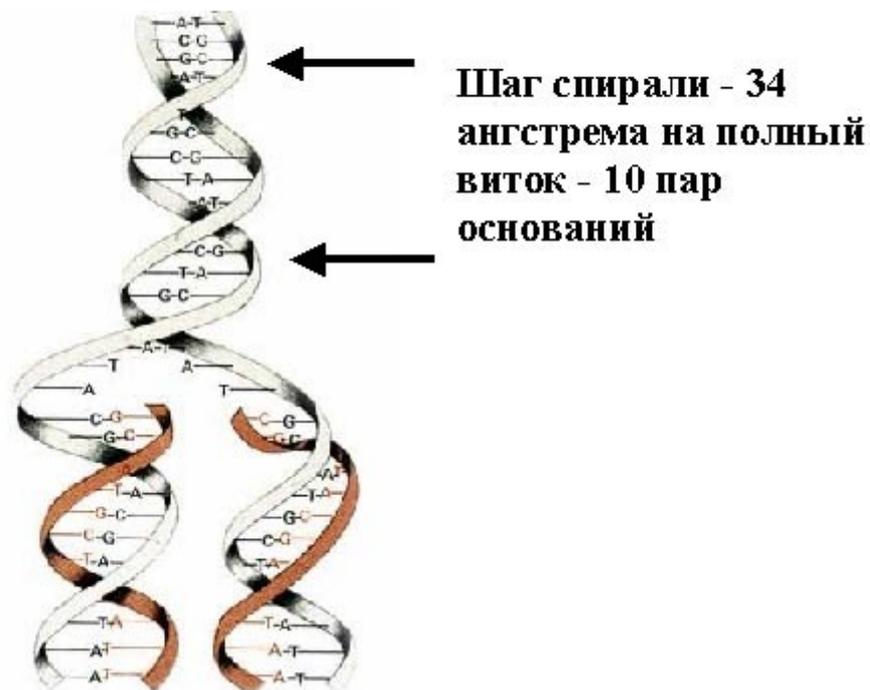
Синтез ДНК называется репликацией или редупликацией (удвоением), синтез РНК – транскрипцией (переписывание с ДНК), синтез белка, проводимый рибосомой на матричной РНК называется трансляцией, то есть переводим с языка нуклеотидов на язык аминокислот.

Необходимо дать краткий обзор всех этих процессов, в то же время останавливаясь более подробно на молекулярных деталях, для того чтобы получить представление, на какую глубину этот предмет изучен.

3.4.1. Репликация ДНК

Молекула ДНК, состоящая из двух спиралей, удваивается при делении клетки. Удвоение ДНК основано на том, что при расплетении нитей к каждой нити можно достроить комплементарную копию, таким образом получая две нити молекулы ДНК, копирующие исходную.

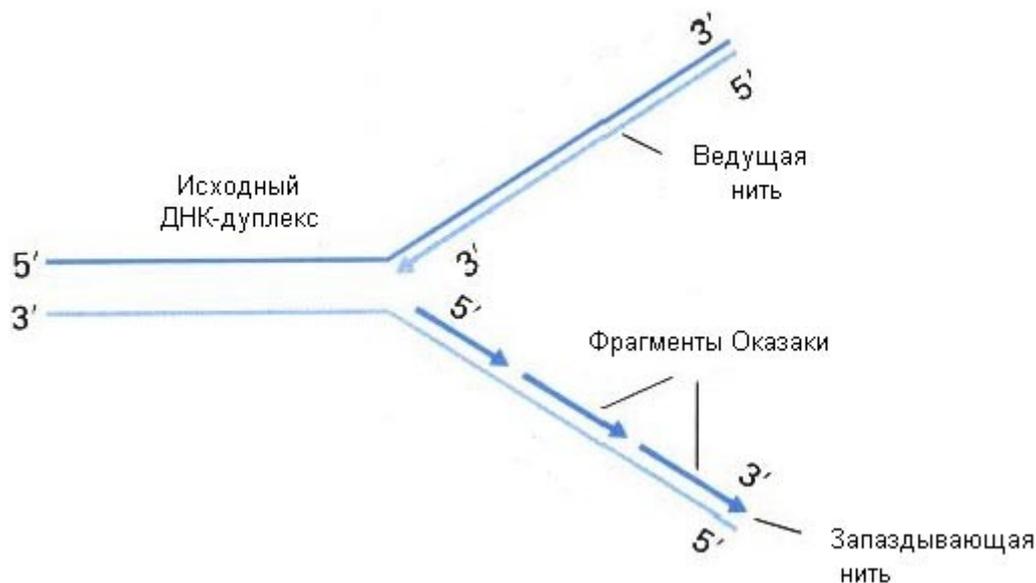
Диаметр двойной спирали ДНК 20 ангстрем



Здесь также указан один из параметров ДНК, это шаг спирали, на каждый полный виток приходится 10 пар оснований, заметим, что один шаг – это не между ближайшими выступами, а через один, так как у ДНК есть малая бороздка и большая. Через большую бороздку с ДНК взаимодействуют белки, которые распознают последовательность нуклеотидов. Шаг спирали равен 34 ангстрем, а диаметр двойной спирали – 20 ангстрем.

Репликацию ДНК осуществляет фермент ДНК-полимераза. Этот фермент способен наращивать ДНК только на 3'-конце. Молекула ДНК антипараллельна, разные ее концы называются 3'-конец и 5'-конец. При синтезе новых копий на каждой нити одна новая нить удлиняется в направлении от 5' к 3', а другая – в направлении от 3' к 5'-концу. Однако 5' конец ДНК-полимераза наращивать не может. Поэтому синтез одной нити ДНК, той, которая растет в "удобном" для фермента направлении, идет непрерывно (она называется лидирующая или ведущая нить), а синтез другой нити осуществляется короткими фрагментами (они называются фрагментами Оказаки в честь ученого, который их описал). Потом эти фрагменты сшиваются, и такая нить называется запаздывающей, в целом репликация этой нити идет медленней. Структура, которая образуется во время репликации, называется репликативной вилкой.

РЕПЛИКАТИВНАЯ ВИЛКА



Если посмотреть в реплицирующуюся ДНК бактерии, а это можно наблюдать в электронном микроскопе, то видно, что у нее вначале образуется "глазок", затем он расширяется, в конце концов вся кольцевая молекула ДНК оказывается реплицированной. Процесс репликации

происходит с большой точностью, но не абсолютной. Бактериальная ДНК-полимераза делает ошибки, то есть вставляет не тот нуклеотид, который был в матричной молекуле ДНК, примерно с частотой 10^{-6} . У эукариот ферменты работают точнее, так как они более сложно устроены, уровень ошибок при репликации ДНК у человека оценивается как $10^{-7} - 10^{-8}$. Точность репликации может быть разной на разных участках геном, есть участки с повышенной частотой мутаций и есть участки более консервативные, где мутации происходят редко. И в этом следует различать два разных процесса: процесс появления мутации ДНК и процесс фиксации мутации. Ведь если мутации ведут к летальному исходу, они не проявятся в следующих поколениях, а если ошибка не смертельна, она закрепится в следующих поколениях, и мы сможем ее проявление наблюдать и изучить. Еще одной особенностью репликации ДНК является то, что ДНК-полимераза не может начать процесс синтеза сама, ей нужна «затравка». Обычно в качестве такой затравки используется фрагмент РНК. Если речь идет о геноме бактерии, то там есть специальная точка называемая origin (исток, начало) репликации, в этой точке находится последовательность, которая распознается ферментом, синтезирующим РНК. Он относится к классу РНК-полимераз, и в данном случае называется праймазой. РНК-полимеразы не нуждаются в затравках, и этот фермент синтезирует короткий фрагмент РНК – ту самую «затравку», с которой начинается синтез ДНК.

3.4.2. Транскрипция

Следующий процесс – транскрипция. На нем необходимо остановиться подробнее.

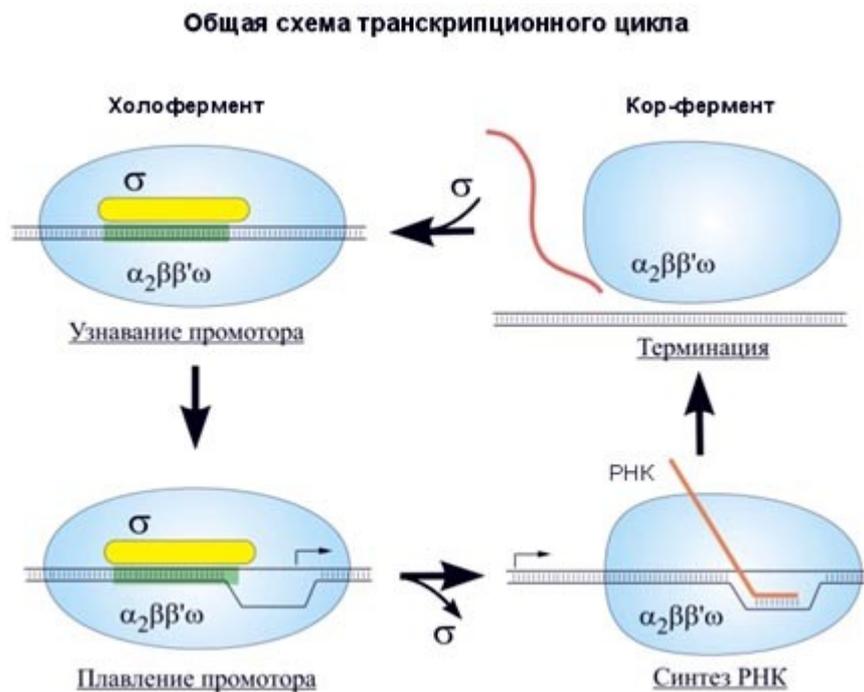
Транскрипция – синтез РНК на ДНК, то есть синтез комплементарной нити РНК на молекуле ДНК осуществляется ферментом РНК-полимеразой. У бактерий, например, кишечной палочки – одна РНК-полимераза, и все бактериальные ферменты очень похожи друг на друга; у высших организмов (эукариотов) – несколько ферментов, они называются РНК-полимераза I,

РНК-полимераза II, РНК-полимераза III, они также имеют сходство с бактериальными ферментами, но устроены сложнее, в их состав входит больше белков. Каждый вид эукариотической РНК-полимеразы обладает своими специальными функциями, то есть транскрибирует определенный набор генов. Нить ДНК, которая служит матрицей для синтеза РНК при транскрипции называется смысловой или матричной. Вторая нить ДНК называется некодирующей (комплементарная ей РНК не кодирует белки, она "бессмысленная").

В процессе транскрипции можно выделить три этапа. Первый этап - **инициация** транскрипции – начало синтеза нити РНК, образуется первая связь между нуклеотидами. Затем идет наращивание нити, ее удлинение – **элонгация**, и, когда синтез завершен, происходит **терминация**, освобождение синтезированной РНК. РНК-полимераза при этом «слезает» с ДНК и готова к новому циклу транскрипции. Бактериальная РНК-полимераза изучена очень подробно. Она состоит из нескольких белковых-субъединиц: двух α -субъединиц (это маленькие субъединицы), β - и β' -субъединиц (большие субъединицы) и ω -субъединицы. Вместе они образуют так называемый минимальный фермент, или кор-фермент. К этому кор-ферменту может присоединяться σ -субъединица. σ -субъединица необходима для начала синтеза РНК, для инициации транскрипции. После того, как инициация осуществилась, σ -субъединица отсоединяется от комплекса, и дальнейшую работу (элонгацию цепи) ведет кор-фермент. При присоединении к ДНК σ -субъединица распознает участок, на котором должна начинаться транскрипция. Он называется промотор. Промотор - это последовательность нуклеотидов, указывающих на начало синтеза РНК. Без σ -субъединицы кор-фермент промотор распознать не может. σ -субъединица вместе с кор-ферментом называется полным ферментом, или холоферментом. Связавшись с ДНК, а именно с промотором, который распознала σ -субъединица, холофермент расплетает двунитевую спираль и начинает

синтез РНК. Участок расплетенной ДНК – это точка инициации транскрипции, первый нуклеотид, к которому должен комплементарно быть присоединен рибонуклеотид. Иницируется транскрипция, σ -субъединица уходит, а кор-фермент продолжает элонгацию цепи РНК. Затем происходит терминация, кор-фермент освобождается и становится готов к новому циклу синтеза.

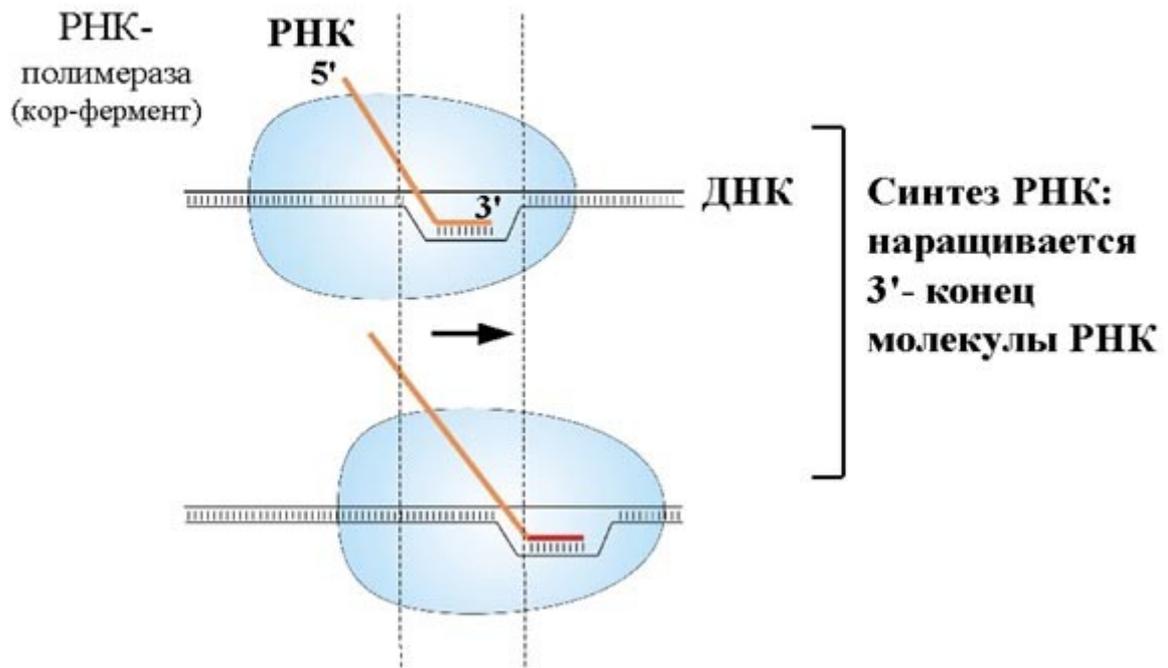
Как происходит элонгация транскрипции?



РНК наращивается на 3'-конце. Присоединением каждого нуклеотида кор-фермент делает шаг по ДНК и сдвигается на один нуклеотид. Так как все в мире относительно, то можно сказать, что кор-фермент неподвижен, а сквозь него «протаскивается» ДНК. Понятно, что результат будет таким же. Но мы будем говорить о движении по молекуле ДНК. Размер белкового комплекса, составляющего кор-фермент, 150 Å. Размеры РНК-полимеразы - 150×115×110Å. То есть это такая наномашина. Скорость работы РНК-полимеразы – до 50 нуклеотидов в секунду. Комплекс кор-фермента с ДНК и РНК называется элонгационным комплексом. В нем находится ДНК-РНК гибрид. То есть это участок, на котором ДНК спарена с РНК, и 3'-конец РНК

открыт для дальнейшего роста. Размер этого гибрида – 9 пар оснований. Расплетенный участок ДНК занимает примерно 12 пар оснований.

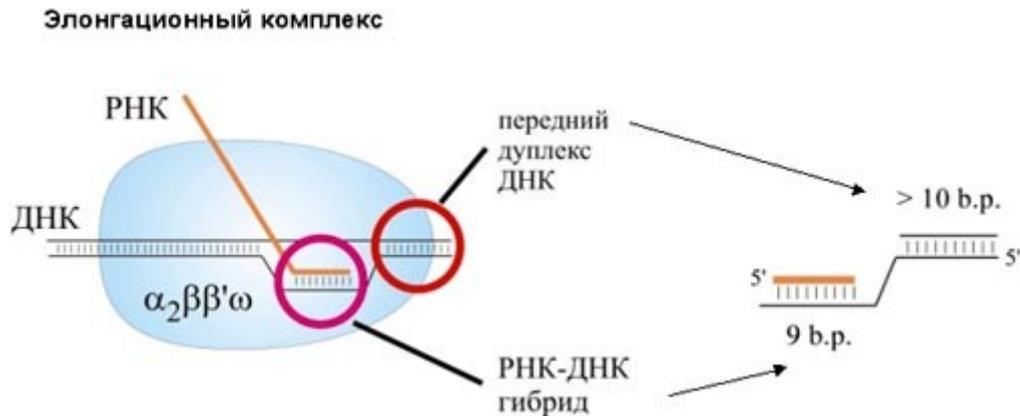
ЭЛОНГАЦИЯ ТРАНСКРИПЦИИ



РНК-полимераза связана с ДНК перед расплетенным участком. Этот участок называется передним дуплексом ДНК, его размер – 10 пар оснований. Полимераза связана также с более длинной частью ДНК, называемой задним дуплексом ДНК. Размер матричных РНК, которые синтезируют РНК-полимеразы у бактерий, могут достигать 1000 нуклеотидов и больше. В эукариотических клетках размер синтезируемых РНК может достигать 100000 и даже нескольких миллионов нуклеотидов. Правда, неизвестно, существуют ли они в таких размерах в клетках, или в процессе синтеза они могут успеть процессировать.

Элонгационный комплекс довольно стабилен, т.к. он должен выполнить большую работу. То есть, сам по себе он с ДНК не «свалится». Он способен перемещаться по ДНК со скоростью до 50 нуклеотидов в секунду. Этот процесс называется перемещение (или, транслокация). Взаимодействие

ДНК с РНК-полимеразой (кор-ферментом) не зависит от последовательности этой ДНК, в отличие от σ -субъединицы. И кор-фермент при прохождении определенных сигналов терминации завершает синтез ДНК.

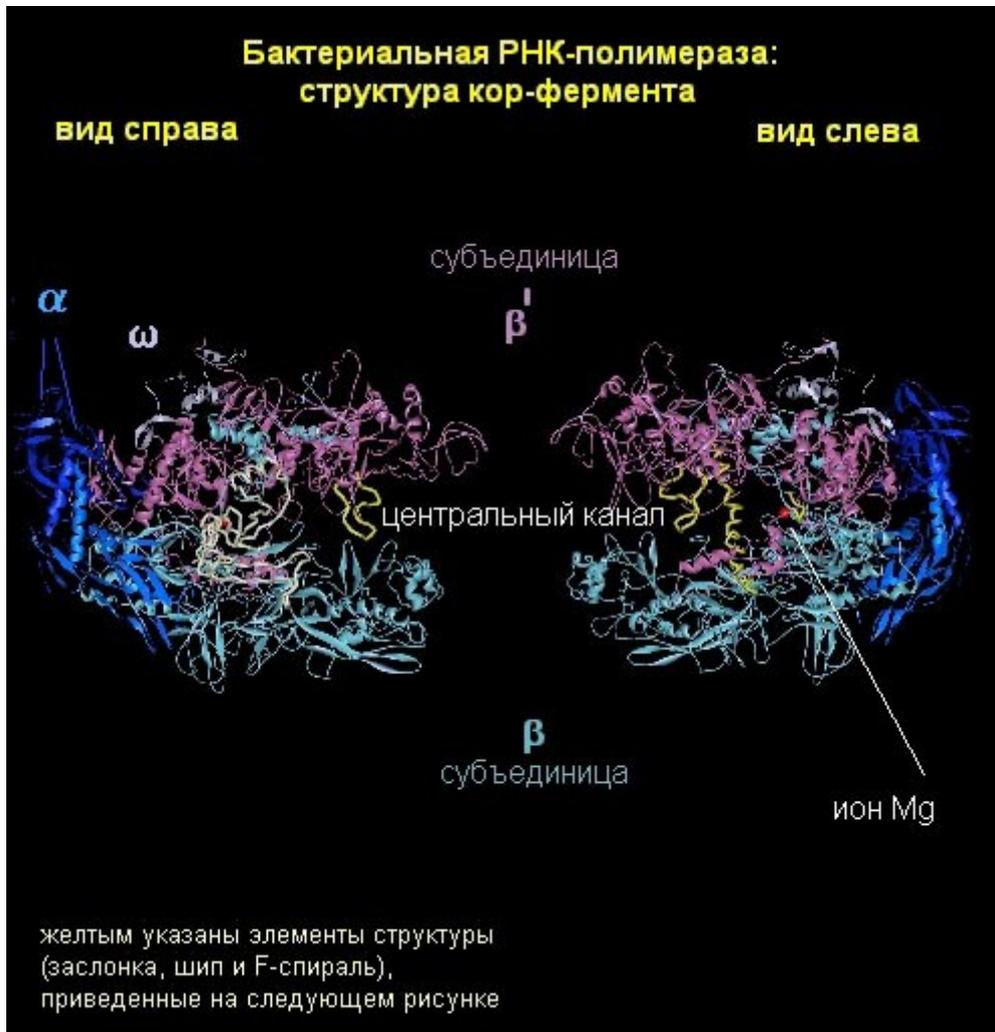


Разберем более подробно молекулярную структуру кор-фермента. Как было сказано выше, кор-фермент состоит из α - и β -субъединиц. Они соединены так, что образуют как бы «пасть» или «клешню». α -субъединицы находятся в основании этой «клешни», и выполняют структурную функцию. С ДНК и РНК они, по-видимому, не взаимодействуют. ω -субъединица – небольшой белок, который также выполняет структурную функцию. Основная часть работы приходится на долю β - и β' -субъединиц. На рисунке β' -субъединица показана наверху, а β -субъединица - внизу.

Внутри «пасти», которая называется главным каналом, находится активный центр фермента. Именно здесь происходит соединение нуклеотидов, образование новой связи при синтезе РНК. Главный канал в РНК-полимеразе – это то место, где во время элонгации находится ДНК. Еще в этой структуре сбоку есть так называемый вторичный канал, по которому подаются нуклеотиды для синтеза РНК.

Распределение зарядов на поверхности РНК-полимеразы обеспечивает ее функции. Распределение очень логично. Молекула нуклеиновой кислоты заряжена отрицательно. Поэтому полость главного канала, где должна

удерживаться отрицательно заряженная ДНК, выложена положительными зарядами. Поверхность РНК-полимеразы выполнена отрицательно заряженными аминокислотами, чтобы ДНК к ней не прилипла.



РНК-полимераза работает как молекулярная машина, и в ней есть различные детали, каждая из которых выполняет свою функцию. Например, нависающая над "пастью" часть β' -субъединицы удерживает передний ДНК-дуплекс. Эта часть называется "заслонкой". После связывания с ДНК заслонка опускается, проходя путь в 30 ангстрем, и зажимает ДНК так, чтобы она не могла выпасть в процессе транскрипции.

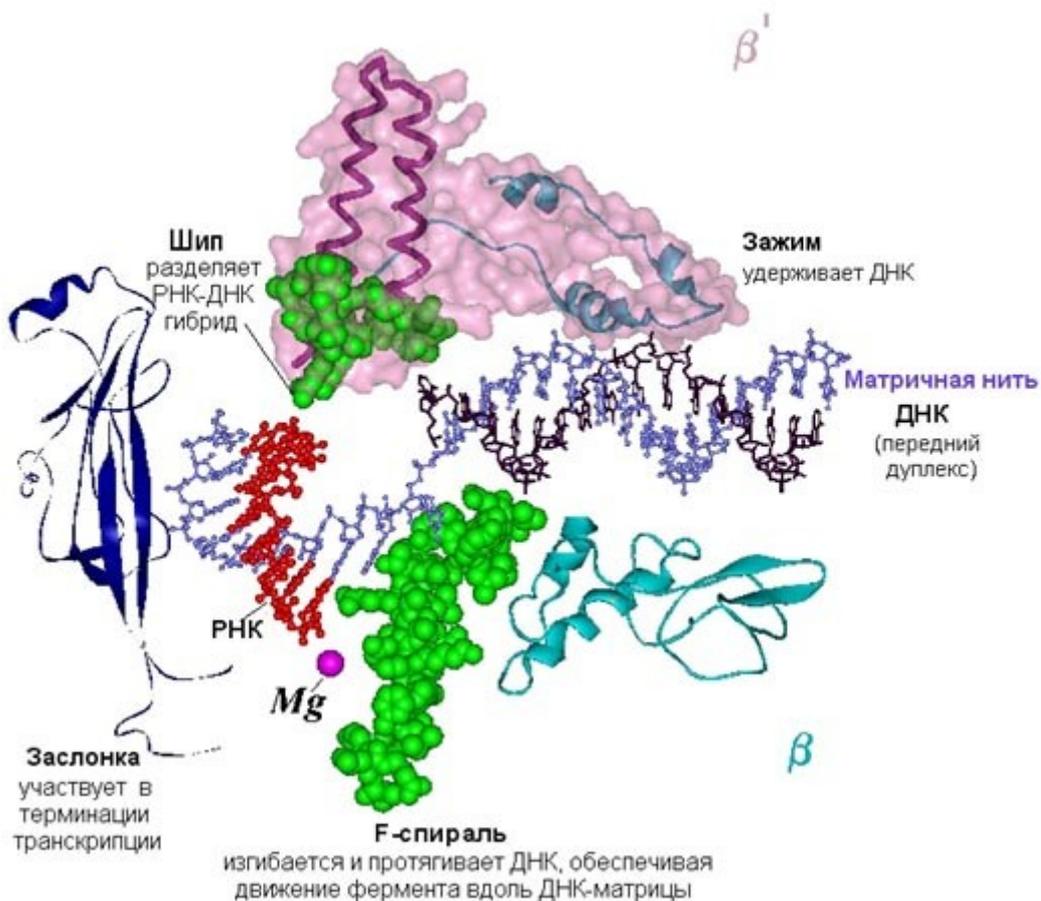
внутри "пасти" находится активный центр РНК-полимеразы, то есть то место, где непосредственно происходит комплементарное взаимодействие поступившего по боковому каналу рибонуклеозидтрифосфата с ДНК-

матрицей. Если вновь прибывший нуклеотид комплементарен матрице, то он ферментативно пришивается к свободному 3' –концу РНК. По характеру реакция образования новой связи в РНК относится к реакциям нуклеофильного замещения. В ней участвуют два иона магния. Один ион постоянно находится в активном центре, а второй ион магния поступает с нуклеотидом и после образования новой связи между рибонуклеотидами уходит, затем поступает новый нуклеотид со своим новым ионом магния.

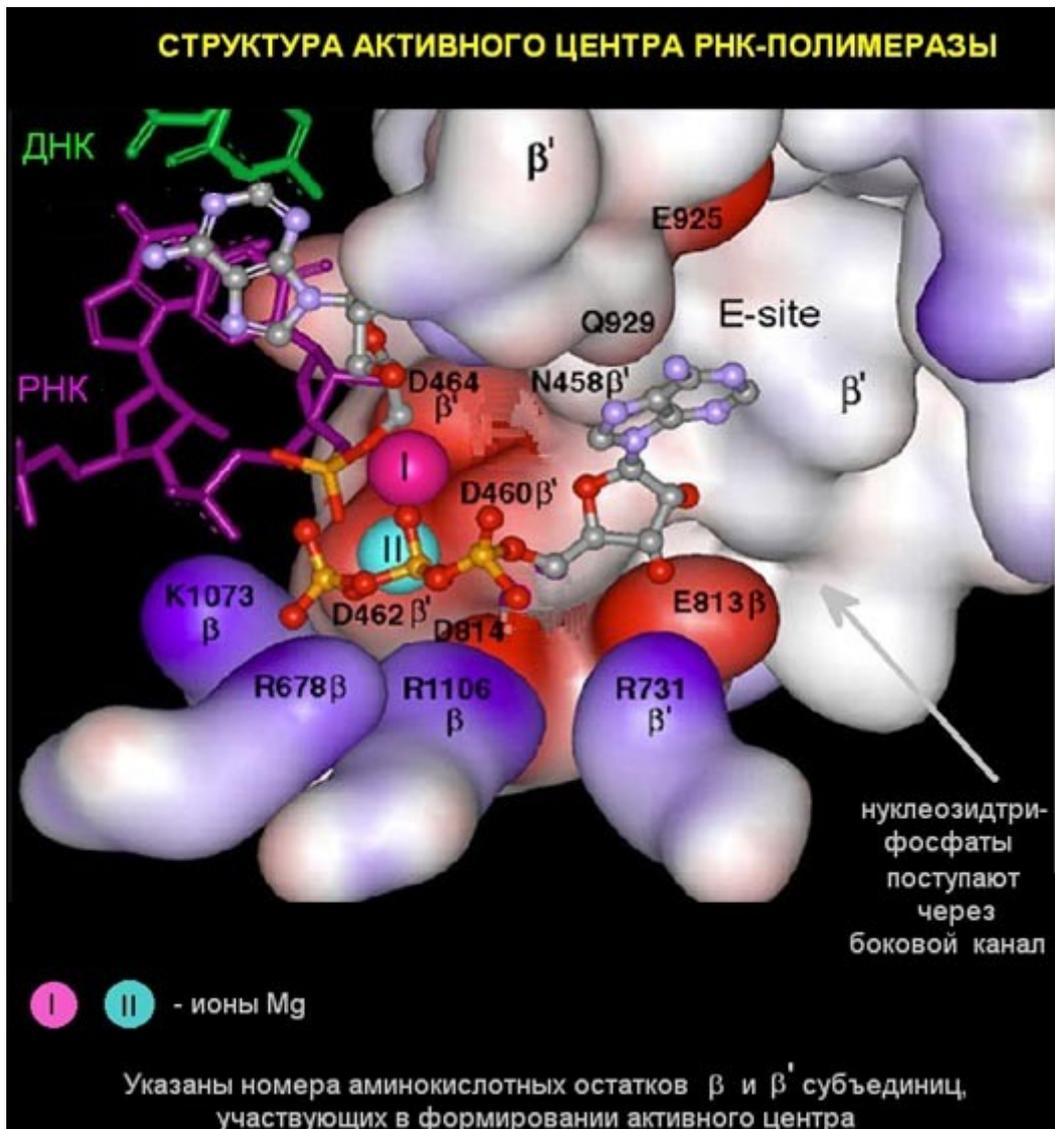
При выходе из РНК-полимеразы ДНК-РНК гибрид должен быть расплетен. В этом участвует структура, называемая "шип".

В транслокации, то есть перемещении РНК-полимеразы по нити ДНК, участвует α -спиральная структура, снизу вверх торчащая из β -субъединицы.

СТРУКТУРНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ РНК-ПОЛИМЕРАЗЫ



Как же узнали, какая часть фермента какую роль выполняет. Молекулярные биологи поступают следующим образом. Они удаляют часть белковой последовательности и смотрят, какая функция исчезла. Было показано, что если выбросить фрагмент зажима (когда его выбрасывали, еще не знали, что он держит ДНК), то ДНК держаться не будет. Такой же результат получается, если удалить ДНК переднего дуплекса. Оставшаяся часть - РНК-ДНК гибрид и задний дуплекс – оказываются слабо связанными с РНК-полимеразой.



Известно, что магний координирует связь между фосфатами растущей молекулы ДНК и фосфатами вновь входящих нуклеотидов. При этом происходит последовательность реакций, называемых реакциями

нуклеофильного замещения. Известно, каким образом меняются связи внутри этого комплекса. Новый нуклеотид приходит, будучи связанным с еще одним ионом магния. Новый нуклеотид таким образом взаимодействует с растущей цепью ДНК. В конце реакции, второй ион магния выводится из активного центра фермента.

РНК-полимераза является представителем молекулярных машин. Помимо того, что в начале синтеза ДНК опускается заслонка, меняется конформация других частей РНК-синтазы, в ней во время роста цепи РНК происходят циклические изменения, не такие сильные, как при начале синтеза цепи. В начале заслонка опускается на 30 \AA , а при каждом шаге фермента ДНК протягивается на один нуклеотид. В перемещении по ДНК участвует элемент РНК-полимеразы F-спираль (альфа-спиральная структуры, точащая из бета-субъединицы вверх в главный канал). F-спираль при этом изгибается, перемещается вместе с комплексом РНК-ДНК, освобождается от них и опять выпрямляется. Перемещается F-спираль за один шаг на $3,4 \text{ \AA}$. Именно такой шаг у РНК-полимеразы.

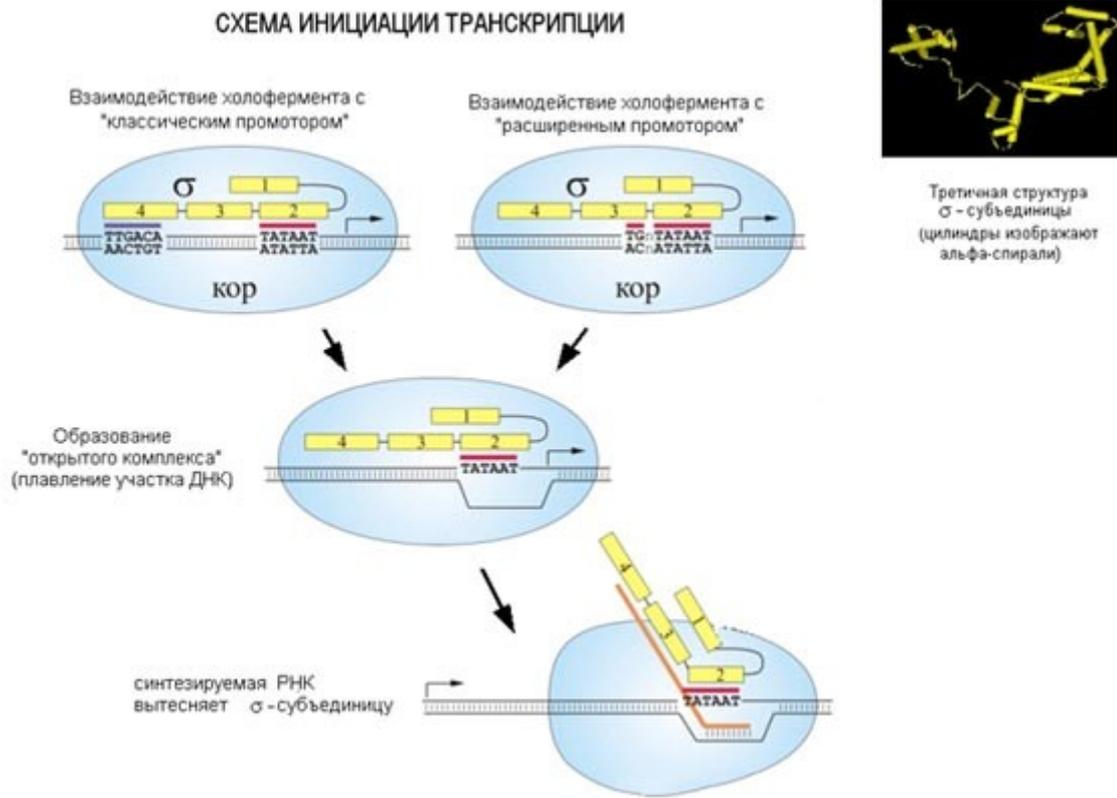
Изменение конформации различных частей РНК-полимеразы происходит за счет изменения потенциальной энергии, что связано с электростатическими и гидрофобными взаимодействиями. Можно провести следующую аналогию. Если взять поднос с горкой яблок, то после того, как мы этот поднос потрясем, яблоки будут рассыпаться ровным слоем по подносу. У них при этом изменится потенциальная энергия, связанная с действием силы тяжести. Если молекулу РНК-синтазы «потрясти» (а «трясет» ее, также как и все другие молекулы в клетке, броуновское движение), то она начнет принимать конформацию с более низкой потенциальной энергией. То есть, источником движения молекулярной машины является энергия теплового движения отдельных ее составляющих, а устройство машины таково, что это движение приводит к нужному

результату. При этом молекулярная машина потребляет энергию, которая, в основном, идет на изменение состояния тех или иных связей.

Сейчас остановимся на инициации транскрипции. Как уже говорилось, инициация осуществляется с участием σ -субъединицей. Она взаимодействует со структурой ДНК, которая называется промотор. Она имеет у кишечной палочки такую структуру. За десять нуклеотидов до точки инициации находится ТАТА-бокс. Не обязательно стоит именно такая последовательность, но она является "идеальной" последовательностью для взаимодействия с σ -субъединицей, то есть такой, с которой транскрипция иницируется наиболее эффективно. Замена отдельных нуклеотидов в этой последовательности снижает эффективность инициации транскрипции. Еще примерно за 35 нуклеотидов до него находится структура, называемая «-35». Эту последовательность также распознает σ -субъединица. Эту структуру (сочетание последовательностей "-10" и "-35") назвали классическим промотором, т.к. она была описана первой. Но оказалось, что устройство промотора может быть и другим. Этот вариант включает в себя тот же ТАТА-бокс, но нет последовательности «-35», однако есть дополнительно два нуклеотида, и этого достаточно, чтобы σ -субъединица распознала промотор.

Эта структура называется расширенным промотором. σ -субъединица РНК-полимеразы садится на промотор в ДНК и разными частями белковой молекулы взаимодействует с частями промотора. Распознает его σ -субъединица через большую бороздку ДНК. После того, как σ -субъединица в составе кор-фермента связалась с промотором, ДНК на этом участке начинает плавиться (расплетаются нити ДНК). В паре А-Т связи между нуклеотидами разрываются легче, чем в паре Г-Ц, так как последняя содержит 3 водородных связи, а первая – две. Промотор содержит пары А-Т, поэтому плавится он достаточно легко. И затем начинается синтез РНК, растущая цепь РНК выталкивает σ -субъединицу и происходят еще другие

изменения, которые вызывают диссоциацию σ -субъединицы от кор-фермента.



Если небольшой кусочек белка отрезать и посмотреть, как изменились функции белка, то можно понять, какие были функции у отрезанного кусочка. В нашем случае сделали по-другому. Взяли две ДНК-полимеразы, одну взяли из кишечной палочки, а другую – из теплолюбивой бактерии (термофильной), которая растет при 800 С, (в лабораторных условиях их растят в колбе, которая находится в термостате в почти кипящей воде, в естественных условиях они живут в горячих источниках, есть такие, которые могут жить при 980С), следовательно оптимум работы ее РНК-полимеразы и σ -субъединицы – 800С, (на рисунке σ -субъединица термофильной бактерии показана красным, а кишечной палочки - желтым), а у кишечной палочки наиболее эффективная работа идет при температуре человеческого тела, (так как она живет в кишечнике). У ее σ -субъединицы всего четыре части, разрезали белок и сшивали эту σ -субъединицу с кусочком от σ -субъединицы термофильной бактерии. И потом разные кусочки от термофильной бактерии

вставляли, заменяя ими разные фрагменты σ -субъединицы. Затем смотрели, активен ли полученный гибридный белок при 200 С или нет. Термофильная бактерия при такой температуре не работает, для нее это слишком холодно, а кишечная палочка активна. На рисунке видно, что при данной температуре работает только та комбинация, при которой у σ -субъединицы первая и вторая часть от кишечной палочки, а третья и четвертая от термофильной бактерии. Таким образом, делают вывод, что температуру работы σ -субъединицы определяют первая и вторая составные части.

На самом деле разрезают не белок, а ДНК, потом кусочки ДНК от разных бактерий сшивают вместе и затем вводят в бактерию, там при активизации этой части ДНК синтезируется гибридный белок. Эта технология относится к генной инженерии, она была разработана в 70-х годах.

Еще одной особенностью транскрипции является то, что кор-фермент бактериальной клетки один и тот же, а σ -субъединицы могут быть разными. У кишечной палочки всего 7 σ -субъединиц, они узнают разные промоторы. Зачем это нужно? Если клетке срочно нужно переключить синтез белков с одной группы генов на другую, она может использовать разные σ -субъединицы. Например, есть гены теплового шока, если кишечную палочку подогреть до состояния, когда жить ей станет очень тяжело, она включает аварийную систему сопротивления тепловому шоку, сопротивления тем разрушениям, которые произошли в клетке. В эту систему входит тот набор генов, который в норме работать не должен, перед этими генами свой особый промотор. И тогда другая σ -субъединица, не основная, синтезируется и активирует эти гены. То есть смена субъединицы – это смена программы работы генов. Это способ регуляции работы генов.

3.4.3. Трансляция

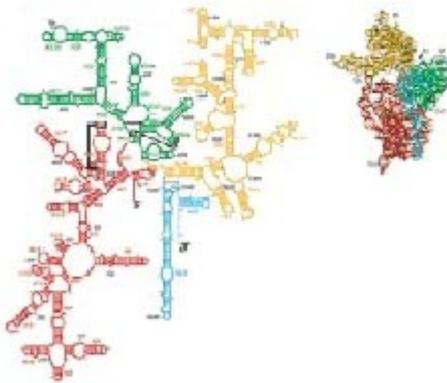
Трансляция – синтез белков. Она проводится рибосомами. Рибосома состоит из двух субчастиц: большой и малой.



Рибосома состоит из большой и малой субъединицы.

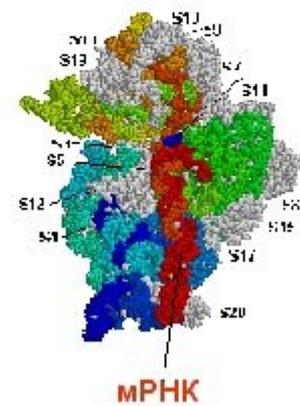
Основу структуры каждой субъединицы составляет сложным образом свернутая рРНК.

К каркасу из рРНК присоединяются рибосомные белки.



Вторичная и третичная структура рРНК малой субъединицы

(по Wimberly et al., Nature 2000, 407: 327-339)



Структура малой субъединицы

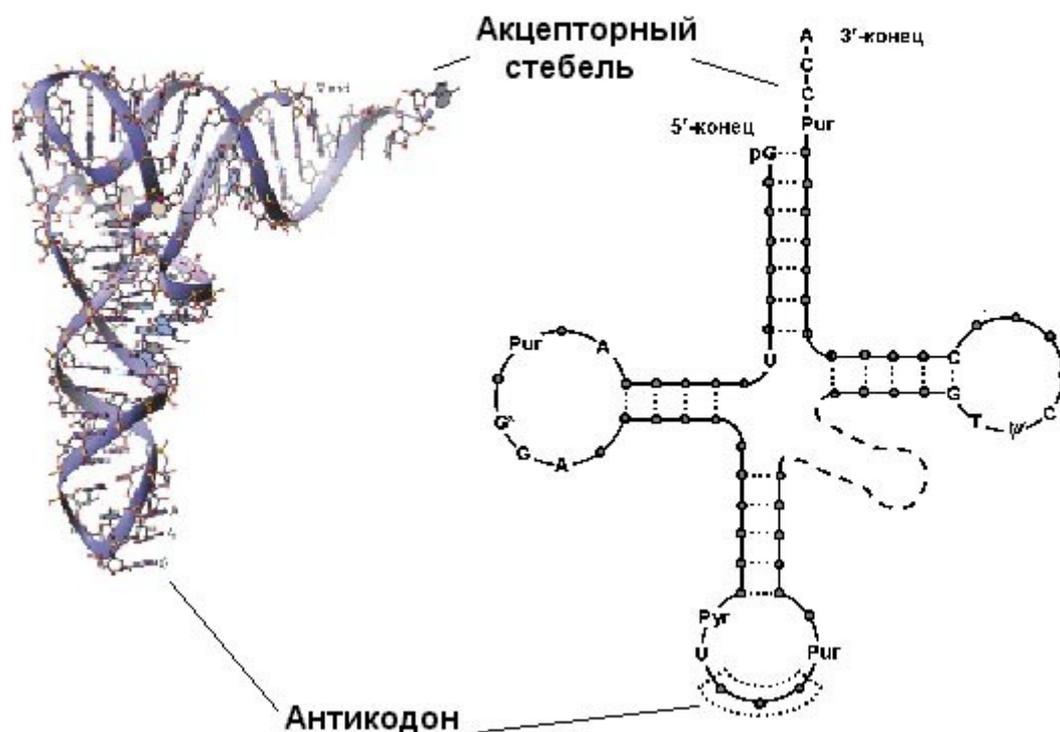
Каждая субчастица состоит из нескольких десятков белков, каждый из которых уже изучен, известно, каким образом каждый белок уложен в субчастицу. При исследовании белков используют метод электрофореза, то есть в электрическом поле в специальном геле или специальном носителе молекулы белков разъединяются в зависимости от их заряда и молекулярного веса, то есть под действием поля они начинают двигаться и могут отодвигаться друг от друга на разное расстояние. Другим методом разделения белков является хроматография, в результате этого метода на носителе получают пятнышки, каждый из которых соответствует отдельному белку.

Белки в рибосоме держатся на каркасе, состоящем из рибосомной РНК. Формирование рибосомы начинается с того, что рибосомная РНК сворачивается и на нее в определенном порядке начинают налипать белки.

На рисунке представлена рибосомная РНК. В ней самокомплементарные участки нити РНК спариваются, образуя шпильки (вторичная структура), и затем РНК сворачивается (третичная структура РНК), образуя каркас субчастиц.

Еще один вид РНК, участвующей в синтезе белка, это транспортная РНК (тРНК). Молекулы тРНК относительно небольшие (по сравнению с рибосомной или матричной РНК). Все тРНК имеют общую вторичную структуру. За счет спаривания комплементарных участков молекулы тРНК образуется три "стебля" с петлями на концах и один "стебель", образованный 5'- и 3'-концами молекулы тРНК (иногда образуется еще дополнительная пятая петля). Изображение этой структуры похоже на крест или клеверный лист. "Голова" на этом листе представлена антикодонной петлей, здесь находится антикодо – те три нуклеотида, которые комплементарно взаимодействуют с кодоном в мРНК. Противоположный антикодонной петле стебель, образованный концами молекулы, называется акцепторным стеблем – сюда присоединяется соответствующая аминокислота. Распознают подходящие друг другу тРНК и аминокислоты специальные ферменты, называемые аминоацил-тРНК синтетазами. Для каждой аминокислоты есть своя аминоацил-тРНК синтетаза.

СТРУКТУРА тРНК



В рибосоме находится матричная РНК (мРНК). С кодоном (три нуклеотида) мРНК комплементарно связан антикодон транспортной РНК, на которой висит остаток аминокислоты. На рисунке видна такая структура (тРНК вместе с аминокислотой, которая называется аминоцил-тРНК).

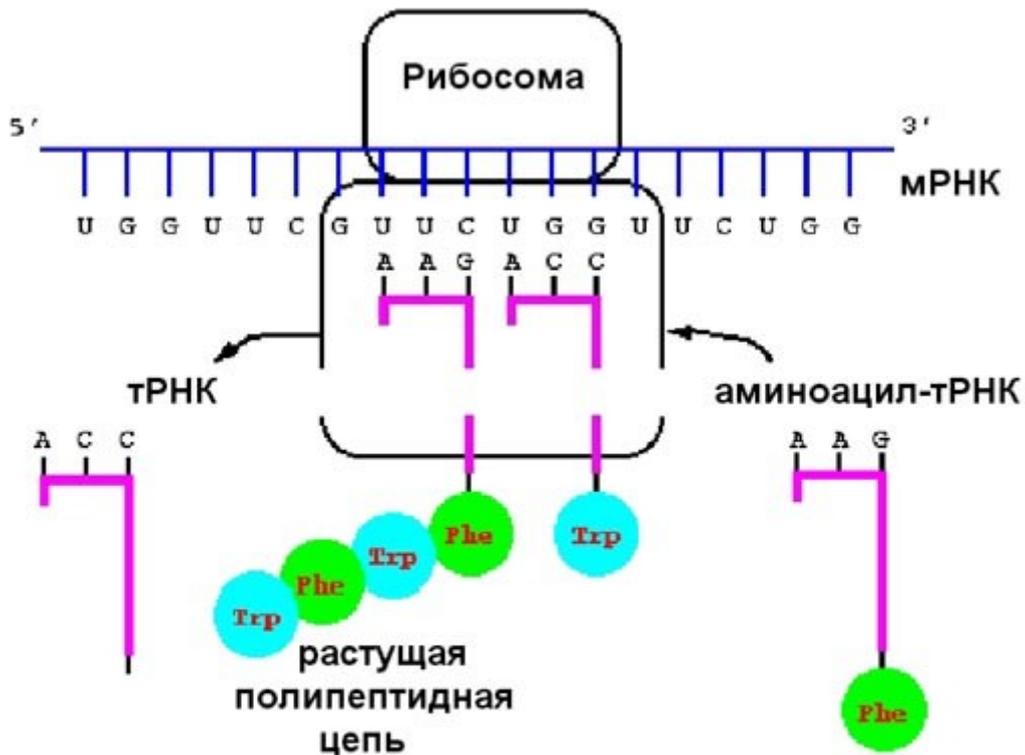
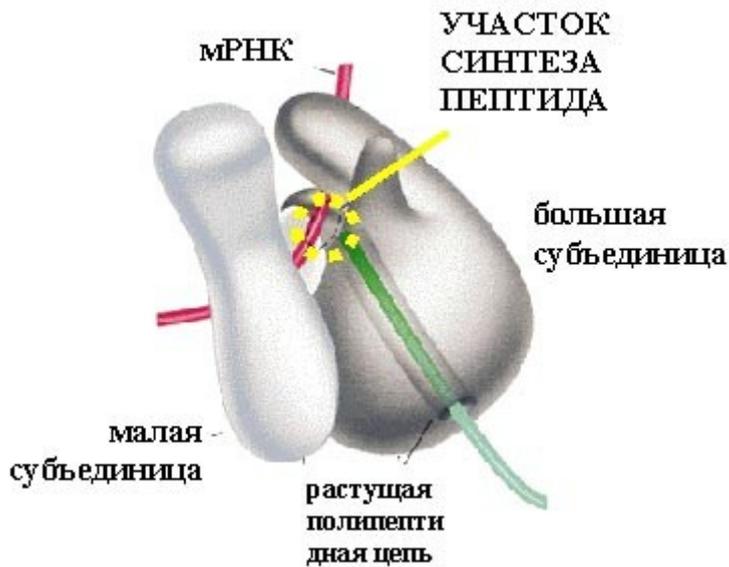


СХЕМА БИОСИНТЕЗА БЕЛКА

Процесс трансляции, также как и процесс транскрипции, связан с перемещением вдоль молекулы нуклеиновой кислоты, разница в том, что рибосома шагает на три нуклеотида, в то время как РНК-полимераза - на один.

Аминоцил т-РНК входит в рибосому, комплементарно связываясь с кодоном мРНК, затем происходит реакция при которой аминокислотные остатки связываются друг с другом, а т-РНК удаляется.



"Словарь" для перевода с языка нуклеотидов на язык аминокислот называется генетическим кодом. Аминокислот - 20, нуклеотидов – 4, число комбинаций из 4 по 2 = 16, а аминокислот 20, поэтому кодировка не двух, а трехбуквенная, каждая тройка называется кодоном. Каждая аминокислота кодируется тремя нуклеотидами в мРНК (которая, в свою очередь, кодируется ДНК).

		ВТОРОЙ НУКЛЕОТИД												
		U			C			A			G			
ПЕРВЫЙ НУКЛЕОТИД	U	UUU	Phe	F	UCU			UAU	Tyr		UGU	Cys	C	ТРЕТИЙ НУКЛЕОТИД
		UUC	Phe		UCC	Ser	S	UAC	Tyr	O	UGC	Cys		
		UUA	Leu		UCA			UAA	Term		UGA	Term		
		UUG	Leu		UCG			UAG	Term		UGG	Trp	W	
	C	CUU	Leu		CCU	Pro	P	CAU	His	H	CGU			ТРЕТИЙ НУКЛЕОТИД
		CUC	Leu	L	CCC	Pro	P	CAC	His		CGC	Arg		
		CUA	Leu		CCA			CAA	Gln	Q	CGA			
		CUG	Leu		CCG			CAG	Gln		CGG			
	A	AUU	Ile		ACU	Thr	T	AAU	Asn	N	AGU	Ser		ТРЕТИЙ НУКЛЕОТИД
		AUC	Ile	I	ACC	Thr	T	AAC	Asn		AGC	Ser		
		AUA	Ile		ACA			AAA	Lys	K	AGA	Arg	R	
		AUG	Met	M	ACG			AAG	Lys		AGG	Arg		
	G	GUU	Val		GCU	Ala	A	GAU	Asp	D	GGU			ТРЕТИЙ НУКЛЕОТИД
		GUC	Val	V	GCC	Ala	A	GAC	Asp		GGC	Gly	G	
		GUA	Val		GCA			GAA	Glu	E	GGA			
		GUG	Val		GCG			GAG	Glu		GGG			

В таблице на рисунке боковые столбцы кодируют левую и правую букву кодона, верхняя строка – среднюю. Например кодон AUG кодирует

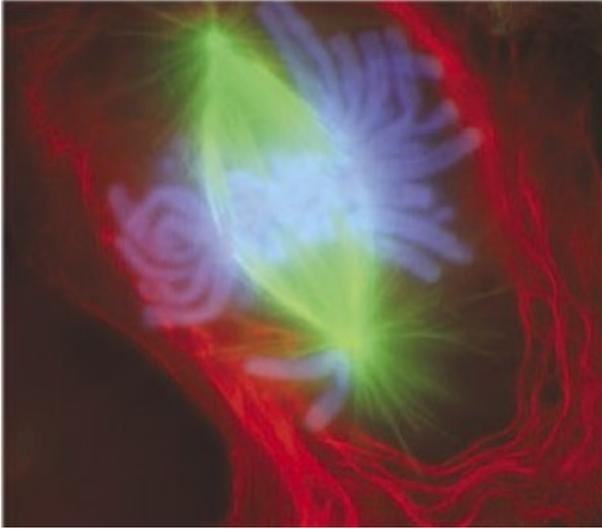
аминокислоту метионин. Число комбинаций из 4 по 3 = 64, то есть некоторые аминокислоты кодируются несколькими кодонами. Три кодона не кодируют никакую аминокислоту, они называются терминирующими. Когда они попадают в мРНК, рибосома прекращает свою работу и готовая полипептидная цепь выбрасывается наружу.

Таблица генетического кода была составлена в 60-х годах. Начало положили Ниренберг и Маттею. Они пытались производить в пробирке эксперименты на клеточных экстрактах, к которым были добавлены искусственные матрицы РНК. В то время считалось, что кодоны, состоящие из одного нуклеотида (UUU или AAA) не кодируют аминокислоты. Ниренберг и Маттеи использовали полиУ-РНК (то есть состоящую только из урацилов) в качестве контроля в своих опытах, но именно в этой пробирке прошла реакция. Стало ясно, что кодон UUU кодирует аминокислоту фенилаланин. Затем была составлена таблица генетического кода.

Генетический код универсален. Он один и тот же у всех микроорганизмов. Есть небольшие отличия в генетическом коде митохондрий.

Генетическим кодом называется таблица соответствия кодонов аминокислотам. Когда журналисты пишут о том, что недавно расшифрован генетический код человека – это грубая терминологическая ошибка. Генетический код человека расшифрован тогда же, когда и всех остальных живых существ – в 60-х годах XX века. Недавно расшифрован геном человека, то есть полная последовательность нуклеотидов всех молекул ДНК.

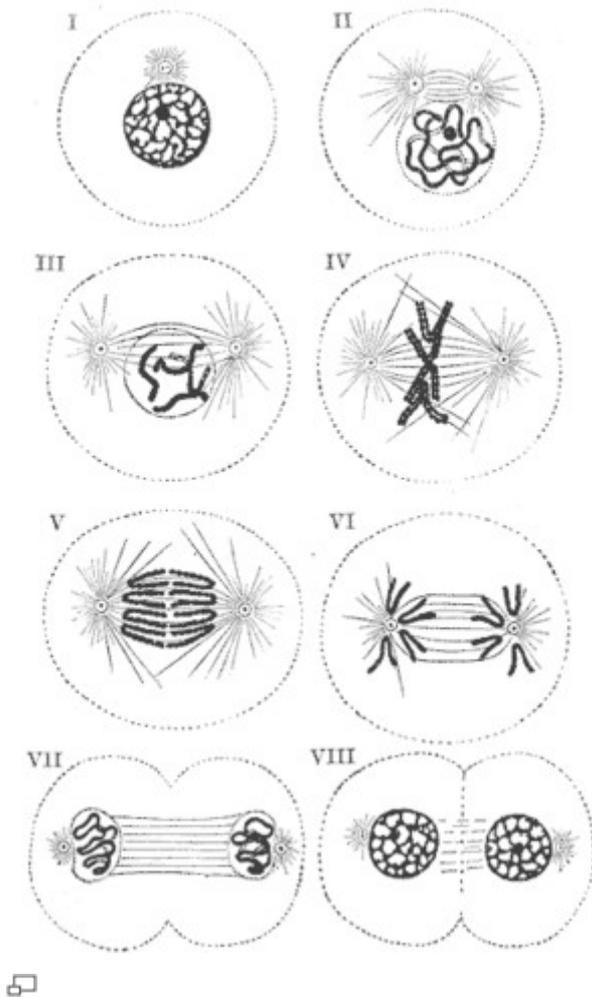
3.5. Митоз



Ранняя анафаза митоза в клетке почки тритона (световой микроскоп, иммунофлюоресценция). Микротрубочки зелёные, хромосомы голубые.

Митоз (реже: **кариокинез** или **непрямое деление**) — деление ядра эукариотической клетки с сохранением числа хромосом. В отличие от мейоза, митотическое деление протекает без осложнений в клетках любой ploидности, поскольку не включает как необходимый этап конъюгацию гомологичных хромосом в профазе.

Фазы митоза



Митоз. I—III — профаза; IV — метафаза; V—VI — анафаза; VII—VIII — телофаза.

Митоз — лишь одна из частей клеточного цикла, но он достаточно сложен, и в его составе, в свою очередь, были выделены пять фаз: профаза, прометафаза, метафаза, анафаза и телофаза. Удвоение хромосом и центриолей (в клетках животных) происходит еще в ходе интерфазы. В результате этого, в митоз хромосомы вступают уже удвоенными, напоминающими букву X (идентичные копии материнской хромосомы соединены друг с другом в области центромеры).

- В **профазе** происходит конденсация хромосом и начинается формирование веретена деления. В клетках животных начинается расхождение пары центриолей (полюсов веретена).

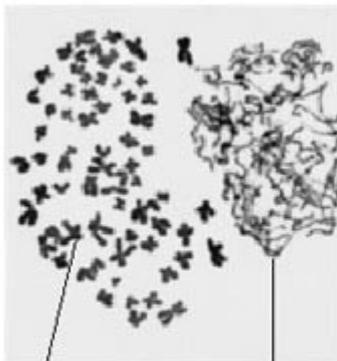
- **Прометафаза** начинается с разрушения ядерной оболочки. Хромосомы начинают двигаться и их кинетохоры вступают в контакт с микротрубочками веретена деления, а полюса продолжают расхождение друг от друга. К концу прометафазы формируется веретено деления.
- В **метафазе** движения хромосом почти полностью замирают, и кинетохоры хромосом располагаются на «экваторе» (на равном расстоянии от «полюсов» ядра) в одной плоскости, образуя так называемую метафазную пластинку. Важно отметить, что они остаются в таком положении в течение довольно длительного времени. В это время в клетке происходят существенные перестройки, которые «разрешают» последующее расхождение хромосом. Обычно в связи с этим метафаза — наиболее удобное время для подсчета хромосомных чисел.
- В **анафазе** хромосомы делятся (соединение в районе центромеры разрушается) и расходятся к полюсам деления. Параллельно полюса веретена также расходятся друг от друга.
- В **телофазе** происходит разрушение веретена деления и образование ядерной оболочки вокруг двух групп хромосом, которые деконденсируются и образуют дочерние ядра.

Варианты митоза

Следует отметить, что в разных группах живых организмов митоз протекает несколько по-разному. Описанный выше вариант митоза называется *открытый ортомитоз* (ядерная оболочка разрушается, веретено деления прямое, поскольку продукты деления клеточного центра располагаются на противоположных полюсах ядра). Характерен для многоклеточных животных, многоклеточных растений и ряда простейших.

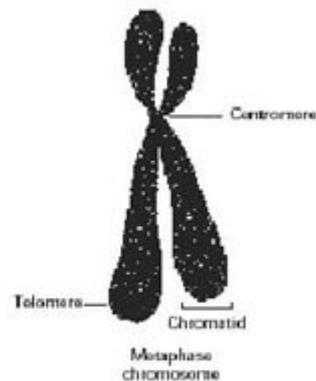
В некоторых группах простейших продукты деления клеточного центра в анафазе не достигают противоположных сторон ядра, в результате чего микротрубочки веретена деления располагаются под углом, напоминая букву V (такой вариант деления получил название *плевромитоз*). В ряде случаев митоз происходит без разрушения ядерной оболочки (*закрытый митоз* - например, митоз микронуклеусов инфузорий, динофлагеллят, эвгленовых, многих групп грибов). Иногда в ядерной оболочке при митозе образуются крупные отверстия, через коорые в ядро заходят нити веретена, но в целом ядерная оболочка сохраняется (*полузакрытый митоз*, например, у хламидомонады). Среди закрытых митозов встречаются варианты с внутриядерным и с внеядерным веретеном деления (к последним относится митоз динофлагеллят и некоторых других групп жгутиконосцев). Наконец, клеточный центр может содержать центриоли (как, например, у животных) или не содержать их (как, например, у [цветковых](#) растений). Соответственно, различают также *центриолярный* и *ацентриолярный* митоз.

Митотические хромосомы



Митотическая
пластинка

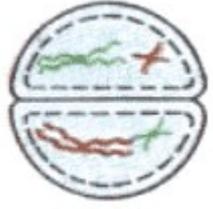
G₁



Митотическая хромосома
состоит из двух хроматид

3.6. Мейоз

Схема мейоза

Ход мейоза		
Фазы	Процессы	
Первое деление мейоза		
Профаза I		Спаривание гомологичных хромосом (одна из них – материнская, другая - отцовская). Образование веретена деления
Метафаза I		Расположение гомологичных хромосом по экватору
Анафаза I		Разделение пар хромосом (состоящих из двух хроматид) и перемещение их к полюсам
Телофаза I		Образование дочерних клеток
Второе деление мейоза		
Профаза II		Возникшие в телофазе I дочерние клетки проходят митотическое деление. Центромеры делятся, хроматиды хромосом обеих дочерних клеток расходятся к их полюсам
Метафаза II		
Анафаза II		

Ход мейоза		
Фазы		Процессы
Телофаза II		Образование четырех гаплоидных ядер или клеток (образование спор у мхов и папоротников)

Процессы интерфазы

Периоды интерфазы	Процессы, сопровождающие периоды
а) пресинтетический период	- создаются цитоплазматические структуры;
	- в ядре синтезируются РНК;
	- на рибосомах образуются строительные белки и белки-ферменты;
	- в хлоропластах и митохондриях происходит синтез АТФ, накопление энергии.
б) синтетический период	- в ядре синтезируется ДНК (редупликация);
	- число молекул ДНК в каждой хромосоме удваивается;
	- процесс самоудвоения молекул ДНК определяет возможность передачи наследственности.
в) постсинтетический период	- продолжается синтез белков и накопление энергии;
	- заканчивается подготовка к делению, в котором и завершается интерфаза.

Процессы мейоза

Этапы	Характеристика мейоза	
	Первое деление	Второе деление
Профаза	хромосомы спирализуются и связываются;	перестройка ядра для деления.
	исчезает ядерная оболочка и ядрышко;	
	формируется ахроматиновое веретено	
Метафаза	хромосомы собираются в экваториальной плоскости;	хромосомы собираются на экваторе и расщепляются на хроматиды.
	к каждой хромосоме присоединяется нить ахроматинового веретена.	
Анафаза	к полюсам движутся двуххроматидные хромосомы;	хроматиды уходят к полюсам.
	уменьшается число хромосом.	
Телофаза	вокруг хромосом образуется ядерная оболочка;	из двух гаплоидных клеток возникают четыре.
	происходит деление цитоплазмы;	
	образуется две новые клетки.	

Мейоз (или **редукционное деление** клетки) — деление ядра эукариотической клетки с уменьшением числа хромосом в два раза. Происходит в два этапа (редукционный и эквационный этапы мейоза). Мейоз не следует смешивать с гаметогенезом — образованием специализированных половых клеток, или гамет, из недифференцированных стволовых.

С уменьшением числа хромосом в результате мейоза в жизненном цикле происходит переход от диплоидной фазы к гаплоидной.

Восстановление ploидности (переход от гаплоидной фазы к диплоидной) происходит в результате полового процесса.

В связи с тем, что в профазе первого, редукционного, этапа происходит попарное слияние (конъюгация) гомологичных хромосом, правильное протекание мейоза возможно только в диплоидных клетках или в чётных полиплоидах (тетра-, гексаплоидных и т. п. клетках). Мейоз может происходить и в нечётных полиплоидах (три-, пентаплоидных и т. п. клетках), но в них, из-за невозможности обеспечить попарное слияние хромосом в профазе I, расхождение хромосом происходит с нарушениями, которые ставят под угрозу жизнеспособность клетки или развивающегося из неё многоклеточного гаплоидного организма.

Этот же механизм лежит в основе стерильности межвидовых гибридов. Поскольку у межвидовых гибридов в ядре клеток сочетаются хромосомы родителей, относящихся к различным видам, хромосомы обычно не могут вступить в конъюгацию. Это приводит к нарушениям в расхождении хромосом при мейозе и, в конечном счете, к нежизнеспособности половых клеток, или гамет. Определенные ограничения на конъюгацию хромосом накладывают и хромосомные мутации (масштабные делеции, дупликации, инверсии или транслокации).

Фазы мейоза

Мейоз состоит из двух последовательных делений с короткой интерфазой между ними.

- **Профаза I** — профаза первого деления очень сложная и состоит из 5 стадий:
 - Фаза **лептотены** или **лептонемы** — конденсация ДНК с образованием хромосом в виде тонких нитей.

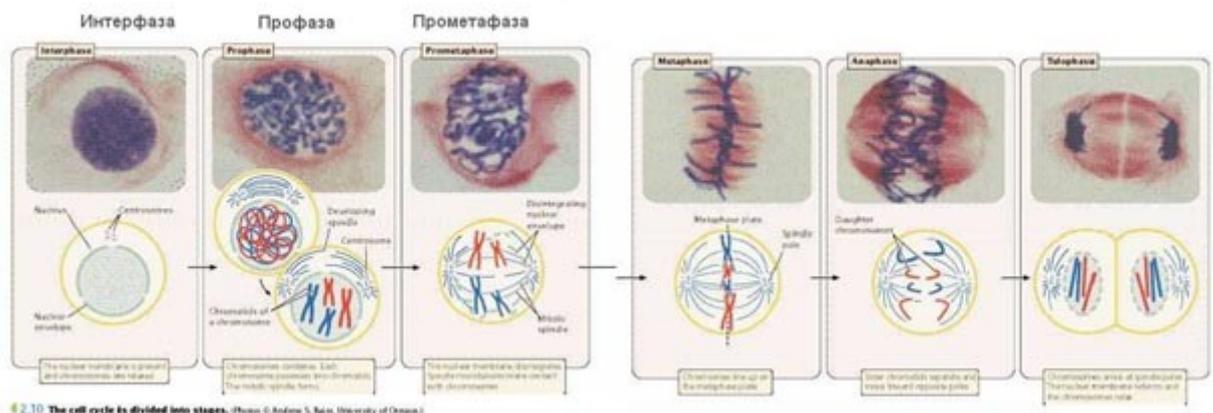
- **Зиготена** или **зигонема** — конъюгация (соединение) гомологичных хромосом с образованием структур, состоящих из двух соединённых хромосом, называемых тетрадами или бивалентами.
 - **Пахитена** или **пахинема** — кроссинговер (перекрест) обмен участками между гомологичными хромосомами; гомологичные хромосомы остаются соединёнными между собой.
 - **Диплотена** или **диплонема** — происходит частичная деконденсация хромосом, при этом часть генома может работать, происходят процессы транскрипции (образование РНК), трансляции (синтез белка); гомологичные хромосомы остаются соединёнными между собой.
 - **Диакинез** — ДНК снова максимально конденсируется, синтетические процессы прекращаются, растворяется ядерная оболочка; гомологичные хромосомы остаются соединёнными между собой.
- **Метафаза I** — бивалентные хромосомы выстраиваются вдоль экватора клетки.
 - **Анафаза I** — микротрубочки сокращаются, биваленты делятся и хромосомы расходятся к полюсам. Важно отметить, что, из-за конъюгации хромосом в зиготене, к полюсам расходятся целые хромосомы, состоящие из двух хроматид каждая, а не отдельные хроматиды, как в митозе.
 - **Телофаза I** — хромосомы деспирализуются и появляется ядерная оболочка.

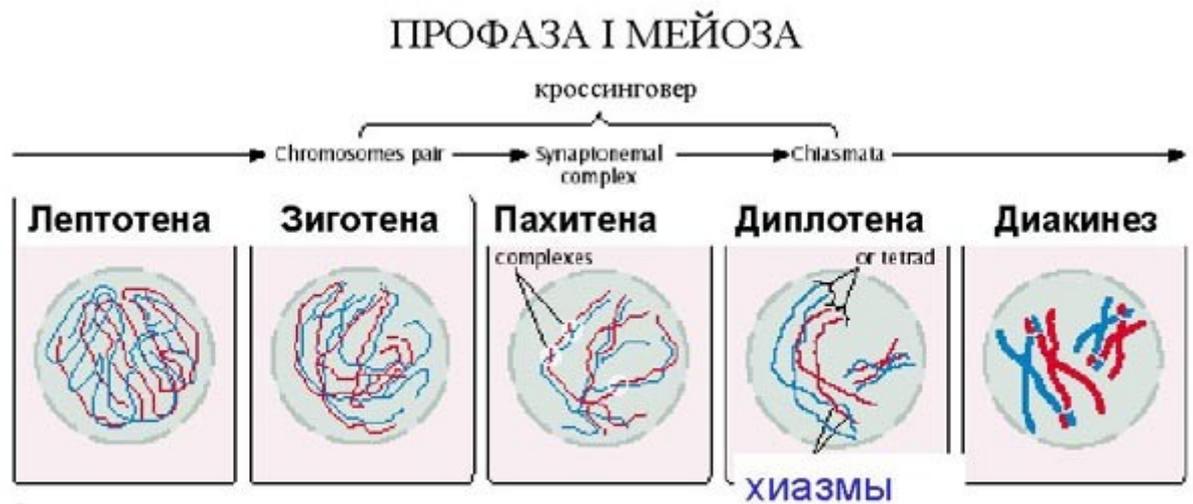
Второе деление мейоза следует непосредственно за первым, без выраженной интерфазы: S-период отсутствует, поскольку перед вторым делением не происходит редупликации ДНК.

- **Профаза II** — происходит конденсация хромосом, клеточный центр делится и продукты его деления расходятся к полюсам ядра, разрушается ядерная оболочка, образуется веретено деления.
- **Метафаза II** — унивалентные хромосомы (состоящие из двух хроматид каждая) располагаются на «экваторе» (на равном расстоянии от «полюсов» ядра) в одной плоскости, образуя так называемую метафазную пластинку.
- **Анафаза II** — униваленты делятся и хроматиды расходятся к полюсам.
- **Телофаза II** — хромосомы деспирализуются и появляется ядерная оболочка.

В результате из одной диплоидной клетки образуется четыре гаплоидных клетки. В тех случаях, когда мейоз сопряжён с гаметогенезом (например, у многоклеточных животных), при развитии яйцеклеток первое и второе деления мейоза резко неравномерны. В результате формируется одна гаплоидная яйцеклетка и два так называемых редуционных тельца (абортивные дериваты первого и второго делений).

ФАЗЫ ПЕРВОГО ДЕЛЕНИЯ МЕЙОЗА





Кроссинговер - обмен частями между гомологичными хромосомами (отцовскими и материнскими) происходит в профазе I мейоза.

3.7. Конъюгация

Конъюгация (от лат. conjugatio - соединение). Конъюгация хромосом - попарное временное сближение гомологичных хромосом, во время которого между ними может произойти обмен гомологичными участками. После конъюгации хромосомы расходятся.

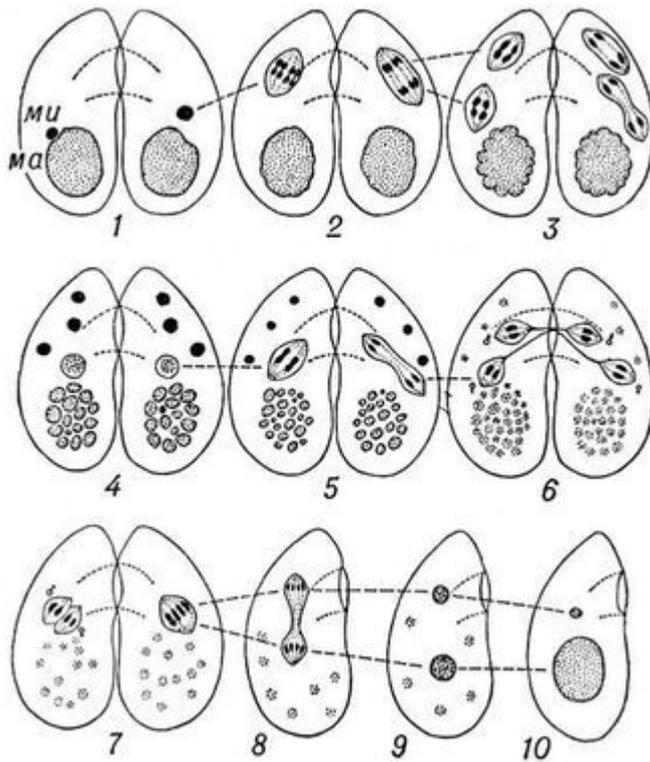
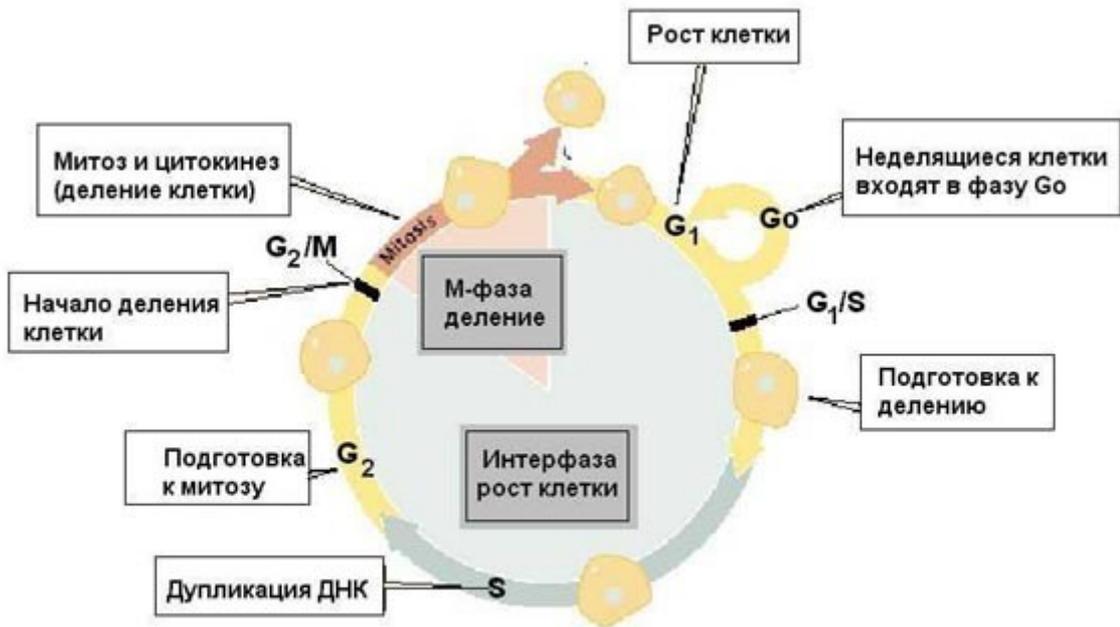
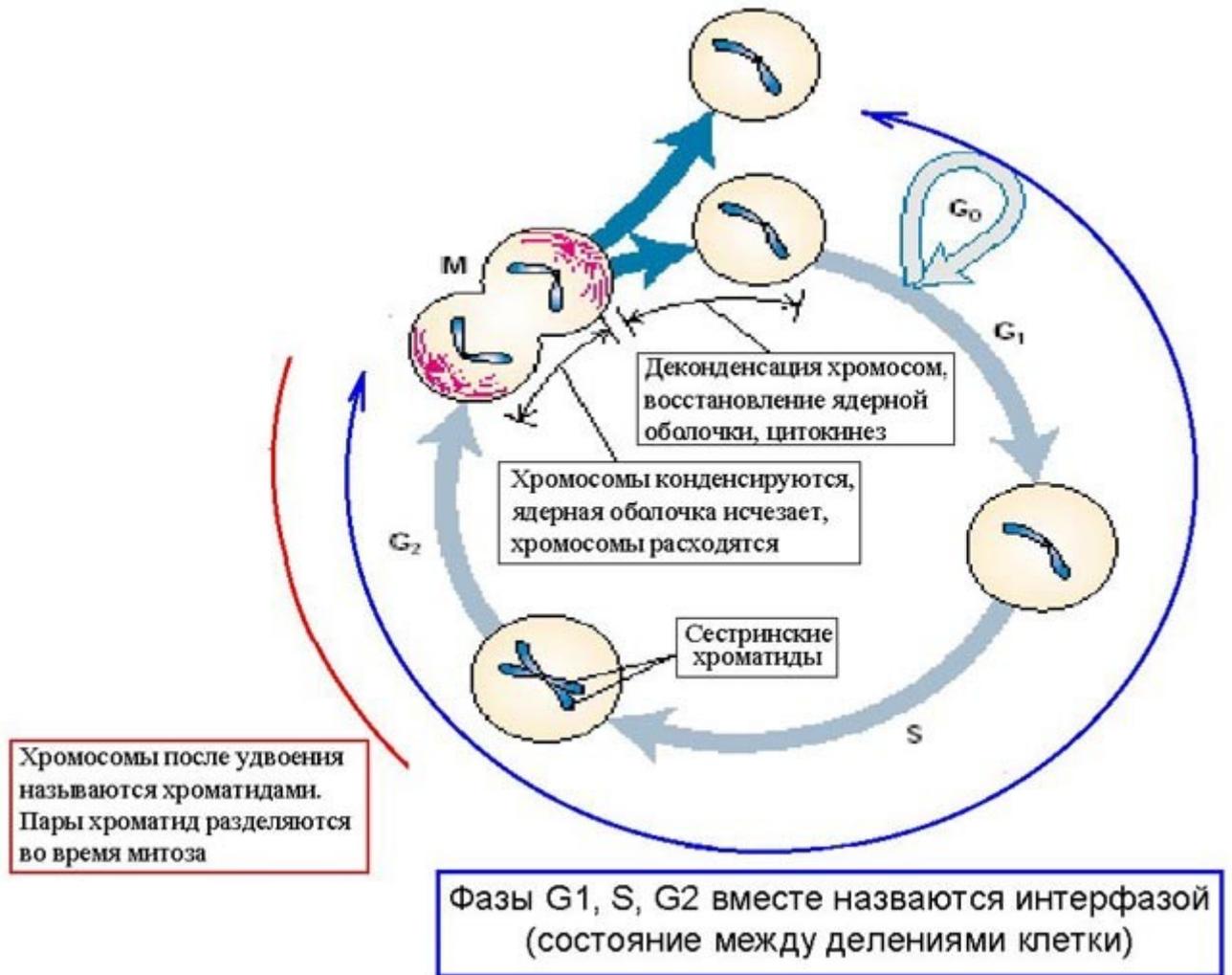


Схема конъюгации у инфузорий: 1 — микронуклеус (ми) и макронуклеус (ма); 2 — первое деление микронуклеусов, видны 4 хромосомы в каждом; 3 — второе деление, при котором число хромосом редуцируется до 2; 4 — по 3 из образовавшихся микронуклеусов уплотняются и гибнут; 5 — третье деление микронуклеуса; 6 и 7 — обмен ядрами (σ — подвижное ядро, ♀ — остающееся в клетке ядро; при их слиянии восстанавливается двойной набор хромосом); 8 — 10 — образование нового макронуклеуса за счёт деления микронуклеуса.

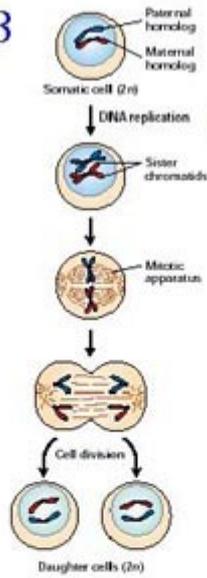
3.8. Иллюстративный материал по общей цитологии



Клеточный цикл



МИТОЗ



репликация ДНК

Деление клетки

Дочерние клетки (2n)

МЕЙОЗ



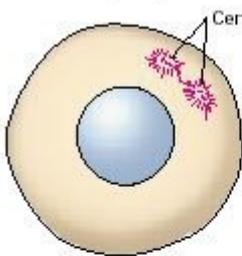
кроссинговер

Первое мейотическое деление клетки

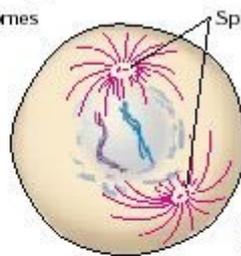
Второе мейотическое деление клетки

Гаметы (1n)

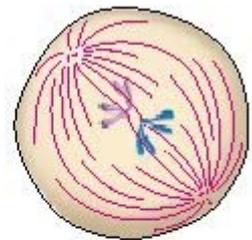
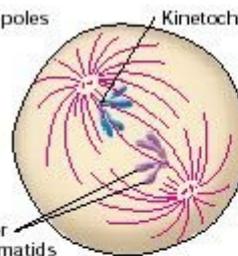
Интерфаза (G₂)



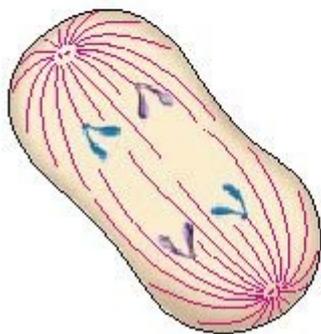
Профаза



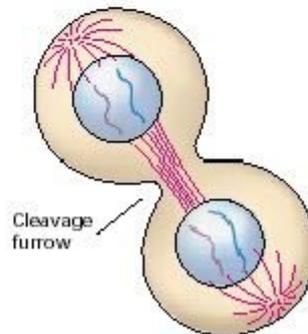
Метафаза



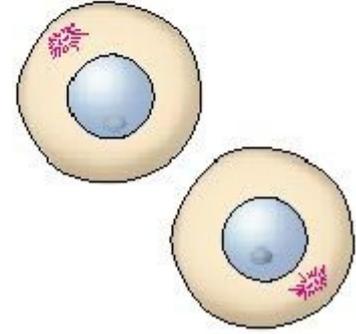
Анафаза



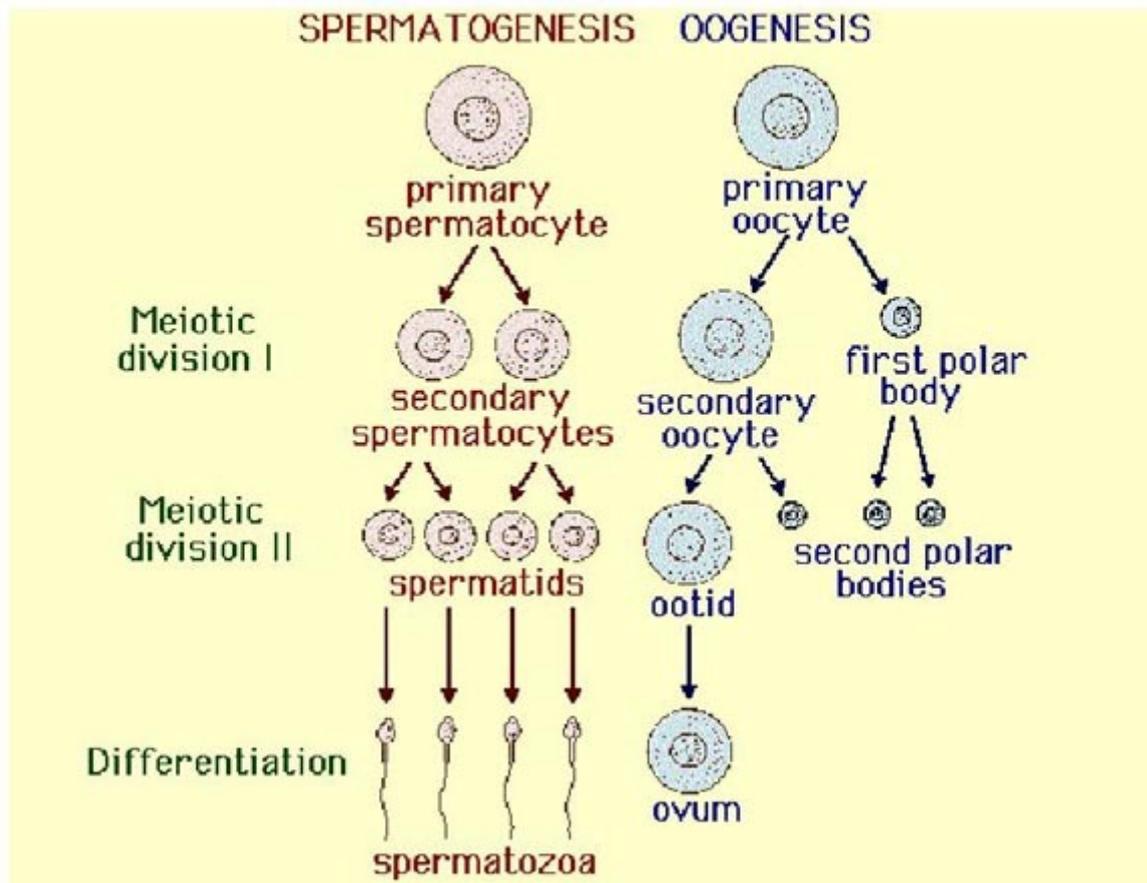
Телофаза

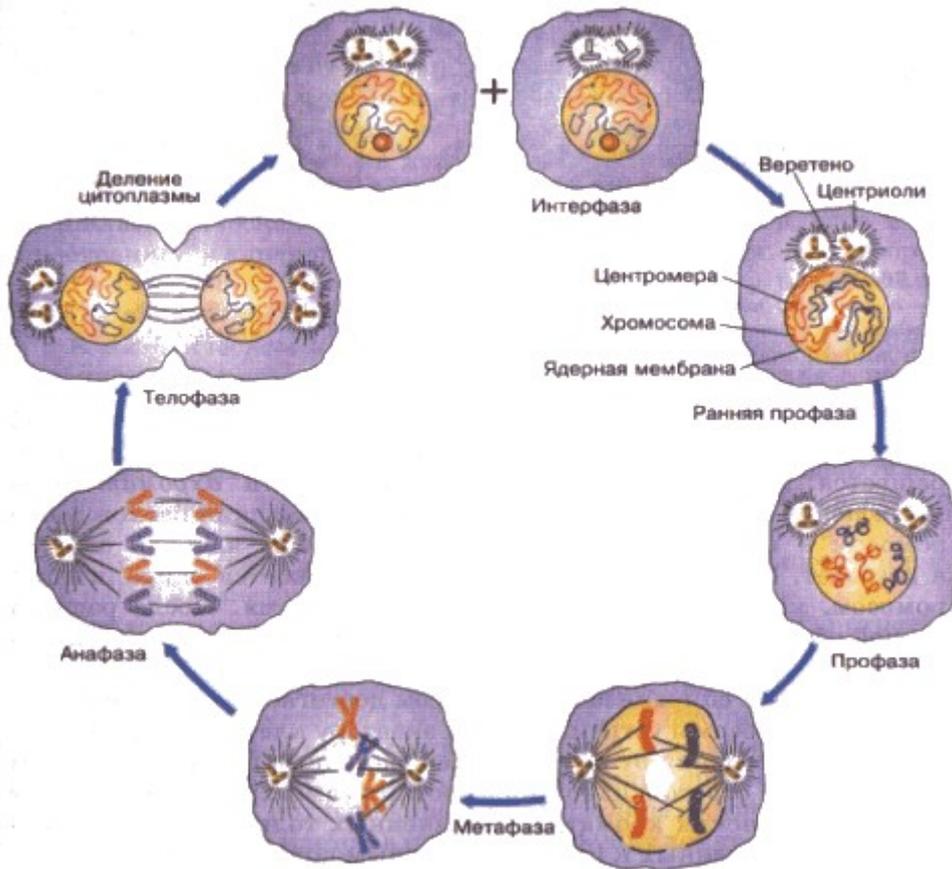


Интерфаза (G₂)



СПЕРМАТОГЕНЕЗ II ООГЕНЕЗ





4. КЛЮЧЕВЫЕ ПОНЯТИЯ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

4.1. Электронные облака - орбитали

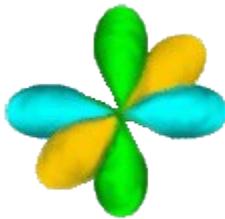
Единственный электрон атома водорода образует вокруг ядра **сферическую орбиталь** - шарообразное электронное облако, вроде неплотно намотанного клубка пушистой шерсти или ватного шарика.

Сферическую атомную орбиталь ученые договорились называть **s-орбиталью**. Она самая устойчивая и располагается довольно близко к ядру.

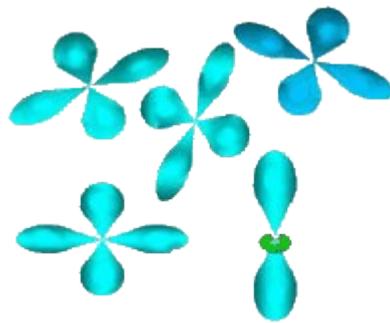
Чем больше энергия электрона в атоме, тем быстрее он вращается, тем сильнее вытягивается область его пребывания и наконец превращается в гантелеобразную ***p*-орбиталь**:



Электронное облако такой формы может занимать в атоме **три положения** вдоль осей координат пространства x , y и z . Это легко объяснимо:



дальше друг от друга.



ведь все электроны заряжены отрицательно, поэтому электронные облака **взаимно отталкиваются** и стремятся разместиться как можно



Все вместе три электронных облака, которые называют p_x -, p_y - или p_z -орбиталями, образуют симметричную геометрическую фигуру, в центре которой находится атомное ядро. Она похожа на шестиконечный помпончик или на тройной бант - кому как нравится.

Итак, p -орбиталей может быть три. Энергия их, конечно, одинакова, а расположение в пространстве - разное.

Кроме s - и p -орбиталей, существуют электронные орбитали еще более сложной формы; их обозначают буквами d и f . Попадающие сюда электроны приобретают еще больший запас энергии, двигаются по сложным путям, и в итоге получают сложные и красивые объемные геометрические фигуры.

Все ***d*-орбитали** (а их может быть уже пять) одинаковы по энергии, но по-разному расположены в пространстве. Да и по форме, напоминающей перевязанную лентами подушечку, одинаковы только четыре. А пятая - вроде гантели, продетой в бублик.

4.2. Квантово-механическая модель ковалентной связи по методу валентных связей на примере молекулы водорода

В 1927 г. уравнение Шрёдингера было решено для молекулы водорода немецкими физиками В.Гейтлером и Ф.Лондоном. Это была первая удачная попытка применения квантовой механики к решению проблем связи. Их работа заложила основы метода валентных связей, или валентных схем (ВС).

Результаты расчета можно представить графически в виде зависимостей сил взаимодействия между атомами (рис. 4.1, а) и энергии системы (рис. 4.1, б) от расстояния между ядрами атомов водорода. Ядро одного из атомов водорода поместим в начало координат, а ядро второго будем приближать к ядру первого атома водорода вдоль оси абсцисс. Если спины электронов антипараллельны, силы притяжения (см. рис. 4.1, а, кривая I) и силы отталкивания (кривая II) будут нарастать. Результирующая этих сил представлена кривой III. Сначала преобладают силы притяжения, затем – отталкивания. Когда расстояние между ядрами становится равным $r_0 = 0,074$ нм, сила притяжения уравновешивается силой отталкивания. Равновесию сил соответствует минимальная энергия системы (см. рис. 4.1, б, кривая IV) и, следовательно, наиболее устойчивое состояние. Глубина «потенциальной ямы» представляет энергию связи $E_{\text{H-H}}^0$ в молекуле H_2 при абсолютном нуле. Она составляет 458 кДж/моль. Однако при реальных температурах на разрыв связи требуется несколько меньшая энергия $E_{\text{H-H}}$, которая при 298К (25 °С) равна 435 кДж/моль. Разность этих энергий в молекуле H_2 является энергией колебаний атомов водорода ($E_{\text{кол}} = E_{\text{H-H}}^0 - E_{\text{H-H}} = 458 - 435 = 23$ кДж/моль).

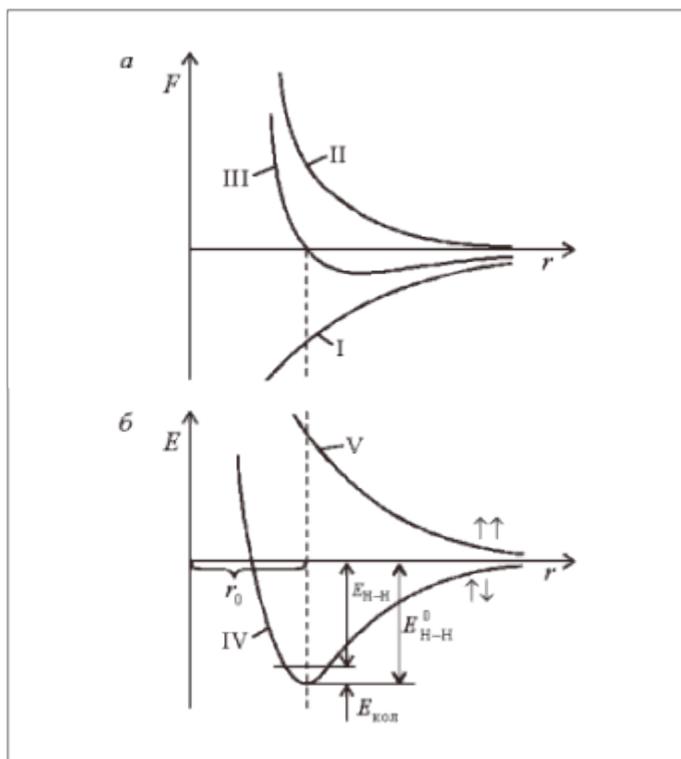


Рис. 4.1. Зависимость сил взаимодействия атомов (а) и энергии системы (б) от расстояния между ядрами атомов в молекуле H_2

При сближении двух атомов водорода, содержащих электроны с параллельными спинами, энергия системы постоянно увеличивается (см. рис. 4.1, б, кривая V) и связь не образуется.

Таким образом, квантово-механический расчет дал количественное объяснение связи. При наличии у пары электронов противоположных спинов электроны двигаются в поле обоих ядер. Между ядрами появляется область с высокой плотностью электронного облака – избыточного отрицательного заряда, который стягивает положительно заряженные ядра. Из квантово-механического расчета следуют положения, являющиеся основой метода ВС:

1. Причиной связи является электростатическое взаимодействие ядер и электронов.
2. Связь образуется электронной парой с антипараллельными спинами.
3. Насыщаемость связи обусловлена образованием электронных пар.

4. Прочность связи пропорциональна степени перекрывания электронных облаков.

5. Направленность связи обусловлена перекрыванием электронных облаков в области максимальной электронной плотности.

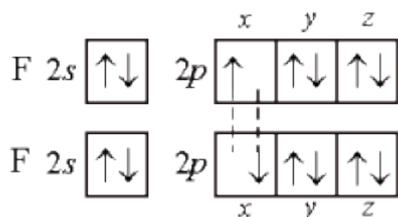
4.3. Обменный механизм образования ковалентной связи по методу ВС. Направленность и насыщенность ковалентной связи

Одним из важнейших понятий метода ВС является валентность. Численное значение валентности в методе ВС определяется числом ковалентных связей, которые атом образует с другими атомами.

Рассмотренный для молекулы H_2 механизм образования связи парой электронов с антипараллельными спинами, принадлежавших до образования связи разным атомам, называется обменным. Если учитывать только обменный механизм, валентность атома определяется числом его неспаренных электронов.

Для молекул более сложных, чем H_2 , принципы расчета остаются неизменными. К образованию связи приводит взаимодействие пары электронов с противоположными спинами, но с волновыми функциями одинакового знака, которые суммируются. Результатом этого является увеличение электронной плотности в области перекрывания электронных облаков и стягивание ядер. Рассмотрим примеры.

В молекуле фтора F_2 связь образована 2p-орбиталями атомов фтора:



Наибольшая плотность электронного облака у $2p$ -орбитали в направлении оси симметрии. Если неспаренные электроны атомов фтора находятся на $2p_x$ -орбиталях, связь осуществляется в направлении оси x (рис. 4.2). На $2p_y$ - и $2p_z$ -орбиталях находятся неподделенные электронные пары, не участвующие в образовании связей (на рис. 4.2 заштрихованы). В дальнейшем такие орбитали изображать не будем.

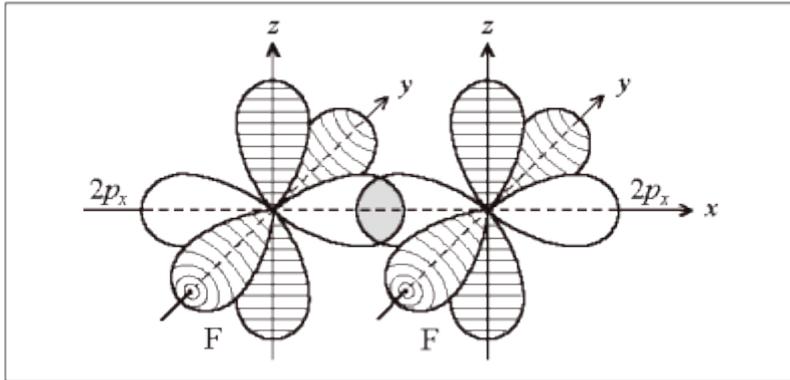
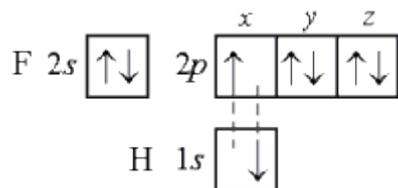


Рис. 4.2. Образование молекулы F_2

В молекуле фтороводорода HF связь образована $1s$ -орбиталью атома водорода и $2p_x$ -орбиталью атома фтора:



Направленность связи в этой молекуле определяется ориентацией $2p_x$ -орбитали атома фтора (рис. 4.3). Перекрывание происходит в направлении оси симметрии x . Любой другой вариант перекрывания энергетически менее выгоден.

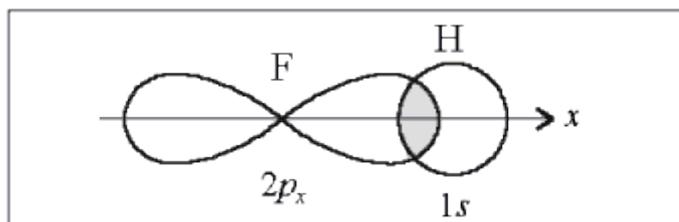
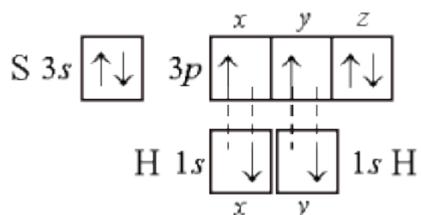


Рис. 4.3. Образование молекулы HF

Более сложные d- и f-орбитали также характеризуются направлениями максимальной электронной плотности вдоль осей их симметрии.

Таким образом, направленность – одно из основных свойств ковалентной связи.

Направленность связи хорошо иллюстрирует пример молекулы сероводорода H_2S :



Поскольку оси симметрии валентных $3p$ -орбиталей атома серы взаимно перпендикулярны, то следует ожидать, что молекула H_2S должна иметь уголковую структуру с углом между связями S–H 90° (рис. 4.4). Действительно, угол близок к расчетному и равен 92° .

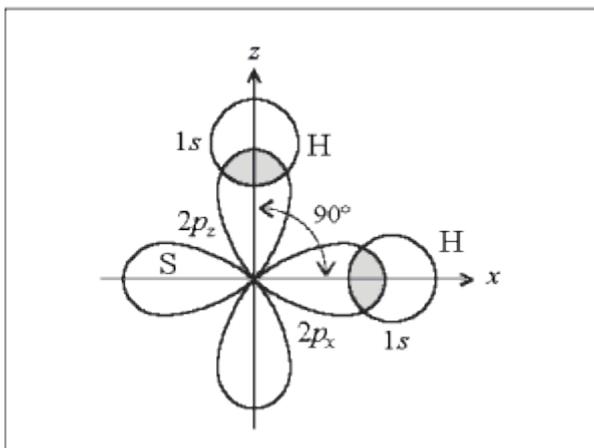


Рис. 4.4. Образование молекулы H_2S

Очевидно, что число ковалентных связей не может превышать числа образующих связи электронных пар. Однако насыщенность как свойство ковалентной связи означает также, что если атом имеет некоторое количество неспаренных электронов, то все они должны участвовать в образовании ковалентных связей.

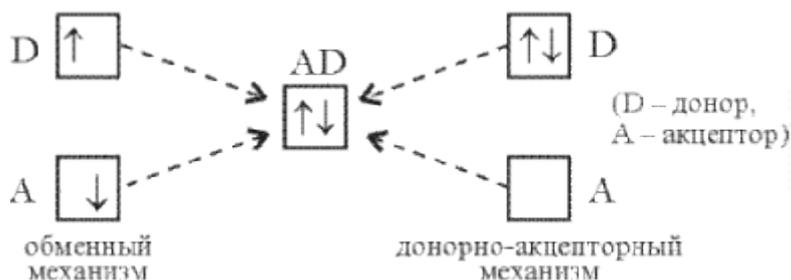
Это свойство объясняется принципом наименьшей энергии. При образовании каждой дополнительной связи выделяется дополнительная энергия. Поэтому все валентные возможности реализуются полностью.

Действительно, устойчива молекула H_2S , а не $\text{HS}\cdot$, где имеется нереализованная связь (неспаренный электрон обозначают точкой). Частицы, содержащие неспаренные электроны, называют свободными радикалами. Они чрезвычайно реакционноспособны и вступают в реакции с образованием соединений, содержащих насыщенные связи.

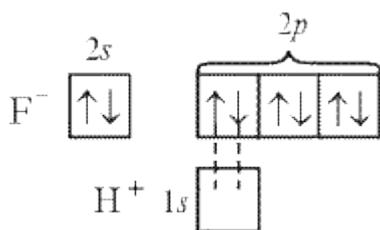
4.4. Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи

Пара электронов с антипараллельными спинами, образующая связь, может быть получена не только по обменному механизму, предусматривающему участие электронов обоих атомов, но и по иному механизму, называемому донорно-акцепторным: один атом (донор)

предоставляет для образования связи неподделенную пару электронов, а другой (акцептор) – вакантную квантовую ячейку:



Результат по обоим механизмам получается одинаковый. Часто образование связи можно объяснить и тем, и другим механизмом. Например, молекулу HF можно получить не только в газовой фазе из атомов по обменному механизму, как показано выше (см. рис. 4.3), но и в водном растворе из ионов H^+ и F^- по донорно-акцепторному механизму:

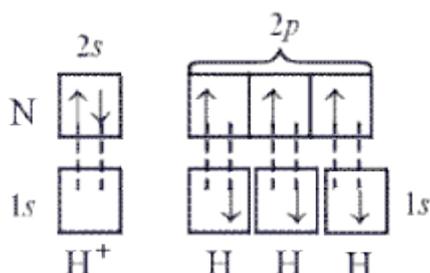


Вне сомнений, молекулы, полученные по разным механизмам, неразличимы; связи совершенно равноценны. Поэтому правильнее не выделять донорно-акцепторное взаимодействие в особый вид связи, а считать его лишь особым механизмом образования ковалентной связи.

Когда хотят подчеркнуть механизм образования связи именно по донорно-акцепторному механизму, ее обозначают в структурных формулах стрелкой от донора к акцептору ($\text{D} \rightarrow \text{A}$). В других случаях такую связь не выделяют и обозначают черточкой, как и по обменному механизму: $\text{D}-\text{A}$.

Связи в ионе аммония, образующегося по реакции: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$,

выражаются следующей схемой:



Структурную формулу NH_4^+ можно представить как



Вторая форма записи предпочтительней, поскольку отражает экспериментально установленную равноценность всех четырех связей.

Образование химической связи по донорно-акцепторному механизму расширяет валентные возможности атомов: валентность определяется не только числом неспаренных электронов, но и числом неподеленных электронных пар и вакантных квантовых ячеек, участвующих в образовании связей. Так, в приведенном примере валентность азота равна четырем.

Донорно-акцепторный механизм успешно используется для описания связи в комплексных соединениях по методу ВС.

4.5. Кратность связи. s- и p-Связи

Связь между двумя атомами может осуществляться не только одной, но и несколькими электронными парами. Именно числом этих электронных пар и определяется в методе ВС кратность – одно из свойств ковалентной связи. Например, в молекуле этана C_2H_6 связь между атомами углерода одинарная (однократная), в молекуле этилена C_2H_4 – двойная, а в молекуле ацетилена C_2H_2 – тройная. Некоторые характеристики этих молекул приведены в табл. 1.

Таблица 1

Изменения параметров связи между атомами С в зависимости от ее кратности

Молекула	Характеристики связи		
	Кратность	Энергия, кДж/моль	Длина, нм
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	1	264	0,154
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	2	423	0,135
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	3	536	0,120

С увеличением кратности связи, как и следовало ожидать, уменьшается ее длина. Кратность связи увеличивается дискретно, т. е. в целое число раз, поэтому, если бы все связи были одинаковы, энергия также увеличилась бы в соответствующее число раз. Однако, как видно из табл. 1, энергия связи растет менее интенсивно, чем кратность. Следовательно, связи неравноценны. Это можно объяснить различием геометрических способов перекрывания орбиталей. Рассмотрим эти различия.

Связь, образованная перекрыванием электронных облаков по оси, проходящей через ядра атомов, называется s-связью.

Если в связи участвует s-орбиталь, то может образоваться только s-связь (рис. 4.5, а, б, в). Отсюда она и получила свое название, т. к. греческая буква s является синонимом латинской s.

При участии в образовании связи p-орбитали (рис. 4.5, б, г, д) и d-орбитали (рис. 4.5, в, д, е) перекрывание по s-типу осуществляется в направлении наибольшей плотности электронных облаков, которое и является наиболее энергетически выгодным. Поэтому при образовании связи такой способ всегда реализуется в первую очередь. Следовательно, если

связь одинарная, то это обязательно s-связь, если кратная, то одна из связей непременно s-связь.

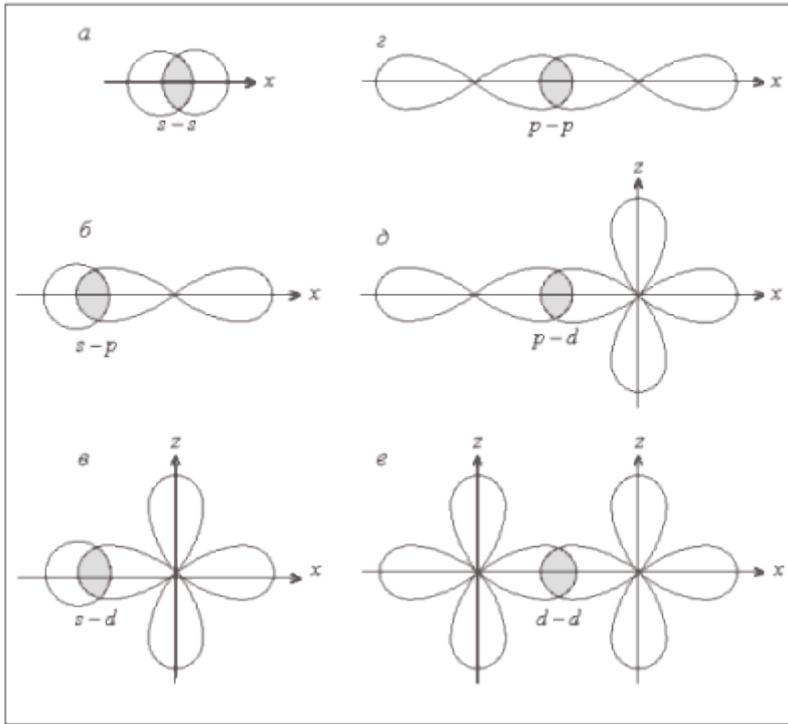


Рис. 4.5. Примеры s-связей

Однако из геометрических соображений понятно, что между двумя атомами может быть только одна s-связь. В кратных связях вторая и третья связи должны быть образованы другим геометрическим способом перекрывания электронных облаков.

Связь, образованная перекрыванием электронных облаков по обе стороны от оси, проходящей через ядра атомов, называется p-связью. Примеры p-связи приведены на рис. 4.6. Такое перекрывание энергетически менее выгодно, чем по s-типу. Оно осуществляется периферийными частями электронных облаков с меньшей электронной плотностью. Увеличение кратности связи означает образование p-связей, которые имеют меньшую энергию по сравнению с s-связью. В этом и есть причина нелинейного увеличения энергии связи в сравнении с увеличением кратности.

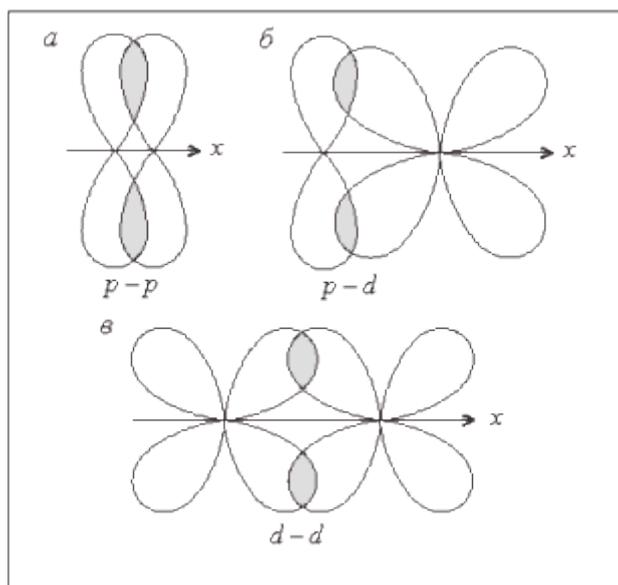


Рис. 4.6. Примеры p-связей

Рассмотрим образование связей в молекуле N_2 . Как известно, молекулярный азот химически весьма инертен. Причиной этого является образование очень прочной тройной связи $N \equiv N$:

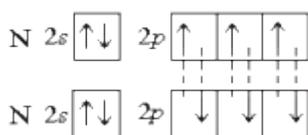


Схема перекрывания электронных облаков приведена на рис. 4.7. Одна из связей ($2p_x-2p_x$) образована по s-типу. Две другие ($2p_z-2p_z$, $2p_y-2p_y$) – по p-типу. Для того чтобы не загромождать рисунок, изображение перекрывания $2p_y$ -облаков вынесено отдельно (рис. 4.7, б). Для получения общей картины рис. 4.7, а и 4.7, б следует совместить.

На первый взгляд может показаться, что s-связь, ограничивая сближение атомов, не дает возможности перекрывания орбиталей по p-типу. Однако изображение орбитали включает лишь определенную долю (90%) электронного облака. Перекрывание происходит периферийной областью, находящейся вне такого изображения. Если представить орбитали,

включающие большую долю электронного облака (например, 95%), то их перекрывание становится очевидным (см. штриховые линии на рис. 4.7, а).

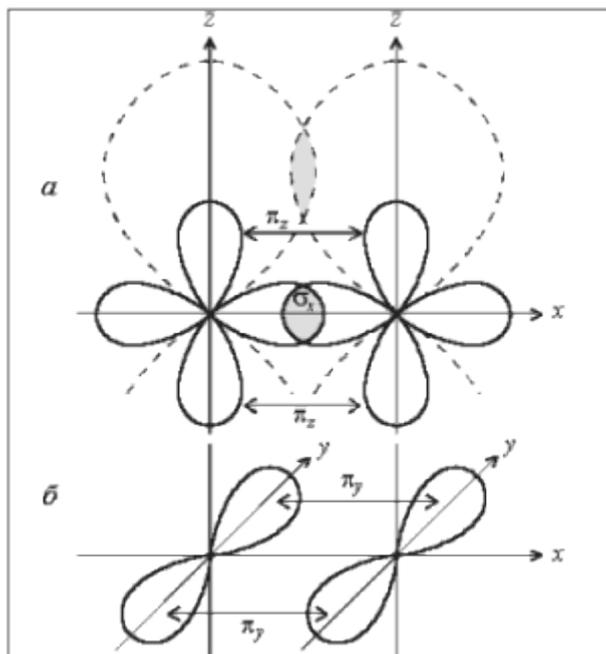
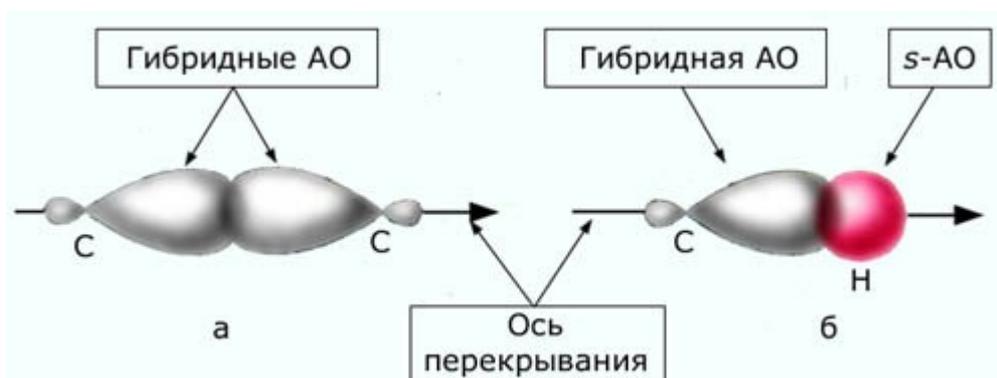
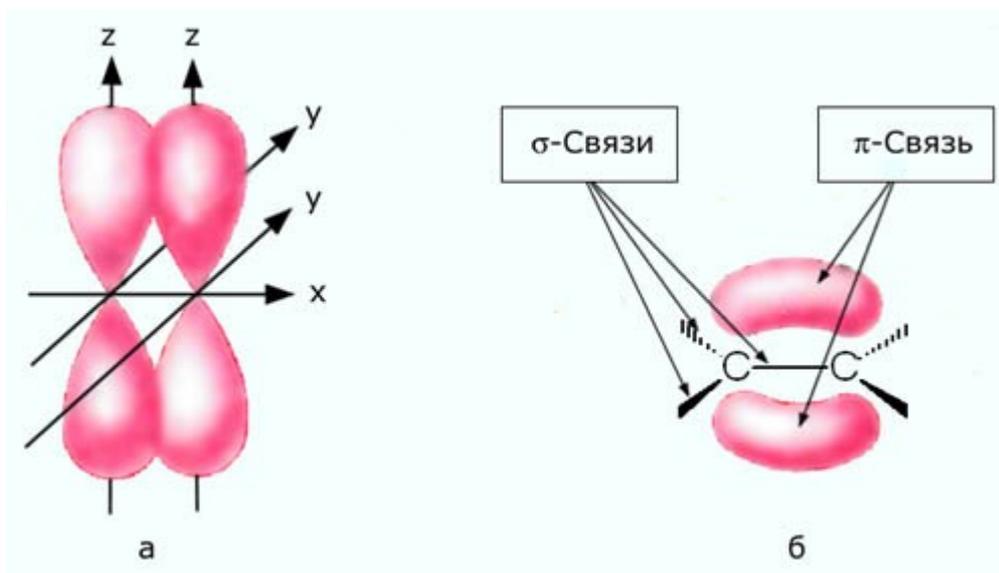


Рис. 4.7. Образование молекулы N_2

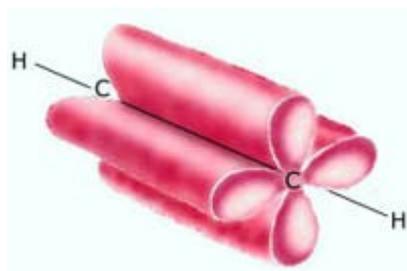
4.6. Дополнительный иллюстративный материал



Различные виды перекрывания орбиталей при образовании σ -связей: *а* - перекрывание двух sp^3 -гибридных орбиталей атомов углерода (C-C); *б* - перекрывание $1s$ -орбиталей атома водорода с sp^3 -гибридной орбиталью атома углерода (C-H)



Перекрывание двух негибризованных $2p$ -орбиталей в молекуле этилена: *a* - объемное изображение двух перекрывающихся негибризованных $2p$ -орбиталей; *б* - области максимальной электронной плотности лежат над и под плоскостью расположения σ -связей атомов углерода.



Перекрывание четырех негибризованных $2p$ -орбиталей в молекуле ацетилена: *a* - объемное изображение четырех перекрывающихся $2p$ -орбиталей; *б* - схематическое изображение этих орбиталей в двух взаимно перпендикулярных плоскостях

4.7. Возбужденные состояния

Возбужденные состояния - энергетические состояния атомов и молекул и других квантовых систем, характеризующиеся избыточной по сравнению с основным состоянием энергией. Согласно принципам квантовой механики, атомы и молекулы устойчивы лишь в некоторых стационарных состояниях, которым отвечают определенные значения энергии. Состояние с наименьшей энергией называют основным, остальные - возбужденными. Изменение энергии атома при переходе из одного стационарного состояния в другое связано с изменением строения его электронной оболочки.

В молекулах при таком переходе может меняться как электронное состояние, связанное с движением электронов относительно атомных ядер, так и характер колебательных и вращательных движений, в которых участвуют сами ядра. В так называемом приближении Борна - Оппенгеймера рассматривают каждый вид молекулярного движения в отдельности и находят волновые функции и соответствующие значения энергии для электронного, колебательного и вращательного движений. Полная волновая функция молекулы представляется в виде произведения соответствующих волновых функций (*Адиабатическое приближение*). Однако не всегда можно достаточно точно разделить электронное, колебательное и вращательное движения. Кроме энергии, состояния атомов и молекул могут различаться спином (электронным и ядерным). Частицы в различных спиновых состояниях имеют почти одинаковые энергии в отсутствие магнитного поля, но при наложении поля напряженностью E их энергии изменяются по-разному.

Переходы между различными стационарными состояниями атомов и молекул, происходящие с поглощением или испусканием электромагнитного излучения, называются излучательными, а происходящие путем непосредственного обмена энергией между атомами или молекулами - безизлучательными. Энергетику и вероятности излучательных переходов изучает спектроскопия.

Возбужденные состояния могут терять избыток энергии, переходя в основное состояние (или нижележащие возбужденные состояния) путем испускания фотонов, безызлучательного резонансного переноса энергии или при столкновениях с другими молекулами. Поэтому возбужденные состояния имеют ограниченное время жизни, определяемое суммой констант скорости всех процессов дезактивации. В многоатомных молекулах происходят внутримолекулярные процессы перераспределения энергии между различными видами возбуждения. В равновесных условиях при данной температуре заселенность различных состояний зависит от их энергии в соответствии с распределением Максвелла - Больцмана. При температурах порядка нескольких сот К заселены главным образом самые нижние электронное и колебательное состояния, а вращательное и спиновые состояния заселены почти равномерно. Под действием излучения соответствующей частоты возникает сверхравновесная концентрация возбужденных состояний, зависящая от интенсивности поглощаемого света и времени жизни (времени релаксации) возбужденных состояний.

Возбужденные состояния атомов. Образуются из основного состояния при переходе одного или нескольких электронов (например, под действием излучения) с занятых орбиталей на свободные (или занятые лишь одним электроном). Наименьшими энергиями обладают возбужденные состояния, связанные с переходами во внешних или между внешними электронными оболочками. Более высокие возбужденные состояния возникают при переходе электронов с внутренних оболочек многоэлектронных атомов на внешние (например, под действием рентгеновского излучения).

Электронные уровни атомов и молекул определяются совокупностью квантовых чисел. Электронные состояния атомов обозначают латинскими буквами S, P, D, F, G, \dots , отвечающими значениям орбитального квантового числа $L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ соответственно, указывая мультиплетность состояния $2S+1$ (S -спиновое квантовое число) численным индексом слева

вверху, а квантовое число полного углового момента $I = |L + S|$ - справа внизу. Например, возбужденные состояния атома ртути, имеющие $L=1$, $S = 1$, $S = 0$ и 1 соответственно обозначают 1P_1 и 3P_1 .

Энергия электрона E в атоме водорода зависит только от главного квантового числа n (в системе СИ):

$$E = -\frac{me^4}{8\epsilon_0 h^2} \cdot \frac{1}{n^2},$$

где m и e -масса и заряд электрона, h -постоянная Планка, ϵ_0 - электрическая постоянная (диэлектрическая проницаемость вакуума). Энергия многоэлектронных атомов зависит от всех квантовых чисел.

Возбужденные состояния молекул. Колебательное и вращательное возбужденные состояния играют чрезвычайно важную роль в термических химических реакциях (Динамика элементарного акта). Информацию о строении и свойствах этих состояний дают соответствующие спектры (колебательные спектры, вращательные спектры). Реакции, протекающие через высшие колебательные возбужденные состояния, получаемые путем многократного поглощения фотонов одной и той же молекулой, изучает лазерная химия. Электронные возбужденные состояния отличаются от остальных тем, что характеризуют совершенно иное электронное строение молекул и их химические свойства. Эти возбужденные состояния определяют протекание фотохимических, а также некоторых радиационно-химических и плазмохимических реакций. Возбужденные состояния, обладающие одновременно избыточной электронной и колебательной энергией, называются вибронными состояниями. Здесь рассмотрена классификация и особенности электронных возбужденные состояния молекул.

Для двухатомных молекул, как и для атомов, удастся использовать классификацию электронных состояний, основанную на квантовых числах. Электронные состояния молекул, обладающие квантовым числом полного орбитального момента $\Delta=0, 1, 2, \dots$ обозначают соответственно греческими

буквами $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$, указывая мультиплетность состояния индексом слева вверху, а сумму квантовых чисел $(\Lambda + \Sigma)$ -компоненту мультиплета - справа внизу (Σ -квантовое число проекции электронного спина на ось молекулы).

Электронные возбужденные состояния многоатомных молекул классифицируют, основываясь на свойствах симметрии их электронных волновых функций или характере молекулярных орбиталей, занятых "холостыми" электронами, поскольку понятие квантовых чисел электронов для таких молекул теряет простой смысл. Свойства симметрии электронных волновых функций молекул обозначают в соответствии с теорией групп симметрии. Так, для молекул H_2CO , H_2O , относящихся к группе симметрии C_{2v} , существует 4 возможных типа симметрии волновой функции (A_1, A_2, B_1 и B_2) в зависимости от того, сохраняется или меняется ее знак при операциях симметрии, свойственных данной группе. Помимо обозначения типа симметрии, индексом слева вверху указывают мультиплетность состояния. Буквы g и u в правом нижнем индексе показывают, сохраняется или меняется знак волновой функции при операции инверсии. Необходимо отметить, что такая классификация в неявном виде предполагает сохранение в возбужденных состояниях молекулы геометрии ее основного состояния. Это справедливо в общем виде лишь при рассмотрении спектров поглощения, когда выполняется принцип Франка-Кондона. На самом же деле у многих молекул равновесная конфигурация ядер в возбужденных состояниях может сильно отличаться от конфигурации в основном состоянии.

В сложных молекулах, обладающих малым числом элементов симметрии, ограничиваются указанием типов молекулярных орбиталей, содержащих неспаренные электроны. В органических молекулах орбитали классифицируют на связывающие σ , связывающие π (делокализованные в ароматических и сопряженных системах), разрыхляющие σ^* и π^* , несвязывающие орбитали свободных пар электронов гетероатомов и (ортогональные π -системе) и l (сопряженные с π -системой), а также

вакантные орбитали и, имеющиеся у некоторых гетероатомов. В большинстве органических молекул, содержащих четное число электронов, в основном состоянии все электроны спарены, и оно является синглетным (исключением являются, например, карбен и его производные, основное состояние которых триплетно). При возбуждении один из электронов переходит с занятой (чаще всего связывающей или несвязывающей) орбитали на одну из свободных (разрыхляющую или вакантную). Так, возбужденные состояния формальдегида относятся к типам n, π^* и π, π^* (в обозначениях теории групп это состояния A_2 и A_1 соответственно). Простейший способ обозначения возбужденных состояний, не требующий знания их природы, заключается в их нумерации в порядке возрастания энергии: основное S_0 (для молекул с четным числом электронов), возбужденные синглетные S_1, S_2 и т.д., триплетные T_1, T_2 и т.д.

В возбужденных состояниях спины неспаренных электронов могут быть как антипараллельными, так и параллельными. В молекулах с четным числом электронов, таким образом, имеется два набора возбужденных состояний, различающихся по мультиплетности, - синглетные и триплетные. При этом синглетные и триплетные состояния одной природы имеют различные электронные волновые функции. Согласно принципу Паули, полная волновая функция является антисимметричной, то есть меняет знак при перестановке координат двух электронов. Синглетные состояния имеют антисимметричную спиновую и симметричную пространственную волновые функции, а триплетные - симметричную спиновую и антисимметричную пространственную. Вследствие электростатического отталкивания электронов между собой энергия состояния с симметричной пространственной волновой функцией (синглетного) выше энергии состояния с аналогичной антисимметричной пространственной волновой функцией (триплетного), соответствующего той же электронной конфигурации. В молекулах с нечетным числом электронов соответственно имеются наборы дублетных и кватрнетных возбужденных состояний.

В координационных соединениях переходных металлов атомные орбитали центр., иона взаимодействуют с орбиталями лигандов с образованием молекулярных орбиталей комплекса. В зависимости от симметрии комплексов некоторые атомные орбитали сохраняют свою энергию и остаются вырожденными. Поэтому в основном состоянии могут реализоваться так называемые высокоспиновые состояния ионов, когда несколько электронов с одинаковыми спинами расположены по одному на вырожденных атомных орбиталях. Возбужденные состояния координационных соединений получаются в результате перехода электронов молекулярных орбиталей лиганда на вакантные атомные орбитали металла (состояния переноса заряда лиганд - металл *-LUCT*), с атомных орбиталей иона металла на вакантные молекулярные орбитали лигандов (состояния переноса заряда металл-лиганд-*MLCT*), между атомными орбиталями иона металла или между молекулярными орбиталями лигандов. Электронные возбужденные состояния координационных соединений также обозначают, основываясь на теории групп симметрии, в соответствии со свойствами симметрии электронной волновой функции.

Изменение электронной структуры атомов и молекул при переходе из основного в возбужденное состояние приводит к изменению их геометрии, то есть равновесных расстояний между атомами в молекулах, дипольных моментов и поляризуемости, химических свойств. Электронные возбужденные состояния могут быть стабильными или диссоциативными (нестабильными). Для первых характерно наличие полного минимума на поверхности потенциальной энергии, для вторых - монотонное понижение энергии при увеличении расстояния между какими-либо атомами или атомными группами. Изменение структуры молекулы при переходе в возбужденное состояние можно проиллюстрировать на примере формальдегида. Его основное состояние является плоским, длина связи С—О составляет 0,122 нм. Синглетное и триплетное n, π^* возбужденные состояния - пирамидальные с углом между С—О связью и плоскостью CH_2 -группы 20 и

35° соотв.; длина С—О связи увеличивается до 0,132 и 0,131 нм. Дипольный момент молекулы в основном состоянии $2,3D$, в возбужденном синглетном-1,6D.

Потенциалы ионизации (первые) молекул и атомов в возбужденных состояниях уменьшаются на величину энергии возбуждения, а сродство к электрону возрастает на ту же величину, поскольку при ионизации или присоединении электрона образуются ионы в основном электронном состоянии. Таким образом, при возбуждении возрастают как электронодонорные, так и электроноакцепторные свойства. Характер изменения кислотно-основных свойств при возбуждении зависит от соотношения энергий возбуждения кислоты и сопряженного основания, поскольку при реакциях переноса протона электронное возбуждение в большинстве случаев сохраняется. Так, для фенола величина рК уменьшается от 10,0 до 4,1 при возбуждении в нижнее синглетное состояние и до 8,5 при возбуждении в триплетное состояние, а для бензойной кислоты рК возрастает с 4,2 до 9,5 при возбуждении в синглетное состояние. Энергии диссоциации связей также изменяются. Поскольку в возбужденных состояниях электрон оказывается на разрыхляющей орбитали, энергии связей обычно уменьшаются и даже могут становиться отрицательными для диссоциативных состояний. Содержащие непарный электрон на несвязывающей орбитали возбужденного состояния n, π^* -типа обладают, подобно радикалам, способностью отрывать атомы водорода от других молекул.

Сильное изменение электронного строения и химических свойств молекул и атомов при переходе в возбужденные состояния обуславливает возможность протекания фотохимических реакций. Ввиду малого времени жизни возбужденных состояний ($\sim 10^{-8}$ с для типичных синглетных возбужденных состояний и $\sim 10^{-5}$ с для триплетных состояний в жидких растворах) эффективно протекают только очень быстрые реакции, обладающие малыми энергиями активации.

4.8. Адиабатическое приближение.

Адиабатическое приближение - в квантовой химии, метод анализа молекулярных систем, заключающийся в том, что в системе выделяют и отдельно описывают две или несколько подсистем, для которых характерные времена изменения состояния сильно различаются. Предполагается, что медленное изменение состояния одной из подсистем не влияет на состояние другой, для которой характерное время его изменения существенно меньше. Наиболее важные применения адиабатического приближения связаны с разделением в уравнении Шрёдингера для молекулы или кристалла переменных r и R , описывающих состояния соответственно электронов и ядер. Разница в характерных временах изменения состояния электронной и ядерной подсистем при их взаимодействии обусловлена существенным (в тысячи раз) различием масс ядер и электронов.

В рамках адиабатического приближения считается, что электроны молекулы, рассматриваемые в поле фиксированных в своих мгновенных положениях ядер, могут находиться в нескольких состояниях, каждому из которых отвечает энергия $E_n(R)$, где n - номер состояния. Ядра же находятся в создаваемом электронами поле, усредненном по всем положениям электронов и имеющем потенциал $E_n(R)$. Функции $E_n(R)$ представляют собой многомерные поверхности потенциальной энергии (в случае двухатомных молекул - потенциальные кривые), что позволяет связать их минимумы с равновесными геометрическими конфигурациями ядер и описывать молекулярную структуру с помощью таких понятий, как длины связей, валентные углы и т. п. Седловые точки на поверхности потенциальной энергии соответствуют переходным состояниям (теория активированного комплекса).

В n -м состоянии система электронов описывается электронной волновой функцией $\Phi_n(r, R)$, которая зависит от координат R как от

параметров. Эта функция и энергия $E_n(R)$ определяются решением так называемого электронного уравнения Шрёдингера

$$H_e \Phi_n(r, R) = E_n(R) \Phi_n(r, R),$$

где H_e - электронный гамильтониан. Существует несколько типов адиабатического приближения, различающихся выбором формы H_e , но во всех случаях H_e отличается от гамильтониана молекулы как целого учетом действия на функцию $\Phi_n(r, R)$ оператора кинетической энергии ядер T и способом разделения переменных, описывающих движение центра масс молекулы и вращение ее как целого. В простейшем случае действием T на $\Phi_n(r, R)$ пренебрегают (приближение Борна-Оппенгеймера). Массы ядер в этом случае не входят в выражение для H_e , что позволяет объяснить в рамках адиабатического приближения химическую эквивалентность изотопов и изотопные эффекты, поскольку изотопы различаются только массами ядер.

При фиксированном электронном состоянии подсистема ядер описывается ядерной волновой функцией $\chi_{nm}(R)$, где n и m -номера соответственно электронного и ядерного состояний. Ядерное уравнение Шрёдингера определяет $\chi_{nm}(R)$ и энергетические уровни молекулы E_{nm} :

$$(T + E_n) \chi_{nm} = E_{nm} \chi_{nm}.$$

Волновая функция молекулы как целого в рамках адиабатического приближения есть произведение $\Phi_n \chi_{nm}$. Энергетические уровни E_{nm} с разными значениями m образуют набор колебательно-вращательных состояний молекулы, отвечающих данному электронному состоянию.

Для перехода от волновой функции, найденной в адиабатическом приближении, к точным волновым функциям молекулы необходимо учитывать согласованность электронных, колебательных и вращательных движений молекулы с помощью так называемых неадиабатических поправок. Надежность адиабатического приближения и соответственно величины этих

поправок определяются соотношением характерных времен t_e и t_N изменения состояний электронной и ядерной подсистем.

Применение адиабатического приближения правомерно, если так называемый параметр Мессис $\xi = t_N/t_e \gg 1$. Значение t_e оценивают обычно по энергии ΔE_e квантовых переходов с изменением электронного состояния молекулы: $t_e = \hbar/\Delta E_e$, где \hbar - постоянная Планка. Применение аналогичного соотношения для оценки t_N показывает, что при равновесных конфигурациях ядер А. п., как правило, хорошо выполняется, так как энергии электронных переходов в 10-10000 раз больше энергий переходов с изменением лишь колебательно-вращательного состояния. В этом случае неадиабатические поправки малы по сравнению с характерными для химических процессов энергиями. При рассмотрении реакционной способности t_N часто оценивают как отношение расстояния между частицами, на котором заметно меняется электронная энергия, к скорости движения ядра (или группы ядер). Поэтому при изучении процессов, характеризуемых большими скоростями движения ядер, неадиабатические эффекты существенны. Их необходимо учитывать при анализе вырожденных или почти вырожденных электронных состояний, когда становятся важны электронно-колебательные взаимодействия.

Адиабатическое приближение лежит в основе практически всех представлений современной теоретической химии о строении молекул, химической связи, реакционной способности, динамике элементарного акта химической реакции, природе фотохимических процессов. В рамках адиабатического приближения сформированы основные понятия и методы интерпретации экспериментальных данных в молекулярной спектроскопии, электронографии, рентгенографии и других областях структурной химии.

4.9. Спиновая химия.

4.9.1. Общие сведения.

Поведением спина в химических реакциях занимается новая наука - спиновая химия. Спиновой химией называют область науки, в которой исследуются законы поведения спинов и магнитных моментов электронов и ядер в химических реакциях.

Если спин реагентов не равен спину продуктов, реакция невозможна. Спиновая химия вводит в химию магнитные взаимодействия и позволяет объяснить, например, почему химические свойства могут различаться у изотопов. Так, ^{13}C , в отличие от ^{12}C , обладает магнитным моментом и иначе ведет себя в так называемых спин-селективных реакциях. Подобные реакции может стимулировать микроволновое излучение (парамагнитный резонанс).

Спиновая химия стала новой огромной частью современной химии, исследующей поведение угловых моментов (спинов) электронов и ядер в химических реакциях. Спиновая химия основана на фундаментальном законе: спин и электронов, и ядер в химических реакциях строго сохраняется; разрешены только реакции, не требующие изменения спина.

Другими словами, все химические реакции являются спин-селективными, они разрешены только для таких спиновых состояний реагентов, у которых полный спин одинаков со спином продуктов, и полностью запрещены, если спин реагентов не равен спину продуктов.

Спиновая селективность и, следовательно, магнитная чувствительность химических реакций - источник трёх поколений магнитных эффектов, открытых в последние два десятилетия. Среди них есть два выдающихся - магнитный изотопный эффект и спиновый катализ;

В 1998 г. разработана каскадная теория изотопного фракционирования в частично обратимых реакциях с участием триплетных радикальных пар. Каждая элементарная реакция является элементом каскада и сопровождается ядерно-селективной регенерацией молекул и накоплением в них магнитного

изотопа. Дан анализ факторов, влияющих на разделение изотопов, и показано, что наиболее сильными являются два: размер микрореактора (мицеллы) и радиочастотная спин-селективная накачка.

Решена задача динамики спинового катализа и дан прогноз режима квантовых когерентных биений в трёхспиновой системе.

На спиновой динамике отражаются все изменения во взаимодействии электронных и ядерных спинов во время химической реакции. В качестве примера можно упомянуть химически индуцированную поляризацию электронных и ядерных спинов. Следовательно, изучение спиновой динамики позволяет исследовать молекулярную динамику химических процессов.

Дан анализ спинового катализа как процесса, селективного по ядерному спину и магнитному моменту.

То, что спины электронов и ядер проявляют себя в химических свойствах и поведении молекул в химических превращениях, было осознано с самого начала развития квантовой механики.

Ярким примером является теория валентной связи Гайтлера-Лондона. Согласно этой теории валентная связь создается двумя электронами в синглетном спиновом состоянии. Электрон имеет спин $S = 1/2$. Суммарный спин двух электронов может равняться нулю или единице ($S = 0, 1$). Состояние с суммарным спином нуль ($S = 0$) называется синглетным, в этом состоянии спины двух электронов ориентированы в противоположные стороны. Состояние с суммарным спином единица ($S = 1$) называется триплетным, в этом состоянии спины двух электронов одинаково ориентированы. Суммарный спин двух валентных электронов жестко связан с пространственным распределением электронов. Действительно, согласно принципу Паули, в одной точке пространства не могут находиться одновременно два электрона в одинаковом спиновом состоянии. Это означает, что в синглетном состоянии два валентных электрона могут одновременно находиться в пространстве между двумя атомами, а в

триплетном состоянии это запрещено принципом Паули. Теория валентной связи Гайтлера-Лондона продемонстрировала важную роль спина электронов в понимании природы химической связи, валентности.

Вигнер сформулировал правило сохранения спинового состояния реагентов в элементарном химическом акте. При этом предполагалось, что, как правило, спины валентных электронов, и тем более спины ядер, могут изменить свое состояние только на временах, которые существенно превосходят время элементарного химического акта. Одно из очевидных следствий правила Вигнера состоит в следующем. Представим себе раствор, содержащий свободные радикалы А и В. При случайной встрече двух радикалов в растворе их спины не коррелированы. К моменту встречи суммарный спин двух неспаренных электронов радикалов может быть 0 или 1, причем состояние с $S = 1$ трехкратно вырождено (возможны три проекции спина на ось квантования, $S_z = +1, 0, -1$), а состояние с $S = 0$ невырождено. В соответствии с этими степенями вырождения статистический вес встреч двух радикалов в синглетном состоянии равен $1/4$, а статистический вес встреч в триплетном состоянии равен $3/4$. В подавляющем большинстве случаев основное состояние продукта рекомбинации двух радикалов является синглетным, и поэтому в соответствии с правилом Вигнера следует ожидать, что только четверть встреч радикалов может дать продукт рекомбинации. В растворах скорость встреч радикалов дается формулой Смолуховского

$$Z_0 = 4 \pi r_{AB} D_{AB} N_A N_B,$$

где r_{AB} – расстояние между радикалами, на котором они рекомбинируют, D_{AB} – коэффициент взаимной диффузии радикалов и N_A , N_B – концентрации радикалов А и В, соответственно.

Правило Вигнера устанавливает спиновое правило отбора, т.е. спиновый запрет на рекомбинацию радикалов. Согласно приведенным выше рассуждениям следует ожидать, что скорость рекомбинации радикалов равна

$$Z_p = \frac{1}{4} Z_0 = \pi r_{AB} D_{AB} N_A N_B.$$

Эти хорошо известные примеры указывают на то, что электронные и ядерные спины могут играть важную роль в реакционной способности молекул. Но эти примеры не привели еще к созданию спиновой химии. Как раздел науки, спиновая химия сформировалась тогда, когда было установлено, что в ходе элементарных химических актов состояние спинов может изменяться и, что особенно важно, были найдены пути целенаправленного влияния на движение спинов в ходе элементарных химических процессов, были найдены возможности спинового, магнитного контроля химических реакций. Решающую роль сыграли открытие явления химической поляризации электронных и ядерных спинов (1967), открытие влияния внешнего магнитного поля на радикальные реакции (1972) и открытие магнитного изотопного эффекта в радикальных реакциях (1976). Отмеченные спиновые и магнитные эффекты связаны с синглет-триплетными переходами в спин-коррелированных радикальных парах (РП), индуцированных сверхтонким взаимодействием неспаренных электронов с магнитными ядрами и/или разностью зеемановских частот неспаренных электронов РП. Принципиально то, что эти эффекты возникают благодаря движению спинов в элементарном химическом акте. Таким образом, стало ясно, что в элементарных химических актах есть не только молекулярная динамика, а имеется еще и спиновая динамика. Спиновая динамика играет в элементарных химических актах двоякую роль. С одной стороны, спиновая динамика активно влияет на механизм и кинетику реакции, что проявляется, например, в эффектах магнитного поля и в магнитном изотопном эффекте, что открывает возможность спинового, магнитного контроля химических реакций. С другой стороны, спиновая динамика очень чутко реагирует на молекулярную динамику элементарного химического акта. Последнее обстоятельство позволяет решать обратную задачу: из экспериментальных данных по спиновой динамике получить информацию о весьма тонких

деталей молекулярной динамики элементарного химического акта. В этом смысле исследование спиновой динамики стало одним из важных методов изучения механизма химических реакций и молекулярной динамики элементарных химических актов. Оба проявления спиновой динамики как фактора, управляющего химическим превращением, так и аккумулятора информации о молекулярной динамике, т.е. о движении системы вдоль координаты реакции, неразрывно связаны. Поэтому, когда говорят о спиновой химии как о разделе науки, имеют в виду всю совокупность проявлений спиновой динамики в элементарных химических актах.

Современная спиновая химия прошла довольно долгий путь развития. На протяжении нескольких десятилетий изучен ряд проявлений спиновой динамики в элементарных физико-химических процессах.

Баргон И., Фишер Х. и Йонсен Ю., изучая спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) диамагнитных продуктов сразу после их образования, впервые наблюдали химически индуцированную неравновесную поляризацию ядерных спинов: интенсивность линий в спектре существенно превосходила соответствующую величину в условиях термодинамического равновесия. Вскоре было показано, что химически индуцированная поляризация ядер может привести и к эмиссии на резонансных частотах ЯМР. В продуктах химических реакций спектры ЯМР обнаруживают два типа эффекта ХПЯ – интегральный и мультиплетный. Интегральный эффект характеризует суммарную интенсивность отдельных мультиплетов в спектре ЯМР, которые возникают благодаря спин-спиновому взаимодействию ядер. Мультиплетный эффект характеризует появление эмиссии и усиленного поглощения линий внутри мультиплетов. Для иллюстрации на рис. приведены Фурье-образы спада сигнала свободной индукции, полученные после действия $\pi/4$ и $3\pi/4$ импульсов (два верхних спектра, соответственно). Эти результаты получены для фотолиза ди-tert-бутил кетона. Их сумма дает интегральный эффект ХПЯ, в то время как их

разность (нижний спектр на рис.) дает мультиплетный эффект ХПЯ.

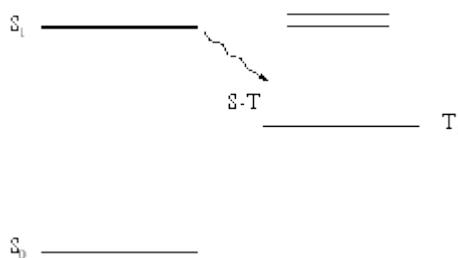
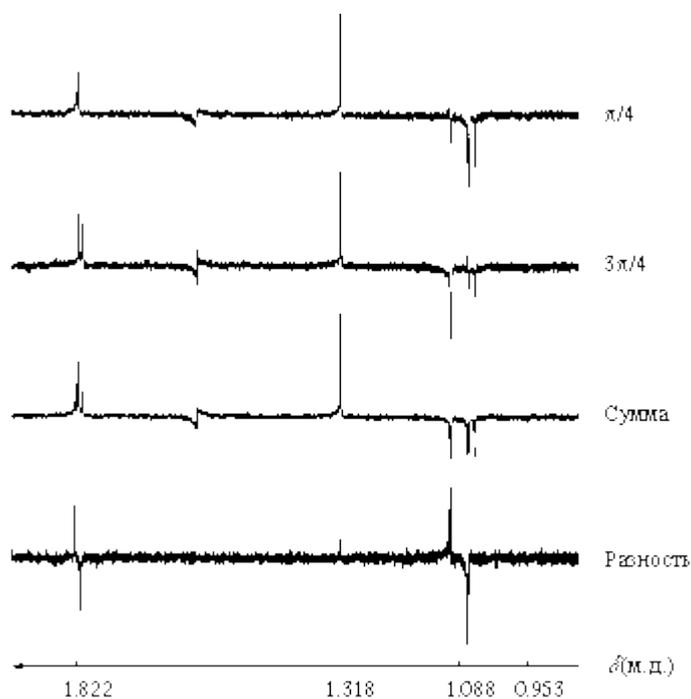


Схема Яблонского. S_0 , S_1 – основное и нижнее возбужденное синглетные состояния молекулы, соответственно, T_1 – нижнее возбужденное триплетное состояние молекулы. Волнистой линией показан безизлучательный интеркомбинационный переход. Для состояния T_1 схематически показаны колебательные и вращательные состояния молекулы.



Интегральный и мультиплетный эффекты ХПЯ при фотолизе ди-tert-бутил кетона $(\text{CH}_3)_3\text{CCOC}(\text{CH}_3)_3$.

Аналогичные эффекты – усиление сигналов и/или появление эмиссии на резонансных частотах – наблюдались также и в спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) короткоживущих радикалов. Пример эффекта ХПЭ показан на рис.

Эффекты ХПЯ и ХПЭ были объяснены Оостерхоффом Дж. Л., Каптейном Р., Клоссом Г. Л. в рамках модели спин-коррелированных

радикальных пар. Согласно этой модели, поляризация спинов возникает в результате спиновой динамики в радикальных парах, короткоживущих промежуточных состояниях.

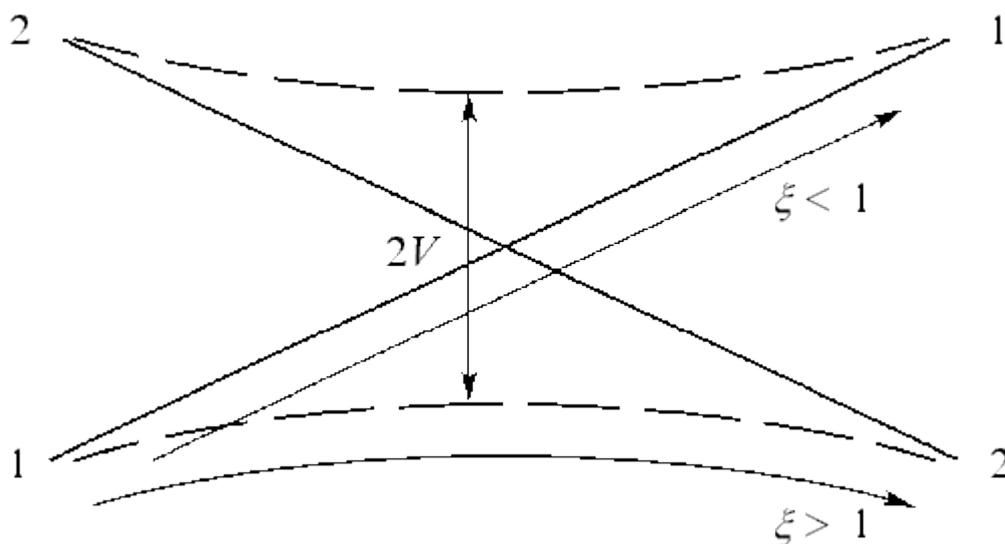
Открытие эффектов ХПЯ и ХПЭ стало важнейшей предпосылкой появления спиновой химии. Эти эффекты дают возможность непосредственно изучать спиновую динамику элементарных химических актов.

Таким образом, к моменту, когда были открыты влияние внешнего магнитного поля на радикальные реакции, магнитный изотопный эффект, спиновый катализ, уже были созданы магнитно-резонансные методы исследования движения спинов в элементарных химических актах.

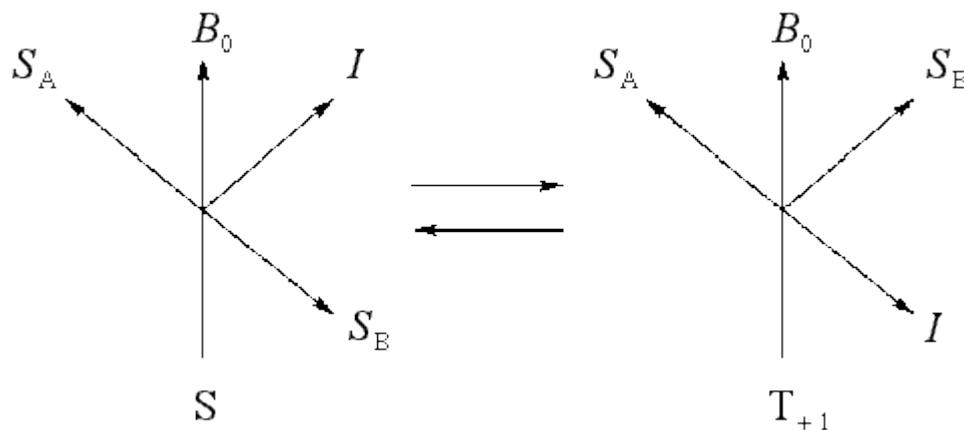
В элементарном химическом акте при движении вдоль координаты реакции молекулярная система очень часто проходит через вырожденные электронные состояния: два или больше электронных терма имеют одинаковую или близкие энергии. В точках вырождения уровней даже бесконечно малые возмущения V могут полностью перепутать разные состояния. Это становится только вопросом времени жизни реагентов в области вырождения состояний, τ . Эта ситуация схематически изображена на рис. На этом рисунке показано пересечение двух адиабатических термов и их расталкивание возмущением V . Получающиеся в итоге адиабатические термы изображены штриховыми линиями.

Адиабатическими называют электронные термы молекулярных систем, рассчитанные не в полном соответствии с адиабатическим приближением Борна-Оппенгеймера. Например, представим себе, что найдено электронное распределение для устойчивой конфигурации ядер в состоянии реагентов. Рассчитаем теперь электронную энергию для всех конфигураций ядер, предполагая, что электронное распределение не изменяется. В результате получатся адиабатические термы. В отличие от адиабатических термов в

диабатических термах не предполагается мгновенная подстройка распределения электронного распределения под конфигурацию ядер. По существу, диабатические термы являются некоторым грубым приближением для описания адиабатических термов. Различие в электронном распределении в диабатическом и адиабатическом приближении ответственно за смешивание диабатических термов и переходы между диабатическими термами. Эффективность переходов между вырожденными диабатическими термами определяется параметром Месси: $\xi = V\tau/\hbar$. Состояния полностью перепутываются, осуществляется адиабатическая реакция, если $\xi > 1$. В противоположной ситуации $\xi < 1$ реакция протекает неадиабатически, система переходит с одного адиабатического терма на другой.



Пересечение диабатических термов (сплошные кривые) и их расталкивание малым возмущением V (штриховые кривые).



Диабатические термы NaCl, которые соответствуют ионной и ковалентной электронной структуре. Координатой реакции (r) в данном случае является расстояние между атомами натрия и хлора.

Для иллюстрации на рис. показаны электронные термы NaCl. Область пересечения диабатических термов выделена прямоугольником. В этом случае пересечение диабатических термов происходит на таком расстоянии между ядрами Na и Cl, где энергия кулоновского притяжения Na^+ и Cl⁻ компенсирует разницу в энергии ионизации натрия и энергии сродства электрона к хлору.

Таким образом, физический механизм магнитно-спиновых эффектов в химических реакциях состоит в том, что в элементарной стадии химической реакции при движении вдоль координаты реакции система проходит область вырождения диабатических термов и в тех случаях, когда время пребывания в этой области достаточно велико, так что $\xi \geq 1$, даже очень малые магнитные возмущения могут изменить канал реакции, маршрут движения вдоль координаты реакции. Например, сверхтонкое взаимодействие неспаренных электронов с протонами в органических свободных радикалах порядка 10^7 – 10^9 рад/с. Это означает, что в области вырождения состояний реагенты должны провести 1–100 наносекунд для того, чтобы сверхтонкое взаимодействие успело эффективно смешать электронные термы, вызвать синглет-триплетные переходы.

4.9.2. Химическая поляризация электронных спинов.

Делается попытка объяснить механизм формирования ХПЭ, опираясь только на начальные сведения из квантовой механики. Обсуждаются проявления ХПЭ в спектрах ЭПР радикалов, вышедших из клетки в объем раствора.

1. Феноменологическое описание химической поляризации электронных спинов:
 - а) спектроскопические проявления ХПЭ, ХПЭ в РП и в радикалах, вышедших из клетки;
 - б) неравновесные населенности спиновых состояний;
 - в) спиновая когерентность;
 - г) ХПЭ и второе начало термодинамики.
2. Синглетное состояние двух спинов:
 - а) волновая функция;
 - б) средние значения проекций спинового момента;
 - в) отсутствие спектра ЭПР для синглетных пар спинов.
3. Триплетные состояния радикальных пар и спектры ЭПР.
4. Механизм формирования ХПЭ.
5. Спиновая динамика РП:
 - а) S-T переходы;
 - б) роль спин-спинового взаимодействия в РП.
6. Интегральный и мультиплетный эффект ХПЭ в спектрах ЭПР радикалов, вышедших из клетки.
7. Некоторые перспективы исследования и применения ХПЭ в реакциях радикалов в растворах.

Еще одним замечательным проявлением спиновой динамики в радикальных парах является поляризация спинов неспаренных электронов. Представим себе ансамбль молекул, которые под действием света распадаются на два радикала. Есть две стадии такого распада в растворах:

промежуточная стадия существования спин-коррелированных геминальных радикальных пар и последующая стадия распада РП на независимые радикалы. Эффекты химической поляризации электронных спинов проявляются и в спектрах ЭПР РП и в спектрах радикалов, вышедших из клетки. Обсуждены преимущественно эффекты ХПЭ, которые наблюдаются в спектрах ЭПР радикалов, избежавших рекомбинации в РП и вышедших из клетки в объем раствора. В действительности, эффекты ХПЭ в радикалах, вышедших из клетки, формируются за время жизни РП в результате спиновой динамики в РП. Выходя из клетки в раствор, радикалы наследуют поляризацию неспаренных электронов, которая уже сформировалась на стадии РП.

Прежде чем сформулировать проявления эффектов ХПЭ в спектрах ЭПР, приведем некоторые сведения по ЭПР радикалов. Во внешнем магнитном поле B_0 спин неспаренного электрона имеет два стационарных состояния, обозначим их α и β , в которых проекция спина равна $+1/2$ и $-1/2$, соответственно. Энергии этих состояний равны

$$E_{\alpha} = \frac{1}{2} g \beta B_0, \quad E_{\beta} = -\frac{1}{2} g \beta B_0,$$

где g – фактор спектроскопического расщепления, β – магнетон Бора.

Переходы между этими уровнями энергии дают резонансную линию в спектре ЭПР на частоте

$$\omega_0 = \frac{g \beta B_0}{\hbar}.$$

Каждый радикал, вообще говоря, имеет свой характеристический g -фактор, поэтому радикалы имеют разные частоты ω_0 . За счет сверхтонкого взаимодействия неспаренных электронов с магнитными ядрами радикала уровни энергии спина неспаренного электрона расщепляются. В результате в спектре ЭПР радикала появляется сверхтонкая структура (СТС). Каждая

компонента спектра соответствует определенной конфигурации ядерных спинов. Ядерные спины в разных конфигурациях создают разные локальные поля для спина неспаренного электрона и, как результат, для разных конфигураций ядерных спинов электронный спин радикала имеет разную резонансную частоту.

Описанная ситуация соответствует спин-гамильтониану вида

$$\mathcal{H} = g\beta B_0 S_z + \hbar a S_z I_z,$$

где S и I – операторы спинового момента электрона и ядра, соответственно.

При $I_z = 1/2$

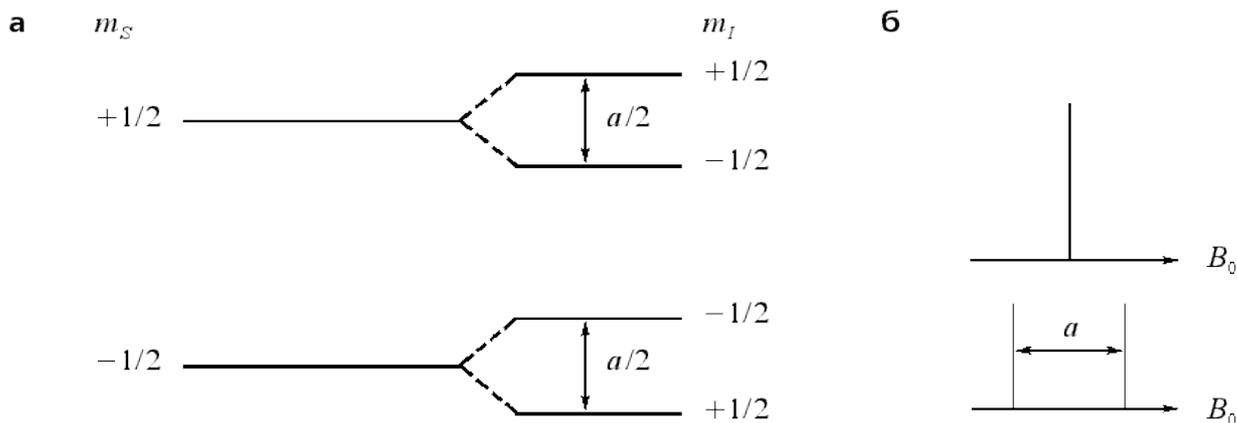
$$\mathcal{H}\left(+\frac{1}{2}\right) = g\beta B_0 S_z + \frac{1}{2} \hbar a S_z = \left(g\beta B_0 + \frac{1}{2} \hbar a\right) S_z = \hbar \omega_0^+ S_z.$$

При $I_z = -1/2$

$$\mathcal{H}\left(-\frac{1}{2}\right) = g\beta B_0 S_z - \frac{1}{2} \hbar a S_z = \left(g\beta B_0 - \frac{1}{2} \hbar a\right) S_z = \hbar \omega_0^- S_z.$$

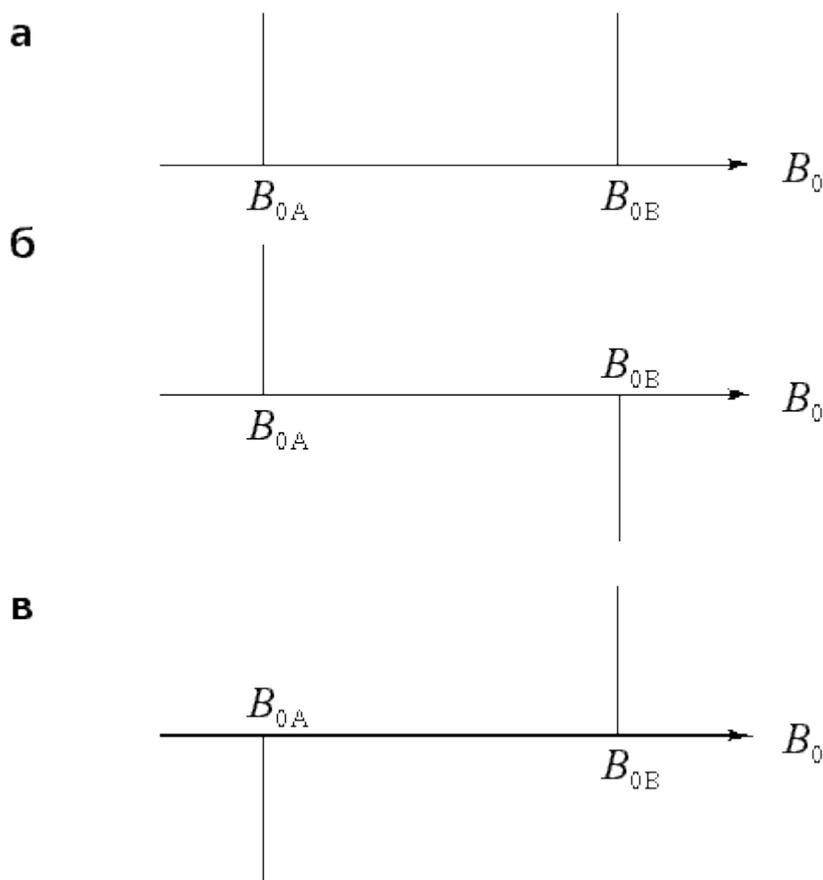
Для радикала с одним магнитным ядром расщепление уровней за счет СТВ и появление сверхтонкой структуры спектра ЭПР показаны на рис. Компоненты СТС отстоят на величину, равную константе сверхтонкого взаимодействия a .

В спектрах ЭПР радикалов, вышедших из клетки в объем раствора, наблюдается интегральный и мультиплетный эффекты ХПЭ. Интегральная поляризация электронного спина дается интегральной интенсивностью всех СТС компонент спектра ЭПР радикала. Интегральный эффект может быть типа А (поглощение) или типа Е (эмиссия). Если РП составляли два радикала с разными g -факторами и если эти радикалы не содержат магнитных ядер или СТВ с магнитными ядрами пренебрежимо мало, то интегральный эффект ХПЭ проявляется в спектре ЭПР радикалов, вышедших из клетки, в виде спектра АЕ или ЕА, показанного на рис. Для сравнения, на рис. показана схема спектра в условиях термодинамического равновесия.



Расщепление уровней энергии неспаренного электрона за счет сверхтонкого взаимодействия с одним магнитным ядром со спином $I = 1/2$ (а) и появление сверхтонкой структуры спектра ЭПР (б).

Говоря об интегральном эффекте ХПЭ, необходимо отметить, что в реальных системах нередко в поляризацию электронных спинов вклад вносит не только обсуждаемый сейчас механизм радикальных пар. Важную роль может играть так называемый триплетный механизм поляризации электронных спинов. Этот механизм связан с тем, что внутримолекулярные синглет-триплетные безизлучательные переходы могут быть селективными по отношению к подуровням триплетного терма. В результате этой селективности триплетные подуровни оказываются заселенными по-разному.

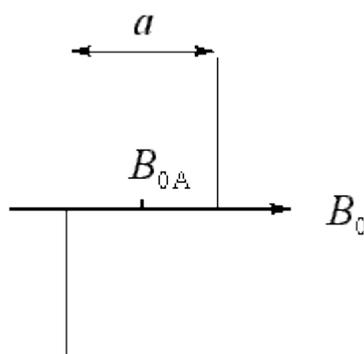


Интегральный эффект ХПЭ. Схематическое изображение равновесного спектра ЭПР двух радикалов, имеющих разные g -факторы (а). АЕ (б) или ЕА (в) спектры радикалов А и В, вышедших из клетки в раствор в условиях формирования эффекта ХПЭ. B_{0A} , B_{0B} суть индукции магнитного поля, при которых выполняется условие резонанса в эксперименте по ЭПР.

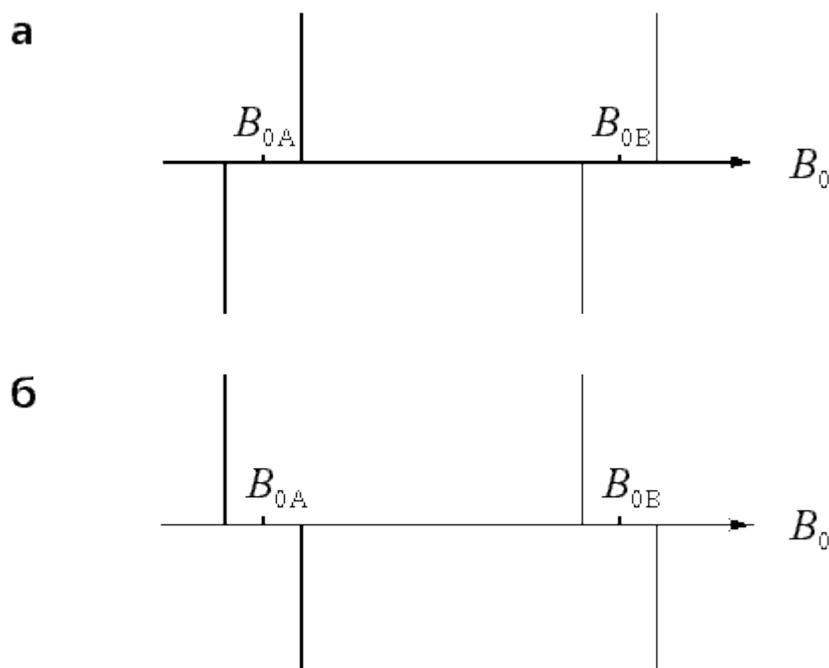
Мультиплетный эффект ХПЭ состоит в разной поляризации компонент СТС в спектре ЭПР радикалов, вышедших из клетки. В общем случае оба эффекта ХПЭ, интегральный и мультиплетный, проявляются одновременно. Но если g -факторы радикалов пары равны, то проявляется только мультиплетный эффект. Предположим, что $g_A = g_B$ и что радикал А имеет одно магнитное ядро со спином $1/2$. В этой ситуации ожидаемый вид спектра ЭПР радикалов, вышедших из клетки в объем раствора, показан на рис.

Две СТС компоненты спектра ЭПР радикала А оказываются поляризованными с противоположным знаком, в зависимости от знака обменного интеграла ожидается ЕА или АЕ тип СТС спектра радикала А, а интенсивность линии ЭПР радикала В равна нулю.

На коротких временах жизни РП можно наблюдать эффекты ХПЭ в спектрах ЭПР спин-коррелированных пар. Предположим, что радикалы пары не имеют магнитных ядер. И пусть g -факторы радикалов пары разные и имеется спин-спиновое взаимодействие (обменное и диполь-дипольное) между электронами пары. Эффект ХПЭ для такой пары проявляется в виде ЕАЕА или АЕАЕ спектра ЭПР, как это показано на рис. Две линии, относящиеся либо к А, либо к В, имеют противоположные поляризации: ЕА или АЕ. О паре линий, ЕА или АЕ, говорят, что они демонстрируют антифазную структуру.



Мультиплетный эффект ХПЭ для простейшей модельной ситуации, когда g -факторы радикалов пары равны и только один из радикалов пары (А) имеет одно магнитное ядро со спином $1/2$. Изображен спектр типа ЕА. B_{0A} ($= B_{0B}$) – индукция магнитного поля, при которой зеемановское расщепление для электронных спинов равно частоте СВЧ поля в эксперименте по ЭПР.

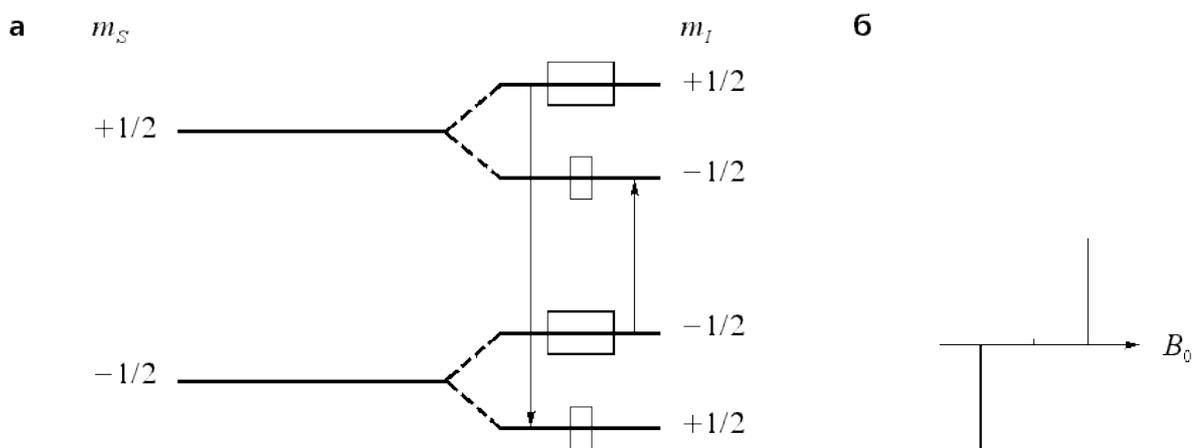


Схематическое представление EAEA (а) и AEAE (б) спектра ЭПР РП в условиях формирования ХПЭ. B_{0A} , B_{0B} – суть индукции магнитного поля, при которых выполняется условие резонанса в эксперименте по ЭПР.

Наряду с антифазной структурой, показанной на рисунке, спектр ЭПР спин-коррелированных пар проявляет еще интересные свойства. Интенсивность каждой компоненты спектра ЭПР спин-коррелированной пары проявляет осцилляции, т.е. квантовые биения во время-разрешенных экспериментах.

Интегральный и мультиплетный эффект ХПЭ радикалов, избежавших геминальной рекомбинации и вышедших из клетки в объем раствора, можно сформулировать в терминах неравновесной населенности спиновых уровней радикалов. Ситуация здесь аналогична эффекту ХПЯ. Например, мультиплетный эффект EA типа в спектре ЭПР радикала означает, что уровни энергии радикала заселены так, как это показано на рис. : преимущественно заселены уровни с параллельной ориентацией спинов электрона и ядра. Мультиплетный эффект AE типа в спектре ЭПР радикала означает преимущественную заселенность уровней с противоположными

ориентациями спинов электрона и ядра (эти рассуждения относятся к случаю $a > 0$).



Мультиплетный эффект ХПЭ в спектре ЭПР одного радикала. Схема неравновесных населенностей уровней энергии радикала с одним магнитным ядром со спином $1/2$ (а) и схематическое представление спектра типа ЕА (б). Прямоугольники условно обозначают населенности уровней, стрелками показаны направления преимущественных переходов.

Антифазная структура спектра ЭПР спин-коррелированных РП (см. рис.) также может быть наглядно представлена в терминах неравновесной заселенности спиновых уровней спин-коррелированных РП. Для объяснения упомянутых выше осцилляций интенсивности линий ЭПР спин-коррелированных РП уже оказывается недостаточно привлекать неравновесные населенности спиновых уровней энергии. Для этого надо учитывать квантовую когерентность в состоянии спинов РП. Мы еще вернемся к вопросу о спиновой когерентности в РП. Пока только поясним кратко, о чем идет речь. Пусть система может находиться в двух стационарных состояниях φ_1 и φ_2 . Система может тогда находиться и в состоянии линейной суперпозиции $\varphi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2$. В этом состоянии $|c_k|^2$, $k = 1, 2$ дает вероятность найти систему в k -ом стационарном состоянии. Величина $c_1 \cdot c_2$ характеризует когерентность состояния. Те, кто знакомы с методом молекулярных орбиталей в теории электронного строения, могут заметить, что можно провести аналогию между квантовой когерентностью в суперпозиционных квантовых состояниях и порядком связи в методе

молекулярных орбиталей, выбранных в виде линейной суперпозиции атомных орбиталей.

Завершая формальное описание эффектов ХПЭ и их проявлений в спектрах ЭПР, ответим на вопрос, не противоречат ли эффекты ХПЯ и ХПЭ второму началу термодинамики. Действительно, эффекты ХПЯ и ХПЭ означают появление определенной упорядоченности спинов относительно внешнего магнитного поля, которая отличается от равновесной упорядоченности, или определенную упорядоченность во взаимной ориентации спинов. Откуда же берется этот порядок? Ответ состоит в следующем. Радикальные пары образуются в состоянии с высокой степенью корреляции спинов двух неспаренных электронов, т.е. в момент образования пары есть взаимная упорядоченность электронных спинов. Для геминальных РП, например, эта стартовая упорядоченность спинов РП наследуется от молекулы-предшественницы РП. Причем, эта стартовая упорядоченность спинов такова, что ее нельзя измерить непосредственно в экспериментах по магнитному резонансу. Но спиновая динамика РП переводит эту стартовую упорядоченность спинов неспаренных электронов в такие формы упорядоченности спинов, которые уже доступны для измерения этими методами. Таким образом, формирование эффектов ХПЭ не есть появление порядка из беспорядка, что противоречило бы второму началу термодинамики, а это трансформация одной формы упорядоченности спинов в другие формы, которые непосредственно проявляются в спектрах магнитного резонанса. Эта трансформация упорядоченности спинов происходит в результате спиновой динамики РП.

Для иллюстрации этих утверждений рассмотрим пример. Предположим, что РП образовалась в результате распада молекулы в синглетном электронно-возбужденном состоянии. В этом случае РП образуется в синглетном состоянии. Посмотрим, что же представляет собой синглетное состояние двух спинов. Синглетное состояние двух спинов неспаренных электронов РП задается волновой функцией

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_A \beta_B - \beta_A \alpha_B).$$

Эта функция показывает, что состояния двух спинов коррелированы. В этом состоянии с равной вероятностью представлены состояния $\alpha_A \beta_B$ и $\beta_A \alpha_B$, в которых спины партнеров пары ориентированы в противоположные стороны. В синглетном состоянии пары никак не участвуют состояния двух спинов с одинаковыми проекциями $\alpha_A \alpha_B$ и $\beta_A \beta_B$. Отметим очень важное свойство волновой функции синглетного состояния: эту функцию нельзя представить в виде произведения волновых функций отдельных спинов:

$$\psi_A = a_1 \alpha_A + a_2 \beta_A, \quad \psi_B = b_1 \alpha_B + b_2 \beta_B.$$

Действительно, непосредственной подстановкой легко убедиться в том, что нельзя представить волновую функцию синглетного состояния как произведение ψ_A и ψ_B никаким выбором коэффициентов a_k и b_k , $k = 1, 2$:

$$\psi_S \neq \psi_A \psi_B.$$

Еще одно свойство синглетных состояний заключается в том, что РП в синглетном состоянии нельзя наблюдать с помощью метода ЭПР. Чтобы в этом убедиться, рассмотрим некоторые свойства синглетного состояния двух спинов.

В квантовой механике среднее значение любой физической величины Q дается соотношением

$$\langle Q \rangle = \langle \psi | Q | \psi \rangle.$$

С помощью этого выражения для любого состояния ψ можно рассчитать средние значения проекций спинового момента партнеров пары на x , y , z оси: S_{Ax} , S_{Ay} , S_{Az} , S_{Bx} , S_{By} , S_{Bz} . Оказывается, что для синглетного состояния все эти средние значения равны нулю. Покажем это для иллюстрации на одном примере. Найдем среднее значение S_{Az} . Чтобы найти величину

$$\langle S_{Az} \rangle = \langle \psi_S | S_{Az} | \psi_S \rangle ,$$

найдем сначала результат действия оператора S_{Az} на волновую функцию синглетного состояния. Учитывая, что α и β – собственные функции оператора S_z с собственными значениями $+1/2$ и $-1/2$, т.е. учитывая уравнения

$$S_z \alpha = \frac{1}{2} \alpha , \quad S_z \beta = -\frac{1}{2} \beta ,$$

получаем

$$S_{Az} \psi_S = S_{Az} \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_A \beta_B - \beta_A \alpha_B) = \frac{1}{2\sqrt{2}} (\alpha_A \beta_B + \beta_A \alpha_B) .$$

Используя этот результат и свойство ортогональности функций α и β

$$\langle \alpha | \beta \rangle = 0 ,$$

получаем

$$\langle \psi_S | S_{Az} | \psi_S \rangle = 0 .$$

Аналогичным образом можно рассчитать и средние значения других проекций спинов.

Посмотрим, можно ли переменным магнитным полем вызвать переход РП из синглетного состояния в одно из других (триплетных) состояний РП. Чтобы ответить на этот вопрос, надо записать оператор взаимодействия РП с переменным магнитным полем и найти, есть ли отличные от нуля матричные элементы перехода из синглетного состояния в другие состояния РП. Предположим, система координат выбрана так, что взаимодействие спинов с переменным полем B_1 имеет вид

$$\mathcal{H}_{\text{СВЧ}} = g\beta B_1 (S_{Ax} + S_{Bx}) .$$

Найдем результат действия этого оператора на волновую функцию синглетного состояния. Для этого надо учесть следующие свойства, присущие спинам $1/2$,

$$S_x \alpha = \frac{1}{2} \beta, \quad S_x \beta = \frac{1}{2} \alpha.$$

С учетом этих свойств получаем

$$\begin{aligned} (S_{Ax} + S_{Bx}) \psi_S &= (S_{Ax} + S_{Bx}) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_A \beta_B - \beta_A \alpha_B) \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}} (\beta_A \beta_B - \alpha_A \alpha_B + \alpha_A \alpha_B - \beta_A \beta_B) = 0. \end{aligned}$$

Отсюда следует, что действие оператора взаимодействия спинов с СВЧ полем на волновую функцию синглетного состояния дает нуль. Таким образом, матричные элементы перехода из синглета в любое состояние РП для взаимодействия спинов с переменным магнитным полем равны нулю,

$$\langle \psi | \mathcal{H}_{\text{СВЧ}} | \psi_S \rangle = 0.$$

Поэтому взаимодействие $\mathcal{H}_{\text{СВЧ}}$ не может вызвать переходов из синглетного состояния РП. Радикальную пару в синглетном состоянии нельзя зарегистрировать с помощью ЭПР, поскольку она не дает никакого спектра ЭПР.

Если РП находится в триплетном состоянии, ситуация другая. Взаимодействие с переменным полем вызывает переходы между триплетными состояниями. Например, если РП находится в триплетном состоянии ψ_{T_0} с нулевой проекцией суммарного спина двух электронов на ось квантования, то имеем

$$\begin{aligned}
(S_{Ax} + S_{Bx})\psi_{T_0} &= (S_{Ax} + S_{Bx}) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_A \beta_B + \beta_A \alpha_B) \\
&= \frac{1}{2\sqrt{2}} (\beta_A \beta_B + \alpha_A \alpha_B + \alpha_A \alpha_B + \beta_A \beta_B) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_A \alpha_B + \beta_A \beta_B).
\end{aligned}$$

Видно, что оператор взаимодействия спинов с переменным магнитным полем может перевести функцию ψ_{T_0} в суперпозицию триплетных состояний $\alpha_A \alpha_B$ и $\beta_A \beta_B$ с проекцией суммарного спина +1 и -1. Значит, в принципе могут наблюдаться резонансные переходы между триплетными подуровнями. Интенсивность линий зависит от разности населенностей уровней. Если в начальный момент образования РП все триплетные уровни заселены одинаково, то в такой ситуации также спектр ЭПР не должен наблюдаться.

Таким образом, в синглетно-рожденной РП должна произойти спиновая динамика, которая создает предпосылки для наблюдения спектра ЭПР, часть РП должна оказаться в триплетном состоянии, причем населенности триплетных подуровней должны отличаться. Механизм формирования эффектов ХПЭ, которые проявляются в спектрах ЭПР, состоит в том, что спиновая динамика РП трансформирует начальную упорядоченность спинов в такую упорядоченность спинов, которая уже может быть непосредственно измерена в ЭПР экспериментах.

В синглетно-рожденной паре, т.е. в случае синглетного предшественника РП, в начальный момент отличны от нуля средние значения величин, которые характеризуют взаимную упорядоченность, взаимную корреляцию двух спинов,

$$\langle \psi_S | S_{Az} S_{Bz} | \psi_S \rangle = -\frac{1}{4}, \quad \langle \psi_S | \mathbf{S}_A \mathbf{S}_B | \psi_S \rangle = -\frac{3}{4}.$$

Спиновая динамика РП уменьшает эту взаимную упорядоченность (поляризацию) спинов пары, одновременно появляются другие формы упорядоченности (поляризации) спинов, которые доступны наблюдению методами ЭПР или ЯМР.

Рассмотрим более детально формирование ХПЭ на примере простой модели. Пусть молекула распадается и рождает синглетную пару радикалов. Рассмотрим такую ситуацию, когда радикалы имеют разные g -факторы. Это означает, что во внешнем магнитном поле B_0 в РП индуцируются S - T_0 переходы по Δg -механизму. Но оказывается, что просто S - T_0 переходы еще недостаточны для появления эффектов ХПЭ. Наряду с синглет-триплетными переходами обязательно должно еще оперировать спин-спиновое взаимодействие. Поэтому рассмотрим РП, спин-гамильтониан которой включает зеемановское взаимодействие неспаренных электронов с магнитным полем B_0 и обменное взаимодействие (J)

$$\mathcal{H} = g_A \beta B_0 S_{Az} + g_B \beta B_0 S_{Bz} - J \left(\frac{1}{2} + 2 \mathbf{S}_A \mathbf{S}_B \right).$$

Анализ спиновой динамики в рассматриваемой ситуации сводится к тому, чтобы решить уравнение движения для волновой функции

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \mathcal{H} \psi$$

при условии, что начальное состояние синглетное.

Эту задачу можно решить таким образом. Находим собственные функции φ_k и собственные значения E_k спин-гамильтониана из уравнения

$$\mathcal{H} \varphi_k = E_k \varphi_k, \quad k = 1, 2, 3, 4.$$

Для системы из двух спинов $S = 1/2$ имеется четыре собственных состояния гамильтониана.

В обсуждаемой ситуации начальное состояние не является собственным для гамильтониана, действие \mathcal{H} на ψ_S не дает ту же функцию ψ_S . Но начальное состояние можно представить в виде суперпозиции собственных состояний гамильтониана

$$\psi(0) = \psi_S = \sum_{k=1}^4 c_k \varphi_k.$$

Волновая функция в момент времени t находится из решения уравнения Шредингера и равна

$$\psi(t) = \sum_{k=1}^4 \exp\left(-i \frac{E_k t}{\hbar}\right) c_k \varphi_k.$$

Если следовать описанному алгоритму действий, то для рассматриваемой РП получаются следующие результаты. Собственные состояния и уровни энергии РП равны

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \alpha_A \alpha_B = \psi_{T_{+1}}, & E_1 &= \frac{1}{2} (g_A \beta B_0 + g_B \beta B_0) - J, \\ \varphi_2 &= \cos \phi \psi_S + \sin \phi \psi_{T_0}, & E_2 &= \Omega, \\ \varphi_3 &= -\sin \phi \psi_S + \cos \phi \psi_{T_0}, & E_3 &= -\Omega, \end{aligned}$$

где $\Omega = (J^2 + q^2)^{1/2}$, $\cos \phi = (1/2 + J/2\Omega)^{1/2}$, $\sin \phi = \text{sign}(q)(1/2 - J/2\Omega)^{1/2}$; $q = (1/2)(g_A \beta B_0 - g_B \beta B_0)$ – полуразность зеемановских частот электронов пары; $\psi_{T_{+1}}$, ψ_{T_0} , $\psi_{T_{-1}}$ – функции триплета.

В базисе этих собственных состояний начальное синглетное состояние пары представляет суперпозицию

$$\psi_S = \cos \phi \varphi_2 - \sin \phi \varphi_3.$$

Тогда

$$\begin{aligned}\psi(t) &= \exp\left(-i \frac{E_2 t}{\hbar}\right) \cos \phi \varphi_2 - \exp\left(-i \frac{E_3 t}{\hbar}\right) \sin \phi \varphi_3 \\ &= \exp\left(-i \frac{\Omega t}{\hbar}\right) \cos \phi \varphi_2 - \exp\left(i \frac{\Omega t}{\hbar}\right) \sin \phi \varphi_3.\end{aligned}$$

Преобразуем далее эту функцию, подставив приведенные выше выражения для φ_2 и φ_3 . Получаем

$$\psi(t) = \left\{ \cos\left(\frac{\Omega t}{\hbar}\right) - i \frac{J}{\Omega} \sin\left(\frac{\Omega t}{\hbar}\right) \right\} \psi_S - \left\{ i \frac{q}{\Omega} \sin\left(\frac{\Omega t}{\hbar}\right) \right\} \psi_{T_0}.$$

Отсюда мы видим, что в момент времени t РП оказывается в синглетном состоянии с вероятностью

$$p(S) = \left| \cos\left(\frac{\Omega t}{\hbar}\right) - i \frac{J}{\Omega} \sin\left(\frac{\Omega t}{\hbar}\right) \right|^2 = 1 - \left(\frac{q}{\Omega}\right)^2 \sin^2\left(\frac{\Omega t}{\hbar}\right),$$

и в триплетном состоянии с вероятностью

$$p(T_0) = \left(\frac{q}{\Omega}\right)^2 \sin^2\left(\frac{\Omega t}{\hbar}\right).$$

Конверсия синглетной РП в триплетную пару индуцируется разностью зеемановских частот, а при $q = 0$ РП остается в исходном синглетном состоянии, $p(S) = 1$, $p(T_0) = 0$.

Используя полученную волновую функцию, исследуем поляризацию, т.е. упорядоченность электронных спинов. Например, среднее значение величины $S_A S_B$ равно

$$\langle \psi(t) | \mathbf{S}_A \mathbf{S}_B | \psi(t) \rangle = -\frac{3}{4} + \left(\frac{q}{\Omega}\right)^2 \sin^2\left(\frac{\Omega t}{\hbar}\right).$$

За счет спиновой динамики модуль среднего значения $S_A S_B$ осциллирует между $3/4$ и $|-3/4 + (q/\Omega)^2|$. Уменьшение этой величины (по модулю) одновременно сопровождается появлением новых форм спиновой упорядоченности (спиновой поляризации). Найдем среднее значение проекций спинового момента каждого из партнеров РП. Имеем

$$\langle \psi(t) | S_{Az} | \psi(t) \rangle = \frac{Jq}{\Omega^2} \sin^2 \left(\frac{\Omega t}{\hbar} \right),$$

$$\langle \psi(t) | S_{Bz} | \psi(t) \rangle = -\frac{Jq}{\Omega^2} \sin^2 \left(\frac{\Omega t}{\hbar} \right).$$

Для сравнительно короткоживущих РП, когда $\Omega t < 1$, $\sin^2(\Omega t/\hbar) \approx (\Omega t/\hbar)^2$. В этом случае для поляризации спинов пары получаем

$$\langle \psi(t) | S_{Az} | \psi(t) \rangle \approx Jqt^2,$$

$$\langle \psi(t) | S_{Bz} | \psi(t) \rangle \approx -Jqt^2.$$

Отсюда следует несколько важных заключений.

- а) В результате спиновой динамики появляется поляризация спинов партнеров пары.
- б) Поляризации спинов партнеров пары равны по величине, но имеют противоположные знаки.
- в) Из приведенных формул видно, что поляризация спинов является результатом спиновой динамики, в которую вносят вклад разница зеемановских частот и обменный интеграл. Если обменный интеграл равен нулю, $J = 0$, но есть разница зеемановских частот, $q \neq 0$, то хотя состояние РП осциллирует между синглетом и триплетом, происходят переходы из синглета в триплет, ХПЭ не появляется,

$$\langle \psi(t) | S_{Az} | \psi(t) \rangle = 0, \quad \langle \psi(t) | S_{Bz} | \psi(t) \rangle = 0$$

Таким образом, для формирования эффектов ХПЭ обменное взаимодействие имеет принципиальное значение.

Рассмотрим вид спектров ЭПР радикалов, вышедших из клетки. Предположим, что в момент времени t РП распадается и радикалы пары расходятся. При этом расстояние между радикалами возрастает, и в хорошем приближении можно считать, что при распаде РП обменное взаимодействие между радикалами выключается. После выключения обменного взаимодействия формирование поляризации спинов прекращается, каждый спин сохраняет ту поляризацию, которую он приобрел за время жизни в клетке.

Интенсивность линии ЭПР радикала, вышедшего из клетки, пропорциональна поляризации спина

$$\langle \psi(t) | S_z | \psi(t) \rangle$$

в момент распада РП. Из приведенных расчетов следует, что линии ЭПР радикалов, вышедших из клетки, имеют разные знаки. Для каждого из радикалов пары имеется интегральный эффект ХПЭ. Спектр ЭПР двух радикалов может быть либо типа АЕ, либо типа ЕА. Из приведенных выше формул видно, что тип интегрального эффекта ХПЭ зависит от знака произведения обменного интеграла и разности зеемановских частот, Jq . В приведенных расчетах предполагалось, что РП рождаются в синглетном состоянии. Если РП рождаются в триплетном состоянии, то знак поляризации спинов противоположен знаку поляризации спинов, который ожидается для синглетного предшественника РП.

Знак интегральной поляризации данного радикала, вышедшего из клетки в объем раствора, задается знаком параметра

$$\Gamma_{\text{NE}} = \mu \Delta g J,$$

где $\mu = +1$ или -1 для триплетного или синглетного предшественника РП, соответственно.

Если g -факторы радикалов равны, то интегральный эффект ХПЭ не формируется. Но за счет сверхтонкого взаимодействия может сформироваться мультиплетный эффект ХПЭ. Рассмотрим РП, в которой разностью g -факторов радикалов можно пренебречь, но есть сверхтонкое взаимодействие с одним ядром со спином $1/2$. Разобьем ансамбль всех РП на два подансамбля. В одном подансамбле спин ядра имеет проекцию $+1/2$, а в другом – проекцию $-1/2$. Соответственно в спектре ЭПР радикала А, содержащего магнитное ядро, появляется сверхтонкая структура, линия ЭПР расщепляется на дублет. В рассматриваемой ситуации одна компонента СТС соответствует резонансной частоте, которая меньше, чем резонансная частота спина-партнера по паре В. Другая компонента СТС соответствует резонансу на частоте, которая больше частоты резонанса для спина-партнера В без магнитного ядра. В каждом подансамбле РП радикалы выносят из клетки интегральную поляризацию. В подансамбле РП с положительной проекцией ядерного спина интегральная поляризация спинов пары дается формулами, которые следуют из приведенных выше выражений:

$$\langle \psi(t) | S_{Az} | \psi(t) \rangle_+ = \frac{Ja}{4\Omega^2} \sin^2 \left(\frac{\Omega t}{\hbar} \right),$$

$$\langle \psi(t) | S_{Bz} | \psi(t) \rangle_+ = -\frac{Ja}{4\Omega^2} \sin^2 \left(\frac{\Omega t}{\hbar} \right),$$

в подансамбле РП с отрицательной проекцией ядерного спина имеем

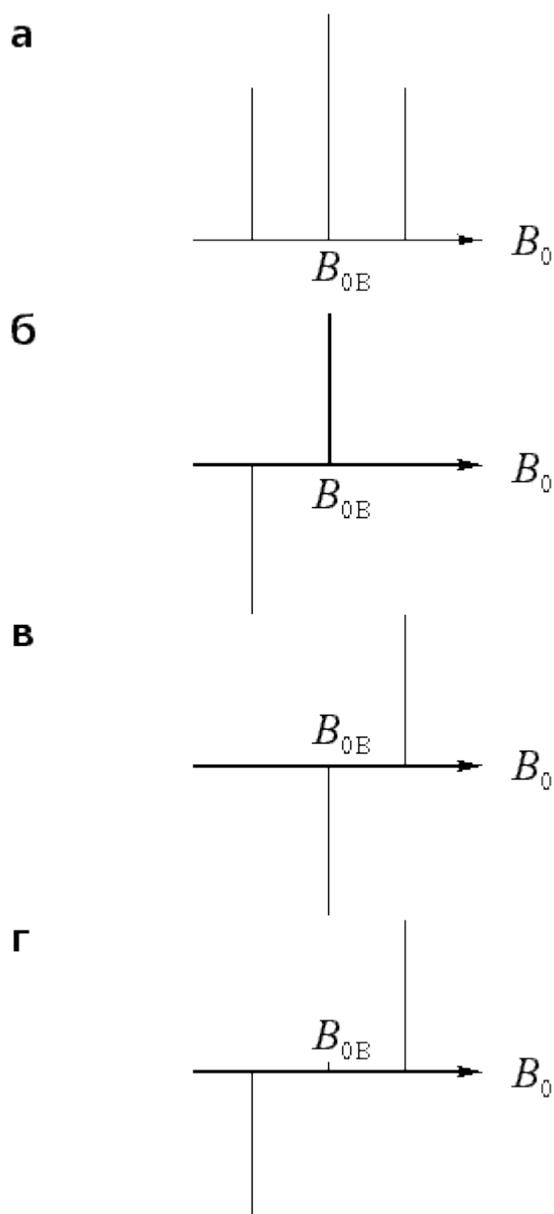
$$\langle \psi(t) | S_{Az} | \psi(t) \rangle_- = -\frac{Ja}{4\Omega^2} \sin^2\left(\frac{\Omega t}{\hbar}\right),$$

$$\langle \psi(t) | S_{Bz} | \psi(t) \rangle_- = \frac{Ja}{4\Omega^2} \sin^2\left(\frac{\Omega t}{\hbar}\right),$$

Где

$$\Omega = (J^2 + (a/4)^2)^{1/2}.$$

На рис. показан схематически интегральный эффект ХПЭ в подансамблях РП с положительной и отрицательной проекцией спина ядра. В этих подансамблях спин радикала В имеет поляризацию разного знака, и суммарная поляризация этого спина равна нулю. В этих же подансамблях линии спектра ЭПР радикала А также имеют поляризации разного знака, но в отличие от спектра радикала В эти линии имеют разные резонансные частоты, это разные компоненты сверхтонкой структуры спектра ЭПР радикала А. В итоге получаем, что СТС компоненты спектра ЭПР радикала оказываются поляризованными по-разному, проявляется мультиплетный эффект ХПЭ (см. рис.). В данной ситуации спин радикала В не поляризуется.



К формированию мультиплетного эффекта ХПЭ в спектре ЭПР пары радикалов с одинаковыми g -факторами. Равновесный спектр ЭПР (а), спектр ЭПР в подансамбле двух радикалов с проекцией ядерного спина $+1/2$ (б), спектр ЭПР в подансамбле двух радикалов с проекцией ядерного спина $-1/2$ (в), суммарный спектр ЭПР (г). B_{0A} , B_{0B} суть индукции магнитного поля, при которых выполняется условие резонанса в эксперименте по ЭПР.

Вид спектра ЭПР при наличии мультиплетного эффекта ХПЭ определяется знаком параметра

$$\Gamma_{ME} = -\mu J.$$

Если $\Gamma_{ME} > 0$, то мультиплетная поляризация спина дает спектр типа EA (см. рис.), если $\Gamma_{ME} < 0$, то мультиплетная поляризация спина дает спектр типа AE .

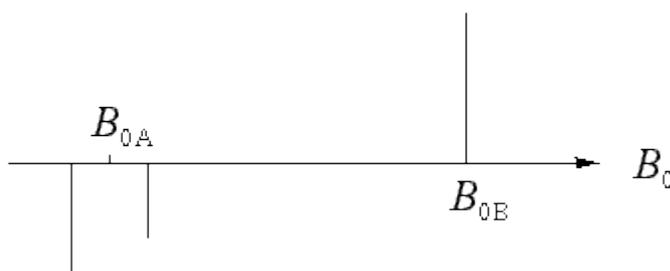
В общем случае радикалы, вышедшие из клетки в объем раствора, обнаруживают одновременно интегральный и мультиплетный эффект ХПЭ. Если g-факторы радикалов отличаются, то, например, РП с одним магнитным ядром вновь можно разбить на два подансамбля. В этих подансамблях, например, для короткоживущих РП эффект ХПЭ пропорционален частоте синглет-триплетных переходов

$$q_+ = (1/2)(g_A \beta B_0 - g_B \beta B_0) + \hbar a/4$$

и

$$q_- = (1/2)(g_A \beta B_0 - g_B \beta B_0) - \hbar a/4$$

в подансамблях с положительной и отрицательной проекциями спина ядра, соответственно. Поскольку эти частоты синглет-триплетных переходов не совпадают, интегральный эффект ХПЭ в двух подансамблях по величине не совпадает, и поэтому интенсивности СТС компонент спектра ЭПР радикала А отличаются по величине. Такое одновременное проявление мультиплетного и интегрального эффекта ХПЭ схематически показано на рис.



Одновременное проявление мультиплетного и интегрального эффекта ХПЭ в спектре ЭПР двух радикалов А и В, вышедших из клетки в раствор. V_{0A} , V_{0B} суть индукции магнитного поля, при которых выполняется условие резонанса в эксперименте по ЭПР.

Таким образом, спиновая динамика РП приводит к ряду интересных эффектов в спектрах ЭПР радикалов. Наблюдаемые спектры ЭПР самих РП будет обсуждаться в следующей лекции. В этой лекции показано, что радикалы пары при распаде РП наследуют от спин-коррелированных пар поляризацию электронных спинов, которая проявляется в спектрах ЭПР этих радикалов в виде интегрального и/или мультиплетного эффектов.

Изучение эффектов ХПЭ может дать уникальную информацию о механизме химических реакций. Особенно важно то, что эффект ХПЭ прямо отражает спин-спиновые взаимодействия неспаренных электронов (обменное и диполь-дипольное). В следующей лекции излагается применение ХПЭ для изучения строения реакционного центра и кинетики переноса электрона в реакционном центре фотосинтеза.

Два метода, ХПЯ и ХПЭ, взаимно дополняют друг друга. Исследование эффектов ХПЭ в радикальных реакциях в растворах дает уникальные сведения об элементарных стадиях реакции. Было бы интересно найти проявление формирования ХПЭ в рамках модели РП для реакций в твердых телах. Эффекты ХПЭ по триплетному механизму хорошо известны как для жидкостей, так и твердых тел.

В заключении этой лекции можно еще раз подчеркнуть, что эффекты ХПЭ дают совершенно уникальные возможности для исследования спиновой, молекулярной и химической динамики короткоживущих промежуточных состояний, каковыми являются радикальные пары, бирадикалы и триплетные возбужденные состояния.

4.9.3. Химические реакции и квантовая когерентность. Некоторые перспективы спиновой химии.

Обсуждается проявление суперпозиции квантовых состояний (квантовой когерентности) молекулярной системы при движении вдоль координаты реакции. Обсуждается возможность управлять химическими превращениями с использованием эффектов квантовой когерентности.

1. Когерентность.
2. Создание квантовой когерентности в элементарных актах химических реакций.
3. Спиновая когерентность в реакции радикальных пар.
4. Когерентный контроль химических реакций.
5. Другие разделы спиновой химии.
6. Перспективы спиновой химии.

В предыдущих лекциях уже несколько раз отмечалось, что для спиновой динамики радикальных пар и для спектроскопических проявлений их спиновой динамики важное значение имеет когерентность состояния спинов. В элементарных химических актах следует ожидать, как правило, появления спиновой когерентности. Важно при этом подчеркнуть, что появление спиновой когерентности не обязательно связано с участием радикальных пар в реакции.

Прежде чем продолжить обсуждение эффектов когерентности в химических реакциях, кратко суммируем, что такое когерентность в квантовой механике. Рассмотрим некоторую молекулярную систему. Оператор энергии этой системы обозначим через \mathcal{H} . Стационарные (собственные) состояния ψ_k и уровни энергии этих стационарных состояний E_k находятся из решения уравнения Шредингера

$$\mathcal{H}\psi_k = E_k\psi_k.$$

Согласно квантовой механике система может находиться в состоянии линейной суперпозиции стационарных состояний

$$\psi = \sum_k c_k \psi_k.$$

Измеряемой величиной является квадрат модуля волновой функции

$$|\psi|^2 = \sum_k |c_k|^2 |\psi_k|^2 + \sum_n \sum_k c_n^* c_k \psi_n^* \psi_k.$$

Эта величина состоит из двух частей. Первое слагаемое в правой части отражает населенности $|c_k|^2$ стационарных состояний ψ_k в линейной суперпозиции. Очень интересным является второе слагаемое в правой части этого выражения. Оно показывает, что вклады разных стационарных состояний в наблюдаемую величину интерферируют. Это интерференционное слагаемое изменяется со временем согласно уравнению

$$|\psi(t)|^2 = \sum_k |c_k|^2 |\psi_k|^2 + \sum_n \sum_k c_n^* c_k \psi_n^* \psi_k \exp\left(-\frac{(E_k - E_n)t}{\hbar}\right).$$

Видно, что именно за счет перекрестных произведений стационарных состояний интерференционная картина изменяется со временем. Величины $c_n^* c_k$ ($n \neq k$) характеризуют когерентность состояния квантовой системы.

Эти общеизвестные положения квантовой механики непосредственно проектируются на реагирующие системы. Обозначим через $\psi_{\text{нач}}$ начальное состояние молекулярной системы (исходное состояние реагентов) и через $\psi_{\text{кон}}$ конечное состояние молекулярной системы (состояние продуктов реакции). Следует ожидать, что при движении вдоль координаты реакции (от состояния реагентов в состояние продуктов реакции) молекулярная система будет проходить через суперпозицию состояний $\psi_{\text{нач}}$ и $\psi_{\text{кон}}$. А это означает, что при движении вдоль координаты реакции, т.е. в ходе элементарного акта химической реакции важную роль может играть квантовая когерентность.

Отмечалось, что, например, при фотоиндуцированном распаде молекул возникают РП в когерентном спиновом состоянии. Рассмотрим подробнее, как это происходит. Распад электронно-возбужденных молекул происходит достаточно быстро, так что спины электронов не успевают изменить свое состояние, они наследуют то состояние, которое они имели в молекуле-предшественнице. Следовательно, если молекула распадается из электронно-возбужденного синглетного состояния на два свободных радикала, то

рождается пара радикалов, у которой неспаренные электроны находятся в синглетном состоянии. Если же молекула распадается из электронно-возбужденного триплетного состояния на два свободных радикала, то рождается пара радикалов, у которой неспаренные электроны находятся в триплетном состоянии. В обоих случаях оказывается, что РП образуется в квантовом когерентном состоянии. Давайте убедимся в этом.

Пусть молекула-предшественница РП находилась в одном из собственных состояний $\psi_{\text{мол}}$ оператора энергии молекулы $\mathcal{H}_{\text{мол}}$

$$\mathcal{H}_{\text{мол}} \psi_{\text{мол}} = E \psi_{\text{мол}}.$$

При распаде молекулы на два радикала внезапно изменяются параметры взаимодействия спинов: параметры магнитного взаимодействия в РП (обменный интеграл, параметр диполь-дипольного взаимодействия) совершенно другие по сравнению с их значениями в молекуле-предшественнице РП. А вот начальное состояние спина РП наследуют от молекулы-предшественницы. Обозначим через $\mathcal{H}_{\text{РП}}$ спин-гамильтониан РП. Спин-гамильтонианы молекулы и РП не коммутируют, т.е.

$$[\mathcal{H}_{\text{мол}}, \mathcal{H}_{\text{РП}}] \neq 0.$$

В квантовой механике собственные (стационарные) состояния двух операторов $\mathcal{H}_{\text{мол}}$ и $\mathcal{H}_{\text{РП}}$ не совпадают, если они не коммутируют. Отсюда следует, что собственная функция $\psi_{\text{мол}}$ молекулы-предшественницы не является собственной функцией для РП

$$\mathcal{H}_{\text{РП}} \psi_{\text{мол}} \neq E \psi_{\text{мол}}.$$

Таким образом, при распаде молекулы образуется РП, у которой спины неспаренных электронов в момент образования пары оказываются не в собственном состоянии РП. Введем собственные функции РП, которые находятся из уравнения Шредингера

$$\mathcal{H}_{\text{РП}} \varphi_n = E \varphi_n.$$

Согласно вышеприведенным рассуждениям, начальное состояние спинов РП дается функцией

$$\varphi(0) = \psi_{\text{мол}}.$$

Эту функцию можно представить как линейную суперпозицию стационарных состояний РП

$$\varphi(0) = \psi_{\text{мол}} = \sum c_k \varphi_k.$$

Таким образом, РП рождается в когерентном состоянии.

В приведенных рассуждениях принято во внимание, что за время распада электронно-возбужденной молекулы на два радикала состояние спинов не успевает измениться. Процессы, в которых волновая функция (т.е. состояние системы) не успевает следовать за изменениями параметров оператора энергии (гамильтониана), называются неадиабатическими. С точки зрения спинов распад молекул, как правило – неадиабатический процесс.

Можно сформулировать условия, при которых возникает спиновая когерентность в элементарном химическом акте.

1. Процесс должен быть неадиабатическим с точки зрения спинов. Это означает, что за время движения атомов вдоль координаты реакции на расстояние порядка 0.1 нм, т.е. время порядка 10^{-12} секунды, магнитные взаимодействия не должны успеть заметно изменить состояние спинов. Это условие, как правило, выполняется.

2. Спин-гамильтонианы системы в состоянии реагентов и в состоянии продуктов, т.е. в начале и в конце элементарного химического акта не должны коммутировать. В общем случае эти операторы могут коммутировать только в результате случайного стечения обстоятельств.

Отсюда следует очень интересный вывод. Оказывается, для формирования спиновой когерентности в продукте элементарного химического акта вовсе не обязательно образование РП. Таким образом, при выполнении приведенных выше условий эффекты химической поляризации ядерных и электронных спинов могут появиться и без участия радикальных пар.

Например, предположим, дан ансамбль молекул. Пусть импульс света вызывает распад молекул на два диамагнитных фрагмента. Спин-гамильтонианы ядерных спинов в исходной молекуле и во фрагментах, вообще говоря, не должны коммутировать. Следовательно в спектрах ядерного магнитного резонанса фрагментов распада должны наблюдаться ХПЯ. Такая возможность химической поляризации спинов экспериментально еще не исследована.

Следует отметить, что в неадиабатических элементарных химических актах появляется не только спиновая когерентность. Может появиться когерентность вращательных, колебательных и электронных состояний. Исследование эффектов когерентности, в частности спиновой когерентности, в элементарных химических актах представляется весьма перспективным с нескольких точек зрения.

Когерентность характерным образом проявляется в спектроскопии. Например, в одной из предыдущих лекций уже обсуждались квантовые биения интенсивности линий во время-разрешенных спектрах электронного парамагнитного резонанса состояний с разделенными зарядами в реакционном центре фотосинтеза. Спектроскопические проявления когерентности позволяют изучить тонкие детали элементарного химического акта.

Очень интересная возможность – когерентный контроль химических реакций. Чтобы пояснить это утверждение рассмотрим переход между двумя состояниями. Пусть в начальный момент времени, $t = 0$, система находится в состоянии 1 с энергией E_1 , и пусть имеется состояние 2 с энергией E_2 , равной E_1 , т.е. $E_2 = E_1$. Предположим, что эти два состояния связаны некоторым взаимодействием с матричным элементом перехода, равным V . Обсудим вероятность $p(t)$ найти систему в любой момент времени в состоянии 2. Временная зависимость этой вероятности очень сильно зависит от когерентности. Если переход из начального состояния 1 в конечное состояние 2 происходит некогерентным образом, со временем происходит

выравнивание населенностей этих состояний, и после достижения $p = 1/2$ населенности этих состояний в дальнейшем сохраняют значение $1/2$. В случае когерентного движения искомая вероятность равна

$$p = \sin^2\left(\frac{Vt}{\hbar}\right).$$

Два обстоятельства в этом результате совершенно замечательные:

- а) эта вероятность осциллирует, т.е. она не изменяется монотонно, как это ожидается для некогерентного движения;
- б) эта вероятность в определенные моменты времени достигает значения 1.

Когда при $Vt/\hbar = \pi/4$ эта вероятность становится равной $1/2$, оба состояния оказываются равнозаселенными, переход из начального состояния в конечное продолжается как бы по инерции дальше, до полного перехода системы в состояние 2 и т.д. Этот пример показывает, что квантовая когерентность может играть очень важную роль в процессах переходов и в элементарных химических актах.

Как можно было бы реализовать то, что называется когерентным контролем реакции в данном примере? Предположим, что импульсом света можно возбудить продукт (состояние 2). Возбужденная молекула может, например, диссоциировать. Наибольший выход продуктов распада получится в том случае, когда этот импульс света подается в один из тех моментов времени, когда в результате когерентного движения система полностью оказывается в состоянии 2, т.е. в момент времени, который удовлетворяет условию

$$\frac{Vt}{\hbar} = \frac{1}{2}(2n + 1)\pi, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Из этого примера видно, что можно оптимизировать химическое превращение, используя когерентный характер движения системы вдоль координаты реакции.

Можно надеяться, что всесторонний анализ квантовой когерентности в элементарных химических актах может привести к совершенно новым способам управления химическими процессами.

Интересным проявлением спиновой когерентности в радикальных реакциях является осциляция рекомбинации геминальных радикальных пар в растворе. Предположим, что РП образовались в синглетном состоянии и пусть g -факторы радикалов пары отличаются, а сверхтонкое взаимодействие пренебрежимо мало. В этой модельной ситуации вероятность найти РП в синглетном состоянии в любой момент времени t равна

$$p = \cos^2\left(\frac{(g_A - g_B)\beta B_0 t}{2\hbar}\right),$$

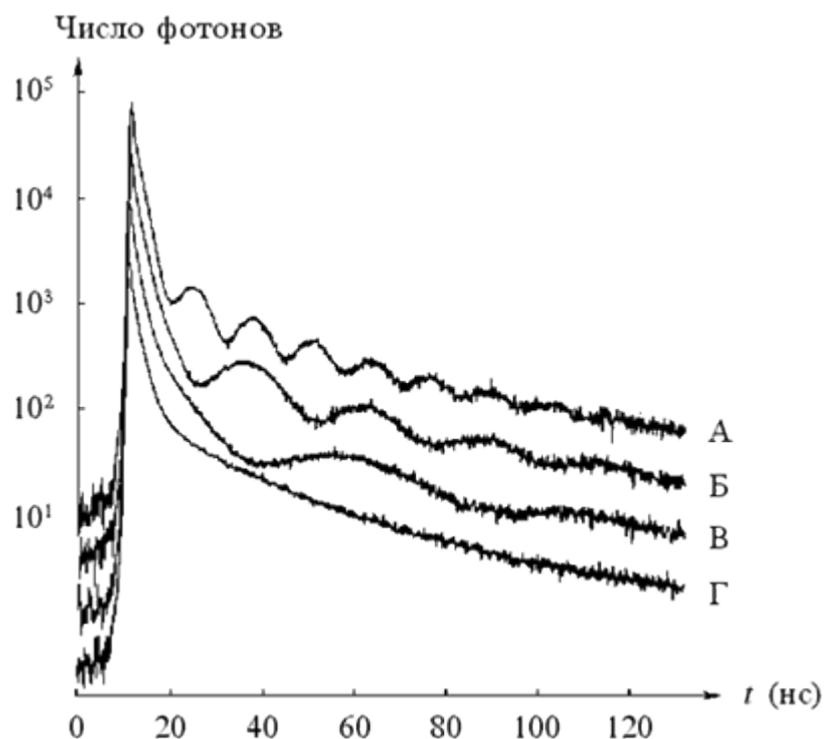
где g_A и g_B – факторы спектроскопического расщепления радикалов А и В пары соответственно, β – магнетон Бора, B_0 – индукция магнитного поля, \hbar – постоянная Планка.

Предполагается, что РП рекомбинируют только в синглетном состоянии. Следовательно, в обсуждаемой ситуации выход продуктов рекомбинации осциллирует с частотой, равной $(g_A - g_B)\beta B_0/2\hbar$. На рис. приведены экспериментальные данные по рекомбинационной люминесценции пары (дифенилсульфид- d_{10})⁺/(*p*-терфенил- d_{14})⁻ в изооктане при комнатной температуре. Отчетливо видны осцилляции, причем с ростом индукции магнитного поля B_0 частота осцилляций растет. Полученные результаты полностью согласуются с приведенной выше формулой, они показывают, что в данной системе основной механизм синглет-триплетных переходов в РП связан с разностью g -факторов радикалов пары.

Как уже отмечалось, осцилляции рекомбинации РП можно использовать для контроля радикальных реакций.

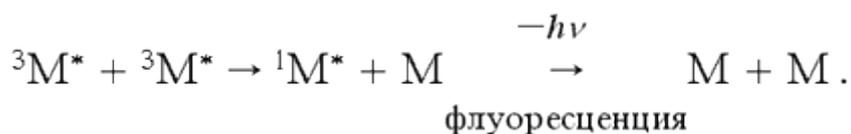
В этих лекциях, в основном, речь шла о реакциях, которые протекают в жидкости через образование короткоживущих спин-коррелированных РП. Вне рассмотрения остался ряд интересных процессов, которые играют роль в химической кинетике и в которых проявляются магнитно-спиновые эффекты,

а также родственные процессы, как например, образование и рекомбинация электронов и дырок в полупроводниках.

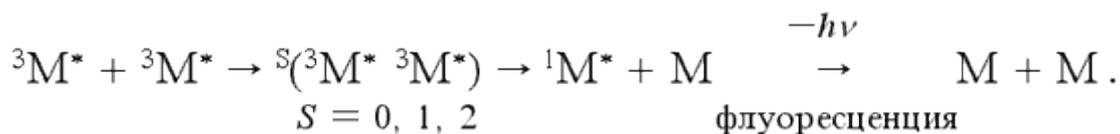


Спад рекомбинационной флуоресценции для $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л (дифенилсульфид- d_{10})⁺ и 10^{-3} моль/л (p-терфенил- dd_{14})⁻ в изооктане при комнатной температуре в магнитном поле 0.96 (А), 0.48 (Б), 0.24 (В) и 0.017 (Г) Тл [3].

Во многих случаях, фотофизические и фотохимические процессы связаны с образованием триплетных возбужденных молекул или триплетных экситонов. Отмечалось наблюдение магнитно-спиновых эффектов для аннигиляции триплетных экситонов в молекулярных кристаллах. Механизм этой аннигиляции состоит в следующем. При столкновении двух триплетных экситонов возможна передача энергии, в результате чего одна из молекул может оказаться в синглетном возбужденном состоянии. Время жизни синглетного возбужденного состояния меньше времени жизни триплетного состояния. Наблюдаемой величиной, которая свидетельствует о триплет-триплетной аннигиляции, может служить замедленная флуоресценция синглетных возбужденных молекул. Схему рассматриваемого процесса можно представить в виде



Магнитно-спиновые эффекты появляются благодаря двум обстоятельствам. Во-первых, имеется спиновое правило отбора для этого процесса. Суммарный спин двух триплетов может быть $S = 0, 1$ или 2 . Флуоресценцию дает синглетное состояние с $S = 0$. Значит, аннигиляция триплетов возможна только для таких пар триплетов, которые имеют $S = 0$. Во-вторых, два столкнувшихся в конденсированной среде триплета образуют пару, так что приведенная выше схема аннигиляции триплетов должна быть дополнена промежуточным состоянием пары триплетов



За время жизни пары (${}^3\text{M}^* \text{ } {}^3\text{M}^*$) происходит спиновая динамика, происходят переходы с изменением суммарного спина S . Одним из механизмов изменения S для пары триплетов является, например, диполь-дипольное взаимодействие двух неспаренных электронов в триплетной возбужденной молекуле. Из этих рассуждений видно, что аннигиляция триплетов формально аналогична рекомбинации радикалов: имеется спиновое правило отбора для процесса, образуется промежуточное состояние пары реагентов, в котором осуществляется спиновая динамика, и пара может переходить из реакционноспособного состояния в нереакционноспособное и наоборот. В итоге, также как и для рекомбинации радикалов, аннигиляция триплетов обнаруживает зависимость от постоянного и переменного магнитных полей.

Взаимодействие триплетных состояний со свободными радикалами или парамагнитными комплексами приводит к тушению триплетов. Например, при столкновении триплета со свободным радикалом образуется пара, суммарный спин которой может принимать значение $S = 1/2$ или $3/2$. В

результате тушения триплета должны остаться радикал со спином $1/2$ и молекула с нулевым спином, так что тушение возможно только для суммарного спина пары триплет ! радикал, равного $1/2$. В состоянии с $S = 3/2$ тушение триплета запрещено по спину. Вновь налицо все необходимые предпосылки для появления магнитно-спиновых эффектов в тушении триплетов, например, свободными радикалами. Отметим, что спиновая динамика в паре триплет ! радикал приводит к поляризации электронных спинов радикалов.

В заключение сформулируем некоторые перспективы спиновой химии.

Методы спиновой химии, основанные на изучении магнитных и спиновых эффектов, стали весьма информативными методами исследования молекулярной динамики элементарных химических актов. С помощью магнитных и спиновых эффектов можно получать уникальную информацию о механизме химических реакций. На основе магнитных и спиновых эффектов созданы исключительно чувствительные методы регистрации спектров магнитного резонанса промежуточных короткоживущих парамагнитных частиц в ходе элементарных актов химического превращения. Накопленный позитивный опыт применения методов спиновой химии для исследования элементарных химических актов, механизма химических реакций дает основание быть уверенным, что такое применение спиновых и магнитных эффектов будет и впредь широко развиваться.

Магнитные и спиновые эффекты могут найти применение в технологии. Магнитный изотопный эффект может найти применение для разделения изотопов, особый интерес представляет возможность разделения изотопов тяжелых элементов. Заслуживает всяческого внимания исследование влияния магнитных полей на химические реакции. Полученные в этой области результаты могут оказаться важными для магнитобиологии. Можно также отметить перспективы когерентного контроля химических реакций.

5. ПРЕДПОЛОЖИТЕЛЬНАЯ РОЛЬ ЗАПУТАННЫХ СОСТОЯНИЙ В КОРРЕЛЯЦИИ ПСИХИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПО ЮНГУ

Основываясь на изложенном выше, а также беря во главу угла задачу теоретического обоснования концепций аналитической психологии, можно предположить следующее.

Вследствие существования химической связи и перекрытия электронных облаков атомов, составляющих макромолекулу дезоксирибонуклеиновой кислоты (в дальнейшем ДНК) между ними возможно возникновение запутанных состояний. Для простейшей молекулы водорода существование запутанных состояний очевидно – данный вопрос обсуждался со специалистами в области квантовой информатики ведущих московских научных учреждений. Для более сложных соединений необходимы дополнительные исследования с привлечением аппарата квантовой химии.

Далее, в силу механизма так называемой *гомологичной генетической рекомбинации*, частным случаем которой является хорошо изученный механизм *кроссинговера*, при перекресте и дальнейшем расхождении хромосом в процессе деления клетки, генетический материал различных клеток может быть связан посредством запутанных состояний. Не следует также исключать возможную последующую роль дрейфа электронов в молекулах нуклеиновых кислот.

Вообще говоря, данное предположение наталкивалось на серьезные препятствия, и долгое время могло считаться неверным по следующей причине.

Дело в том, что в квантовой физике детально изучается явление *декогеренции* – процесса исчезновения квантовомеханических свойств системы (отличающейся от свойств наблюдаемых в макромире) при воздействии различного рода факторов, главным образом электромагнитных полей.

Однако детальное рассмотрение данного вопроса в ракурсе интерпретации квантовой механики, основанной на гипотезе «относительных состояний», выдвинутой Хью Эвереттом в 1957 году, привело к обнадеживающим выводам. В результате процесса декогеренции не происходит исчезновение запутывания, а имеет место усложнение последнего. При воздействии фотонов (а именно они, как упомянуто выше, являются основными факторами декогеренции) наблюдателю становится проблематично фиксировать все составляющие системы. При исключении из рассмотрения квантов электромагнитного поля, с околосветовыми скоростями уходящими из области наблюдения, теряется информация о фазах комплексных коэффициентов входящих в описание волновых функций.

Возвращаясь к процессу деления клетки с присущим ему механизмом гомологичной генетической рекомбинации (кроссинговера), следует констатировать возможность существования запутанных состояний между генетическим материалом родительских и дочерних особей.

Такого рода запутанные состояния могут существовать на всех уровнях биологического объекта, включая центральную нервную систему. Кроме того, даже без учета *моноцентрической* равно как и *полицентрической* теорий распространения человека, нельзя исключать существование квантовой сцепленности (запутанности) электронных облаков молекул ДНК большого количества субъектов.

В свое время лауреат Нобелевской премии по физиологии (в области нейрофизиологии) **Д. Экклз** совместно с канадским нейрохирургом с мировым именем **У. Пенфильдом** выдвинули шумевшую гипотезу о **роли субстрата нервной деятельности как реципиента психической сущности**. Данное положение встречается (по крайней мере, в форме исторического экскурса) во многих монографиях по психофизиологии. Конечно, если бы не авторитет данных авторов их предположение могло показаться, по меньшей мере, курьезным. Однако с развитием квантовой информатики, а главное постановки в 1983 году группой французских ученых под руководством **Элайна Аспекта** эксперимента по проверке **неравенств Белла**, появились предпосылки взглянуть на данное предположение менее скептически.

Рассматриваемые вопросы перекликаются с некоторыми аспектами гипотезы американского нейрохирурга **К. Прибрама**, получившего мировую известность своими исследованиями в области нейрофизиологии. К постулируемой им теории тесно примыкают положения выдвинутые физиком, работавшим в области квантовой механики **Д. Бомом**, также считающимся ученым с мировым именем. И, наконец, трансперсональная психология в лице ее апологета американского психолога чешского происхождения **С. Грофа** также дает материал для размышления, который, правда нуждается в более критическом рассмотрении.

Крайне интересен был бы анализ генеза механизмов формирования эдиповской установки и комплекса Электры, с учетом выдвинутой гипотезы. Здесь, однако, нужна большая осторожность.

Следует отметить, что приведенная в данном исследовании гипотеза не совсем нова и уникальна. Возникновение запутанных состояний между генетическим материалом рассматривалось одним из российских

исследователей, но только в рамках одного организма. Ученым из Великобритании выдвигалось предположение о существовании связи между генетическим материалом различных особей посредством некоего физического поля, но не определялось какого именно. А другим российским ученым постулировалось наличие запутанных состояний между биологическими объектами, но никак не конкретизировалось, посредством какого механизма происходит их передача потомкам.

Все эти изыскания страдали поверхностным рассмотрением, отсутствием междисциплинарного подхода и вызвали справедливую критику оппонентов.

Разумеется, изложенное в данном исследовании должно подвергнуться тщательному критическому анализу и, по возможности, должно быть подтверждено экспериментально. Но существование направления этих изысканий, на взгляд автора, вполне правомерно и должно заполнить свою нишу в сфере научной деятельности, даже с учетом возможного дальнейшего опровержения. Как говорится «отрицательный результат – тоже результат».

6. АНАЛИЗ КОНЦЕПЦИИ «СИНХРОНИИ» АНАЛИТИЧЕСКОЙ ПСИХОЛОГИИ К. Г. ЮНГА

К. Г. Юнг в течение многих лет не решался публиковать свои наблюдения и размышления, связанные с проблемой «неслучайных случайностей». Впервые он затронул эту проблему еще в 1930 г., однако она и связанные с ней явления были настолько необычными и шокирующими, что лишь в 1951 г. Юнг решился сделать доклад «О синхронии», где вкратце

изложил свои наблюдения и исследования, связанные с «невероятными» совпадениями.

На основе этого доклада и появилась работа «Синхрония: аказуальный объединяющий принцип», опубликованная в сборнике «Интерпритация природы психики» совместно с оригинальной работой лауреата Нобелевской премии физика В. Паули. Таким образом, под одной обложкой соединились не только оригинальные идеи профессионального физика и профессионального психолога, но и оказалось, что диаметрально противоположные подходы ведут к одним и тем же понятиям. Более того, К. Г. Юнг с благодарностью отзывался о ценных замечаниях, высказанных В. Паули по его работе. Эта важнейшая, наиболее сложная для понимания и революционная работа вводит понятие «смыслового совпадения», отражающего поле понимания, лежащее вне сферы действия причинности.

СИНХРОНИЯ – явление, в котором событие во внешнем мире совпадает значащим (т. е. смысловым) образом с психологическим состоянием того или иного человека. В общих положениях юнговское представление о синхронии сводится к следующему. Она есть:

- 1) аказуальный связующий принцип;
- 2) класс событий, связанных по смыслу, а не по причине (т. е., разнесенных во времени и пространстве);
- 3) события, совпадающие во времени и пространстве, но имеющие значимые (смысловые) психологические связи;

Конечно же напрашивается вопрос: «Возможно ли изучение «синхронистических» явлений?». При современном уровне развития статистических методов, вообще говоря, созданы предпосылки для осуществления попыток проверки теоретических положений, выдвинутых К. Г. Юнгом. Также, по-видимому, возможно исследование феномена

синхронии, с использованием методологических принципов разработанной к настоящему времени теории катастроф. Суть последней заключается в присутствии в любых опытах или экспериментах флуктуаций, от которых невозможно избавиться – т. е. сделать эксперимент идеальным. Эти флуктуации могут привести при случайных совпадениях к вхождению в зону бифуркаций и разрыву непрерывной физической функции – т. е. к переходу в другое состояние (у Юнга – в синхронистическое), что вызывает, например, в химическом опыте появление нового вещества или другие открытия. Правда, следует отметить, что эти потенциальные открытия становятся актуальными открытиями лишь когда к ним внутренне готовы и, вследствие этого, их замечают. В большинстве же случаев отклонения списываются на досадные ошибки эксперимента. Быть может, в любых масштабных проектах и экспериментах возможно обнаружить синхронистические явления.

Итак, необходимо приступить к собственно анализу работ К. Г. Юнга касающихся рассматриваемого феномена. Первой из них является текст упомянутой выше лекции «О «Синхронии», прочитанной в 1951 г. на конференции Эранос в Асконе, Швейцария.

Во как начинает знаменитый психолог свой доклад:

«...С точки зрения этимологии, термин «синхрония» каким-то образом связан со временем, или, если точнее, с чем-то вроде одновременности. Вместо «одновременности» мы можем также использовать концепцию «смыслового совпадения» двух или более событий, когда речь идет не о вероятности случая, а о чем-то другом. Статистическое – то есть вероятностное – совпадение событий, типа иногда имеющего место «дублирования случаев», относится к категории случайности. Группа совпадений может состоять из любого количества и все они все равно будут находиться в рамках вероятного и рационально возможного...».

Проявления синхронии Юнг классифицирует следующим образом:

1. Совпадение психического состояния наблюдателя с происходящим в момент этого состояния объективным внешним событием, которое соответствует психическому состоянию или его содержанию, в котором не прослеживается причинная связь между психическим состоянием и внешним событием, и в котором, учитывая психическую относительность времени и пространства, такой связи не может и быть.
2. Совпадение психического состояния с соответствующим (происходящим более-менее в то же время) внешним событием, имеющим место за пределами восприятия наблюдателя, то есть на расстоянии, удостовериться в котором можно только впоследствии.
3. Совпадение психического состояния с соответствующим, но еще не существующим будущим событием, которое значительно отдалено во времени и реальность которого тоже может быть установлена только впоследствии.

Юнг также пишет:

«...Причинность – это способ, каким мы объясняем связь между двумя последовательными событиями. Синхрония указывает на параллельность времени и смысла между психическими и психофизическими событиями, которую наука пока что неспособна свести к общему принципу. Сам этот термин ничего не объясняет, он просто указывает на существование «смысловых совпадений», которые сами по себе являются случайными происшествиями, но настолько невероятными, что мы вынуждены предположить, - они основаны на некоем принципе или на каком-то свойстве эмпирического мира. Между параллельными событиями нельзя проследить никакой взаимной причинной связи, и именно это и

придает им характер случайности. Единственной заметной и доказуемой связью между ними является общность смысла или эквивалентность. Древняя теория соответствия была основана на ощущении таких связей – теория высшей точки, а заодно и временным концом которой стала идея Лейбница о заранее установленной гармонии . После чего эту теорию заменили причинностью. Синхрония – это современный и модернизированный вариант устаревшей концепции соответствия, взаимопонимания и гармонии. Он основан не на философских предположениях, а на эмпирических ощущениях и экспериментальной работе.

Синхронистические феномены доказывают возможность одновременно и смысловой эквивалентности разнородных, причинно не связанных друг с другом процессов; иными словами, они доказывают, что воспринятое наблюдателем содержимое может быть в то же самое время представлено каким-то внешним событием, причем без всякой причинной связи. Из этого следует или что психика расположена вне пространства, или что пространство родственно (связано) с психикой. То же самое относится к временному (темпоральному) определению психики и к психической относительности времени. Нет нужды кого-либо убеждать в том, что подтверждение верности этих открытий не может не иметь далеко идущих последствий ...».

Это, пожалуй, основные концептуальные положения, изложенные в упомянутой выше лекции. Далее необходимо приступить к рассмотрению куда более объемной работы «СИНХРОНИЯ: аказуальный объединяющий принцип».

Во введении автор делает акцент на следующем:

«Как мы знаем, открытия современной физики значительно изменили научную картину мира в том смысле, что они разрушили абсолютность

законов природы и сделали их относительными. Законы природы – это статистические истины, то есть они абсолютно верны только тогда, когда мы имеем дело с макрофизическими величинами. В царстве очень маленьких величин предсказуемость ослабевает, а то и вообще становится невозможной, поскольку очень маленькие величины не ведут себя в соответствии с известными законами природы.»

Здесь К. Г. Юнг не совсем корректен. Объекты микромира ведут себя в соответствии с другими законами природы и их поведение, хотя и носит вероятностный характер, но ограничено различными константами, в частности, постоянной Планка.

«Философским принципом, который лежит в основе нашей концепции закона природы является причинность. Но если связь между причиной и следствием оказывается только статистически и только относительно истинной, то принцип причинности только относительно годится для объяснения природных процессов и, стало быть, предполагает существование одного или нескольких необходимых для объяснения факторов. Можно сказать, что связь между событиями при определенных обстоятельствах имеет отличный от причинного характер и требует другого принципа объяснения.

В макрофизическом мире, разумеется, мы тщетно будем искать беспричинные события по той простой причине, что мы не можем себе представить существование между событиями какой-то иной, отличной от причинно-следственной, связи, и мы не можем себе представить, как можно эту связь объяснить».

Следует отметить, что в рамках различных интерпретаций квантовой механики многие физики отказываются от детерминизма, который справедлив для ограниченного круга ситуаций.

Далее:

«Но это не значит, что событий, между которыми имеется такая связь, не существует. Их существование – или, по крайней мере, возможность их существования – логически вытекает из упомянутой выше статистической истины».

Вот что Юнг пишет о возможности экспериментально проверить выдвигаемую гипотезу, а также о причинах, обуславливающих неочевидный характер описываемых явлений и их относительную редкость даже для исследователя:

«Экспериментальный метод исследования направлен на определение регулярных событий, которые можно повторять. Соответственно, уникальные или редкие события во внимание не принимаются. Более того, эксперимент навязывает природе ограничивающие условия, потому что его задача состоит в том, чтобы заставить ее отвечать на вопросы, придуманные человеком. Поэтому, каждый данный природой ответ в большей или меньшей степени обусловлен воздействием заданного вопроса, результатом чего всегда является некий гибрид. Основанный на этом так называемый «научный взгляд на мир» вряд ли является чем-то большим, чем психологически предубежденным узким взглядом, в поле которого не попадают все те отнюдь не второстепенные аспекты, не поддающиеся статистическому методу исследования. Но для того, чтобы хотя бы осознать существование этих уникальных или редких событий, мы попадаем в зависимость от равно «уникальных» и индивидуальных описаний. Это приводит к созданию хаотического набора любопытных экземпляров, типа старого музея по естественной истории, в котором рядышком расположены окаменелости, анатомические монстры в пробирках, рог единорога и корень мандрагоры. Описательные науки и, прежде всего, биология в самом широком смысле, хорошо знают эти «уникальные»

образчики, и для них достаточно только одного экземпляра какого-либо организма, каким бы невероятным он не был, чтобы установить факт существования этого организма. В любом случае, многочисленные наблюдатели могут убедить себя в существовании такого создания, поскольку они видят его собственными глазами. Но когда мы имеем дело с эфемерными событиями, от которых не остается никаких заметных следов, если не считать обрывков воспоминаний, то одного свидетельства или даже нескольких свидетельств уже недостаточно, чтобы уникальное событие представилось абсолютно достоверным. Достаточно вспомнить о печально известной ненадежности показаний очевидцев. В этих обстоятельствах мы должны установить, является ли внешне уникальное событие действительно уникальным в свете накопленных нами знаний, и не имело ли место подобное событие где-либо еще. Абсолютно уникальные и эфемерные события, существования которых мы никак не можем ни доказать, ни опровергнуть, не могут быть объектом эмпирической науки; редкие события вполне могут быть таковыми, при условии наличия достаточного количества достоверных индивидуальных свидетельств. Так называемая возможность таких событий не имеет никакого значения, поскольку критерий возможности в каждом веке базируется на рационалистических предположениях данного века. Не существует никаких «абсолютных» законов природы, к авторитету которых можно было бы воззвать, защищая собственные предубеждения. Самое большее, чего мы можем требовать – это как можно большее количество индивидуальных наблюдений. Если это количество, рассмотренное под статическим углом зрения, оказывается в пределах ожидаемой случайности, то тогда мы имеем статистическое доказательство того, что речь идет о случайности; но это не значит, что у нас есть какое-либо объяснение. Мы просто имеем дело с исключением из правила. Например, когда количество симптомов, указывающих на комплекс, оказывается ниже вероятного числа расстройств, которое можно ожидать во время ассоциативного

эксперимента, то это не является основанием для предположения, что комплекса не существует. Тем не менее, в былые времена это не мешало рассматривать реакции расстройств как чистую случайность».

Далее Юнг учитывая физиологический аспект проблемы, все же делает ставку на понятие «поля», как известно являющегося прерогативой физической науки:

«Хотя, как и в биологии, мы входим в сферу, где причинные объяснения зачастую представляются совершенно неудовлетворительными – даже практически невозможными – мы здесь будем заниматься не проблемами биологии, а скорее вопросом возможности существования какого-то общего поля, где беспричинные события не только возможны, но и являются реальными фактами».

Относительно изложенного ниже можно предположить, что, по-видимому, уместно провести параллель с положениями раздела 2.2 настоящей работы, касательно принципа причинности.

«Что ж, в нашей жизни существует неизмеримо огромное поле, которое образует, так сказать, противовес царству причинности. Это мир случайности, в котором случайное событие кажется причинно не связанным с соответствующим фактом. Поэтому мы будем вынуждены несколько более внимательно изучить природу и саму идею случайности. С нашей точки зрения, случайности обязательно можно дать какое-нибудь причинное объяснение, и она называется «случайностью» или «совпадением» только потому, что ее причинность пока не прослежена. Поскольку внутри нас глубоко засела убежденность в абсолютной истинности причинного закона, мы считаем подобное объяснение случайности вполне адекватным. Но если принцип причинности только относительно истинен, то из этого вытекает следующее: хотя подавляющему большинству случайных совпадений можно дать причинное объяснение, все равно должны иметь

место случаи, в которых не прослеживается никакая причинно-следственная связь. Поэтому перед нами стоит задача «просеять» случайные события и отделить беспричинные от тех, которым можно дать причинное объяснение. Вполне логично, что число причинно объяснимых событий будет куда большим, чем число тех, которые вызывают мысли о беспричинности, и поэтому невнимательный или предубежденный исследователь легко может проглядеть относительно редко встречающиеся беспричинные феномены. Как только мы начинаем заниматься проблемой случайности, тут же возникает железная необходимость в статистической оценке исследуемых событий.»

В связи с изложенным уместно привести высказывание что : «Любая случайность является проявлением закономерности».

«Просеять эмпирический материал невозможно, не обладая критерием отбора. Каким образом мы сможем узнать, какие из комбинаций событий являются беспричинными, если явно невозможно проверить причинность всех случайных происшествий? Ответ таков: беспричинное событие, скорее всего, можно ожидать там, где при более внимательном рассмотрении причинно-следственная связь, как оказывается невозможна. В качестве примера я бы привел «дублирование случаев», феномен, хорошо известный любому врачу. Иногда «дублирование» бывает трое- и даже более кратным, на основании чего Каммерер может говорить о «законе серии» и приводить массу прекрасных его примеров. В большинстве таких случаев не существует даже отдаленной возможности причинно-следственной связи между совпадающими событиями.»

Да действительно, поскольку в научном исследовании, помимо собственно теоретических выкладок, необходимы экспериментальные подтверждения последних, указанный аспект чрезвычайно важен.

«Каммерер утверждает, что хотя «цепочки» или последовательности случайных событий не являются результатом общей причины, то есть являются беспричинными, они, тем не менее, являются выражением инертности – одного из свойств постоянства. Одновременность «появления двух или нескольких одинаковых вещей» он объясняет как «имитацию». Здесь он противоречит самому себе, поскольку случайность не «выносится за пределы царства объяснимых вещей», но, как и следовало ожидать, является его частью и может быть сведена если не к общей причине, то, по крайней мере, к нескольким причинам. Его концепции «серии», «имитации», «притяжения» и «инертности» относятся к основанному на причинности мировоззрению и говорят нам всего лишь о том, что случайность соответствует статистической и математической вероятности. Фактический материал Каммерера состоит только из «цепочек» случайностей, единственным «законом» которых является вероятность; иными словами, нет никакой видимой причины, по которой он должен попытаться найти в них что-нибудь еще. Но по какой-то неясной причине он действительно ищет в них нечто большее, чем «руку вероятности» - «закон серийности», который он хотел бы представить принципом, сосуществующим с причинностью и окончательностью. Как я уже сказал, собранный им материал никак не дает повода к этим выводам. Это явное противоречие я могу объяснить только предположением, что у него возникло смутное, но восхитительное интуитивное чувство беспричинного расположения и комбинации событий, вероятно потому, что, как и все вдумчивые и чувствительные натуры, он не мог избавиться от странного впечатления, которое, как правило, производит на нас случайное совпадение событий, и поэтому, в силу своего научного склада ума, сделал смелый шаг и сформулировал беспричинную серийность на базе эмпирического материала, который находится в пределах вероятности. Подобное предприятие не могло не вызвать вопросы, на которые трудно дать ответ. Исследование индивидуальных случаев

очень полезно для общей ориентации, но когда имеешь дело со случайностью, только применение количественной оценки или статистического метода позволяет надеяться на получение результатов.

Группы или серии случайностей представляются, по крайней мере в свете нашего современного образа мышления, бессмысленными и находящимися, в общем, в пределах вероятного. Однако происходят также и события, «случайность» которых может быть подвергнута сомнению...».

«...Все это вызывает вполне естественную мысль о смысловом совпадении, то есть о связи иного, не причинно-следственного, свойства. Должен признаться, что эта цепочка событий произвела на меня значительное впечатление. Мне показалось, что в ней присутствует какое-то нуминозное качество. В подобных обстоятельствах мы склонны говорить: «Это не может быть простой случайностью», даже не зная, о чем мы собственно, говорим. Каммерер, конечно, напомнил бы мне о придуманной им «серийности»...».

«... Цепочка или серия совершенно ординарных событий пока что должна рассматриваться как случайное совпадение. Какой бы она не была длинной, ее следует вычеркнуть из списка возможных беспричинных связей. Поэтому и существует широко распространенное мнение, что все совпадения являются «удачными попаданиями» и не требуют беспричинного объяснения. Это предположение может и, несомненно, должно считаться истинным до той поры, пока нет никаких доказательств того, что эти совпадения выходят за рамки вероятности. Однако, если такое доказательство появится, то оно, в то же самое время, будет доказательством по настоящему беспричинных комбинаций событий, объяснить которые мы можем только опираясь на фактор, несоизмеримый с причинностью. Тогда мы будем вынуждены предположить, что события,

в принципе, находятся друг с другом, с одной стороны, в причинно-следственной связи, а с другой – в некоей смысловой прекрестной связи.

Здесь я хотел бы привлечь внимание к трактату Шопенгауэра «Об очевидном узоре в судьбе человека», который является «крестным отцом» взглядов, мною сейчас развиваемых. В трактате идет речь об «одновременности причинно не связанной, которую мы называем случайностью». Шопенгауэр иллюстрирует эту одновременность географической аналогией, где параллели представляют поперечную связь между меридианами, которые считаются причинными цепочками.

Все события в жизни человека находятся в двух фундаментально отличающихся друг от друга типах связи: первый тип – объективная причинная связь, которая существует только для ощущающего ее индивида и которая, стало быть, так же субъективна, как и его сновидения... Эти два типа связи существуют одновременно, и одно и то же событие, хотя и является звеном двух абсолютно разных цепей, тем не менее подчиняется и тому, и другому типу, так что судьба одного индивида неизменно соответствует судьбе другого, и каждый индивид является героем своей собственной пьесы, одновременно с этим играя и в пьесе другого автора – это недоступно нашему пониманию и может быть признано возможным только на основании убежденности в существовании заранее установленной удивительной гармонии.

С точки зрения Шопенгауэра, «у великого сна жизни... есть только один субъект», трансцендентальная Воля из которой все причинные цепочки расходятся, как линии меридианов из полюсов, и, благодаря кругам параллелей, находятся друг с другом в смысловых отношениях одновременности. Шопенгауэр верил в абсолютный детерминизм природного процесса и в первопричину. Не существует никаких доказательств верности ни первого, ни второго предположения.

Первопричина-это философская мифологема, которая представляется правдоподобной только тогда, когда принимает форму старого парадокса единства и многообразия одного и того же мира. Идея, что точки одновременности в причинных цепочках или меридианах представляют собой «смысловые совпадения», имеет право на жизнь только в том случае, если первопричина действительно была единством. Но если она была многообразием, что не менее вероятно, то вся теория Шопенгауэра рушится. Идея, что точки одновременности в причинных цепочках или меридианах представляют собой «смысловые совпадения», имеет право на жизнь только в том случае, если первопричина действительно была единством».

Так и напрашивается сравнение, что этими «меридианами причинных цепочек» являются, обусловленные запутанными состояниями, психофизиологические процессы, а их «единством» по терминологии Юнга – изначальное перекрытие орбиталей электронов молекул ДНК.

«...Но если она была многообразием, что не менее вероятно, то вся теория Шопенгауэра рушится. Такой же сильный удар наносит ей факт, который мы только недавно осознали, а именно, что закон природы истинен только со статической точки зрения, что оставляет лазейку для неопределенности. Ни философские размышления, ни ощущения не могут предоставить доказательства регулярного возникновения этих двух типов связи, в которых одна и та же вещь является как субъектом, так и объектом. Шопенгауэр мыслил и писал во времена полного господства причинности и потому не мог не использовать ее при попытке объяснения «смысловых совпадений». Но как мы уже видели, причинность может послужить относительно правдоподобным объяснением только в том случае, если мы будем опираться на другое, также ничем не подтвержденное, предположение о единстве первопричины. Тогда из этого неизбежно вытекает следующее: каждая точка данного меридиана

обязательно должна находиться в отношениях «смыслового совпадения» со всеми другими точками того же градуса широты. Однако это вывод далеко выходит за рамки эмпирически возможного, поскольку из него следует, что «смысловые совпадения» происходят настолько регулярно и систематически, что их существование либо вообще не нуждается в доказательствах, либо доказать его проще простого. Приведенные Шопенгауэром примеры также малоубедительны, как и все остальные. Тем не менее, его заслуга состоит в том, что он увидел эту проблему и понял невозможность легкого и поспешного ее решения. Поскольку эта проблема связана с основами нашей эпистемологии, он, в соответствии с общим направлением своей философии, считал ее источником трансцендентальной предпосылки, Воли, которая создает жизнь и находится на всех уровнях, модулируя каждый из этих уровней таким образом, что все они находятся не только в гармонии со своими синхронными параллелями, но также подготавливают и устраняют будущие события.

В противоположность свойственному Шопенгауэру пессимизму, в этой мысли звучат почти добродушные и оптимистические нотки, которые вряд ли сегодня вызовут у нас одобрение. Одно из наиболее проблематичных и стремительных столетий всей мировой истории отделяет нас от того времени, все еще пропитанного духом средневековья, когда философский ум верил, что он может изрекать утверждения, которые не могут быть доказаны эмпирически. То было время широты взглядов, которому не были свойственны крик «стой!» и мнение, что границы природы находятся именно там, где строители «дороги науки» просто сделали временный привал. Поэтому Шопенгауэр с его истинно философским провидчеством открыл поле для размышлений, особую феноменологию которого он не был готов понять, хотя более-менее верно набросал ее общие очертания. Он понял, что это была проблема принципа первого порядка, и этим отличался от всех тех, кто до него и после него

оперировал бесполезными концепциями некоего типа передачи энергии или ради своего удобства отмахивался от этой проблемы, как от бессмыслицы, чтобы избавиться от необходимости решать трудную задачу. Попытка Шопенгауэра тем более достойна уважения, что она была предпринята в то время, когда стремительный прогресс естественных наук привел всех к убеждению, что только причинность может считаться окончательным принципом объяснения. Шопенгауэр вместо того, чтобы игнорировать все те события, которые отказываются покорно подчиниться причинности, попытался, как мы знаем, приспособить их к своему детерминистскому взгляду на мир. В этих попытках он насильно загнал в причинную схему концепции типа прообраза, соответствия и заранее установленной гармонии, которые, как сосуществующий с концепцией причинности всемирный порядок, всегда лежали в основе человеческих объяснений природы. Он поступил так, вероятно, из-за ощущения – и справедливого – что основанному на законе природы научному взгляду на мир (хотя он и не сомневался в его истинности), тем не менее, недостает чего-то, что играло значительную роль в классическом и средневековом взглядах на мир (и что играет такую же роль в интуитивных чувствах современного человека)...».

«...С психологической стороны к проблеме случайности подошел Герберт Сильберер. Он показывает, что внешне «смысловые совпадения» являются частично бессознательными упорядоченными и, частично, бессознательными произвольными толкованиями. Он не принимает во внимание «синхронию», а в теоретическом смысле он идет не намного дальше причинности Шопенгауэра. Если не считать ценной психологической практики Сильберером наших методов оценки случайности, в его работе нет никаких упоминаний о существовании «смысловых совпадений» в том смысле, в каком они здесь рассматриваются.

Точное доказательство (с адекватным научным обоснованием) существования непричинных комбинаций событий было обнаружено только очень недавно, в основном благодаря экспериментам Дж. Б. Рейна и его сотрудников, которые, однако, не поняли, какие далеко идущие выводы можно сделать из их находок. Вплоть до сегодняшнего дня не было приведено ни одного убедительного аргумента против результатов этих экспериментов...» .

Относительно аспектов зависимости «смысловых совпадений» от пространственных и временных факторов Юнг пишет следующее:

«...Тот факт, что расстояние в принципе не имеет никакого значения, указывает, что исследуемое явление не может быть феноменом силы или энергии, в противном случае расстояние оказало бы свое воздействие, и рассеивание в пространстве привело бы к ослаблению эффекта и, более чем вероятно, результаты ухудшились бы пропорционально увеличению расстояния. Поскольку это было совершенно не так, то у нас нет никакой альтернативы предположению, что в психическом смысле расстояние – переменна и в определенных условиях посредством соответствующего психического состояния может быть сведено до практически незаметной точки.

Еще более примечательным является то, что и время, в принципе, также не является помехой. Результаты временных экспериментов Рейна показали вероятность 1:400 000, а это указывает на большую вероятность наличия не зависящего от времени фактора. Иными словами, эти результаты указывают на психическую относительность времени, поскольку эксперимент был посвящен восприятию событий, которые еще не произошли. В этих условиях фактор времени, похоже, был устранен той же психической функцией или тем же психическим состоянием, которое способно отменить действие фактора расстояния. Если при проведении

пространственных экспериментов мы вынуждены признать, что энергия не ослабевает с увеличением расстояния, то временные эксперименты делают невозможной даже самую мысль о том, что между восприятием и будущим событием может существовать какая-то энергетическая связь. Мы должны сразу же отказаться от всех объяснений, связанных с категорией энергии, то есть заявить, что события такого рода не могут рассматриваться с точки зрения причинности, ибо причинность предполагает существование пространства и времени до тех пор, пока все строится, в конечном счете, на движущихся телах...».

В этой связи высказывание Юнга несколько иного рода:

«...Предположение, что психический фактор, который модифицирует или даже исключает принципы, лежащие в основе мировоззрения физика, связан с эмоциональным состоянием субъекта...».

Наконец в своей работе, посвященной феномену синхронии, Юнг подходит к теме архетипов:

«...Архетипы являются формальными факторами, ответственными за организацию психических процессов в бессознательном: они – это «модели поведения». В то же самое время они обладают «особым зарядом» и оказывают нуминозное воздействие, которое выражается через аффекты. Аффект хотя и поднимает конкретное содержимое до сверхнормального уровня яркости, делает это посредством изъятия такого большого количества энергии из других возможных содержимых сознания, что они затемняются и, в конце концов, становятся бессознательными. Из-за ограничений, которые аффект налагает на сознание в течение своего действия, происходит соответствующее ослабление ориентации, которое, в свою очередь, создает бессознательному благоприятные условия для проникновения в опустевшее пространство. Так мы регулярно обнаруживаем, что содержимое бессознательного совершает

неожиданный и, в принципе, нежелательный прорыв, выражая себя в аффекте. Такое содержимое зачастую обладает низшей или примитивной природой, которая выдает его архетипическое происхождение. Определенные феномены одновременности или синхронии связаны с архетипами. По этой причине я и упоминаю здесь архетипы...».

«...Проблема синхронии занимала меня уже давно, пожалуй, начиная с середины двадцатых годов, когда я изучал феномены коллективного бессознательного и все время наталкивался на связи, которые просто не мог объяснить случайными группами или «сериями». Я обнаружил «совпадения», настолько многозначительно связанные, а вероятность их «случайности» выражалась такой астрономической цифрой, что они явно были «смысловыми»...».

«...Итак похоже на то, что «смысловые совпадения» - которые следует отличать от бессмысленных «случайностных групп»- покоятся на архетипической основе. По крайней мере, все случаи из моей практики – а их было немало- обладали этой отличительной чертой. Хотя любой с моим опытом в этой области может легко распознать их архетипический характер, ему будет трудно связать их с психическими условиями в экспериментах Рейна, поскольку в последних нельзя заметить никакого явного присутствия какого-либо архетипического комплекса. И эмоциональное состояние не является таким, как в моих случаях. Тем не менее, следует помнить, что наилучшие результаты были показаны в первых сериях экспериментов Рейна, а потом показатели резко ухудшались. Но когда появилась возможность вызвать оживление интереса к довольно утомительному эксперименту, результаты вновь улучшались. Из этого следует, что эмоциональный фактор играет важную роль. А эмоциональность в значительной степени основана на инстинктах, формальным аспектом которых является архетип.

В моих случаях и в опытах Рейна есть еще одна общая психологическая черта, хотя и не такая заметная. Общим отличительным признаком этих, на первый взгляд совершенно разных ситуаций, является элемент «невозможности». В таких ситуациях, если они достаточно серьезны, человека, как правило, посещают архетипические сновидения, указывающие путь, о котором он и подумать не мог. Именно в таких ситуациях архетип выкристаллизовывается с наибольшей регулярностью. Поэтому, в определенных случаях, психотерапевт считает своим долгом выяснить, на какую рационально неразрешимую проблему указывает бессознательное пациента. Стоит только это выяснить, как приводятся в действие более глубокие слои бессознательного и создаются условия для трансформации личности.

В экспериментах Рейна именно «невозможность» поставленной перед «объектом» задачи заставляет его полностью сосредоточить свое внимание на процессах, происходящих внутри него, тем самым давая бессознательному шанс проявить себя. Задаваемые в экспериментах вопросы с самого начала имели эмоциональную окраску, потому что они представляли нечто непознаваемое как потенциально познаваемое, и в них всерьез принималась в расчет возможность чуда. Это, независимо от скептицизма «объекта», непосредственно задевало его бессознательную готовность стать свидетелем чуда и дремлющую во всех людях надежду на то, что такие вещи могут быть возможны. Прямо под внешней оболочкой даже наиболее трезво мыслящих индивидов таится примитивная суеверность, и именно те, кто наиболее отчаянно сражается с ней, первыми поддаются ее гипнотическому влиянию. Поэтому, когда серьезный эксперимент, подкрепленный всем авторитетом науки, «нажимает» на эту готовность к чуду, то она неизбежно порождает эмоцию, которая резко либо принимает, либо отвергает эту веру. Во всех событиях в той или иной

форме присутствует эмоциональное ожидание, хотя кое-кто и оспаривает этот постулат.

Здесь я хотел бы привлечь внимание к возможности недоразумений вокруг термина «синхрония». Я выбрал этот термин потому, что главным критерием мне представлялось одновременное возникновение двух событий, связанных не причинно, а по смыслу. Поэтому я использую общую концепцию синхронии в особом смысле совпадения во времени двух или более причинно не связанных между собой событий, которые имеют одно и то же или сходное значение. Эту концепцию не следует путать с «синхронностью», которая просто означает одновременность протекания двух событий. Стало быть, синхрония означает одновременное протекание определенного психического состояния с одним или несколькими внешними событиями, которые выглядят смысловыми аналогами моментального субъективного состояния – и, в определенных случаях, наоборот...».

«...Синхрония в пространстве с таким же успехом может пониматься, как восприятие во времени, однако примечательно то, что «синхронию» во времени нелегко понять в качестве пространственной, потому что мы не можем себе представить какое-либо пространство, в котором объективно присутствуют будущие события, которые могут ощущаться как таковые посредством уменьшения этого пространственного расстояния. Но поскольку опыт показал, что при определенных условиях пространство и время могут быть сведены почти что к нулю, то причинность исчезает вместе с ними, поскольку причинность связана с существованием пространства и времени, а также с физическими изменениями, и заключается, по сути в преемственности причины и следствия. Поэтому синхронистические феномены не могут, в принципе, быть связаны ни с какими концепциями причинности. Стало

быть, взаимосвязь «совпадающих по смыслу факторов» обязательно должна восприниматься как аказуальная...».

«...Во всех случаях присутствует не поддающееся причинному объяснению априорное знание ситуации, которая не может быть познана в данное конкретное время. Стало быть, синхрония состоит из двух факторов: а) находящийся в бессознательном образ проникает в сознание либо непосредственно (то есть буквально), либо неявным образом (символически или через суггестию) в форме сновидения, идеи или предчувствия; б) объективная ситуация совпадает с этим содержимым. Оба фактора вызывают недоумение. Как возникает образ в бессознательном, и каким образом произошло совпадение? Я очень хорошо понимаю, почему люди склонны сомневаться в реальности этих вещей. В данном случае, я только задаю вопрос...».

«...Синхронистические события покоятся на одновременном существовании двух разных психических состояний . Одно из них является нормальным, вероятным состоянием (то есть таким, которому можно дать причинное объяснение), а другое, критическое ощущение, причинно никак не связано с первым...».

«...После этих общих рассуждений давайте вернемся к проблеме эмпирической основы синхронии.. Здесь главная сложность заключается в получении эмпирического материала, из которого мы могли бы сделать определенные разумные выводы, и, к сожалению, эту проблему разрешить очень нелегко. Ощущения, о которых идет речь, «под ногами не валяются». Поэтому мы вынуждены искать по темным и углам иметь смелость бороться с предубеждениями нашего времени, если мы хотим расширить основу нашего понимания природы. Когда Галилей с помощью своего телескопа открыл спутники Юпитера, он немедленно вошел в острейший конфликт с предрассудками его ученых современников. Никто не знал, что

такое телескоп и что он может делать. Никто до того ничего не говорил о спутниках Юпитера. Естественно, в каждом веке считается, что предшествующие века страдали предрассудками, и к нам это относится еще в большей степени, хотя мы так же заблуждаемся, как и те, кто жили до нас. Как часто мы видим гонение истины ! Есть печальное, но, к сожалению, верное правило: история ничему не учит человека. Этим грустным фактом и объясняются те величайшие трудности, с которыми мы сталкиваемся, как только начинаем собирать эмпирический материал, могущий пролить немного света на это «темное дело», ибо мы почти наверняка найдем его там, где, как утверждали все авторитеты, нечего искать...».

«...Результаты опытов подвели статистическую основу под оценку феномена синхронии и, в тоже время, указали на ту важную роль, какую играет психический фактор. Этот факт заставил меня задаться вопросом, не существует ли возможность изобрести метод, с помощью которого можно было бы, с одной стороны, продемонстрировать существование синхронии, а с другой стороны, обнажить содержимое психики, которое даст нам по крайней мере нить к природе задействованного психического фактора. Иными словами, я спросил себя, не существует ли метод, способный дать измеряемые результаты и, в то же самое время, способный предоставить нам возможность заглянуть в психическую основу синхронии. То, что синхронистические феномены происходят в определенных и имеющих существенное значение психических условиях, мы уже увидели из результатов экспериментов, хотя последние не выходят за рамки совпадения и только проявляют свою психическую основу, никак ее не объясняя. Я уже давно знал о существовании интуитивных методов, которые базируются на психическом факторе и абсолютной уверенности в существовании синхронии. Поэтому я сосредоточил свое внимание прежде всего на интуитивной технике «оценки всей ситуации целиком», столь

характерной для Китая, а именно, для «Книги перемен». В отличие от сформированного греками западного образа мышления, китайский ум направлен не на погоню за деталями, как таковыми, а на создание картины, в которой любая деталь смотрится, как часть целого. По вполне понятным причинам, мыслительный процесс такого рода одному разуму не под силу. Поэтому, суждение должно в гораздо большей степени опираться на иррациональные функции сознания, то есть на чувства и интуицию (восприятия посредством содержимого подсознания). «Книга Перемен», которую мы с полным на то основанием можем назвать экспериментальной основой классической китайской философии, представляет собой один из древнейших методов оценки ситуации как целого, и потому в ней детали рассматриваются только на космическом фоне-фоне взаимоотношений «янь» и «инь».

Эта «оценка ситуации целиком», несомненно, является также и научной целью, но целью очень далекой, потому что наука, везде где это возможно, идет экспериментальным путем, и повсеместно-статистическим. Однако, эксперимент заключается в постановке точного вопроса, который в максимально возможной степени исключает все лишнее и сбивающее с толку. Эксперимент устанавливает правила, диктует их Природе и, таким образом, заставляет ее дать ответ на придуманный человеком вопрос. Природе не дают использовать в ответе все ее возможности, поскольку эти возможности ограничиваются требованиями практики. С этой целью в лаборатории создается ситуация, которая искусственно ограничена вопросом и которая вынуждает Природу дать недвусмысленный ответ...».

Следует обратить внимание, что природа все равно отвечает неадекватной реакцией, что было замечено и послужило толчком развитию (уже после смерти Юнга) так называемой «теории катастроф».

«...Полностью исключается деятельность Природы в ее неограниченной целостности. Если мы хотим узнать, что представляет собой эта деятельность, то нам нужен метод исследования, который устанавливает как можно меньше правил, или вообще их не устанавливает, давая тем самым Природе возможность отвечать в полную силу.

В лабораторном эксперименте известная и заранее обусловленная процедура в статистической компиляции и сравнении результатов создает стабильный фактор. С другой стороны, в интуитивном или «мантическом» эксперименте с «совокупностью» совершенно излишне установление правил и ограничение целостности природного процесса. Процессу предоставляется любая возможность выразить себя. В «Книге Перемен» монеты падают так, как им заблагорассудится. С точки зрения наблюдателя на вопрос о неизвестном дается рационально непостижимый ответ. Для полной реакции такие условия являются совершенно идеальными. Однако в глаза бросается и недостаток: в отличие от научного эксперимента, здесь мы не знаем, что именно произошло. Чтобы преодолеть это препятствие, два китайских мудреца, царь Вен и князь Чу, в двенадцатом веке до нашей эры, взяв за основу гипотезу о единстве природы, попытались объяснить одновременность протекания психического состояния и физического процесса, как эквивалентность смысла. Иными словами, они предположили, что как в психическом состоянии, так и в физическом процессе, выражалась одна и та же настоящая реальность. Но для того, чтобы удостовериться в верности этой гипотезы, возникла необходимость введения некоторых ограничений в этот явно безграничный эксперимент, а именно, потребность в физической процедуре определенной формы, методе или технике, которые заставили бы природу давать ответ в четных и нечетных числах. Последние, как представители «инь» и «янь», присутствуют, как в бессознательном, так и в природе, в характерной форме противоположностей, как «мать» и «отец» всего происходящего, и

потому образуют основание для сравнения между психическим внутренним миром и физическим внешним миром. Таким образом два мудреца разработали метод, с помощью которого внутреннее состояние могло быть представлено как внешнее, и наоборот. Это, разумеется, предполагает интуитивное знание смысла каждой пророческой фигуры. Поэтому «Книга Перемен» состоит из шестидесяти четырех толкований значения каждой из возможных комбинаций «инь» и «янь». Эти толкования формулируют внутреннее бессознательное знание, соответствующее состоянию сознания в данный момент, и эта психологическая ситуация совпадает со случайными результатами метода, то есть с четными и нечетными числами, образуемыми падением монет или сортировкой стебельков тысячелистника.

Метод, как любая интуитивная техника, основан на внепричинном или синхронистическом принципе связи. На практике, и это признает любой непредубежденный человек, во время эксперимента наблюдается немало случаев явной синхронии, которые можно было бы рационально и несколько безапелляционно объяснить как простые проекции. Но если предположить, что они действительно являются тем, чем они кажутся, то тогда они могут быть только «смысловыми совпадениями», которые, как нам известно, нельзя объяснить причинно...».

«...Я ни в коей мере не считаю нижеследующие утверждения неопровержимым доказательством моей точки зрения. Это просто сделанное на основе эмпирических посылок заключение, которое я хотел бы предложить моим читателям как материал для размышлений. Из вышеизложенного материала я не мог извлечь другой гипотезы, которая адекватно объясняла бы факты. Я очень хорошо понимаю, что синхрония является чрезвычайно абстрактной и «непредставимой» величиной. Она наделяет движущееся тело определенным психоидным свойством, которое, как пространство, время и причинность, является критерием его поведения.

Мы должны полностью отказаться от идеи, что психика каким-то образом связана с мозгом, и вместо этого вспомнить об «осмысленном» и «разумном» поведении низших организмов, у которых мозг отсутствует. Здесь мы оказываемся гораздо ближе к первичному фактору, который, как я уже говорил выше, не имеет ничего общего с деятельностью мозга.

Если это так, тогда мы должны задаться вопросом, не могут ли отношения души и тела рассматриваться под этим углом, то есть не может ли координация психических и физических процессов в живом организме пониматься как синхронистический феномен, а не как причинно-следственная связь. И Гелинк, и Лейбниц считали координацию психического и физического деянием Бога, неким принципом, находящимся вне эмпирической природы. С другой стороны, предположение о наличии причинно-следственной связи между психикой и физической сущностью приводит к выводам, которые слабо согласуются с нашим опытом: либо существуют физические процессы, вызывающие психические события, либо есть преюжная психика, которая организует материю. В первом случае трудно себе представить, каким образом химические процессы могут породить какие-либо психические процессы, а во втором случае непонятно, каким образом нематериальная психика может приводить материю в какое-либо подобие движения. Необязательно думать об изначально установленной гармонии Лейбница или о чем-то похожем, что должно было бы быть абсолютным и проявилось бы во вселенском соответствии и притяжении типа «смыслового совпадения» временных точек, находящихся на том же самом градусе широты (по Шопенгауэру). Принцип синхронии обладает свойствами, которые могут помочь разрешить проблему тело-душа. Прежде всего, этот принцип, на самом деле, является беспричинным порядком или, скорее, «смысловой упорядоченностью», которая может пролить свет на психофизический параллелизм. «Абсолютное знание», которое является характерной чертой

синхронистического феномена, знание, которое нельзя обрести с помощью чувств, подтверждает правильность гипотезы о наличии самосуществующего смысла или даже выражает его существование. Такая форма существования может быть только трансцендентальной, поскольку, как показывает знание будущих или пространственно отдаленных событий, она находится в психически взаимосвязанных пространстве и времени, то есть в непредставимом континууме пространство-время.

Вероятно, стоит потратить время на то, чтобы более внимательно исследовать с этой точки зрения определенные ощущения, которые, похоже, указывают на существование психических процессов в том, что принято считать бессознательным состоянием. В данном случае я думаю, в основном, о замечательных наблюдениях, сделанных во время глубоких обмороков, вызванных серьезными повреждениями мозга. Вопреки распространенному мнению, серьезное повреждение головы не всегда вызывает соответствующую потерю сознания. Наблюдающему со стороны раненый кажется апатичным, «находящимся в трансе» и ничего не соображающим. Однако, если говорить субъективно, сознание ни в коей мере не угасает. Чувственная связь с внешним миром в значительной степени ограничена, но не всегда полностью разорвана, хотя, например, шум бритвы может неожиданно уступить место «торжественному» молчанию. В этом состоянии иногда имеет место особенное и впечатляющее ощущение или галлюцинация левитации, когда раненному кажется, что он поднимается в воздух в том же положении, в каком он находился в момент ранения. Если он был ранен в положении стоя, то он поднимается в стоячем положении, если в положении сидя, то – в сидячем. Иногда ему кажется, что вместе с ним поднимается и окружающая его обстановка – например весь бункер, в котором он находится. Высота левитации может варьировать от нескольких десятков сантиметров до

нескольких метров. Исчезает всякое ощущение тяжести. В нескольких случаях раненные думали, что совершают движения руками как при плавании. Если раненный вообще воспринимает окружающую среду, то она, по большей части, является воображаемой, то есть состоящей из образов памяти. В подавляющем большинстве случаев во время левитации раненные пребывают в эйфории. «Веселье, торжественность, восторг, спокойствие, расслабленность, блаженство, надежда, возбуждение – вот слова, которыми описывается это ощущение». Янц и Берингер правильно указывают на то, что раненого можно вывести из обморока на удивление легко. Например, достаточно позвать его по имени или прикоснуться к нему. В то же время, даже самый ураганный артобстрел не оказывает на него никакого воздействия...».

«... Существование независимого от пространства и времени восприятия не может быть объяснено как процесс в биологическом слое. Там, где с самого начала нельзя говорить о чувственном восприятии, вряд ли можно говорить о чем-то другом, кроме синхронии. Но там, где существуют пространственные и временные условия, которые делают сознательное восприятие возможным в принципе, а отключенной является только деятельность сознания или кортикальная функция, и где, как в нашем примере, тем не менее имеют место феномены сознания типа восприятия и суждения, тогда вопрос о существовании нервной основы вполне может стоять на повестке дня. Практически аксиомой является мнение, что сознательные процессы связаны с корой головного мозга, и что нижние центры содержат в себе только рефлекторные цепи, которые сами по себе являются бессознательными. Это особенно верно по отношению к симпатической нервной системе».

7. «УЗКИЕ» МЕСТА ГИПОТЕЗЫ

Как и каждая «объемная» теория, изложенная гипотеза имеет ряд положений, доказать которые весьма проблематично и, которые, вследствие этого, являются потенциальной мишенью для справедливой критики оппонентов. Приведу, на мой взгляд, наиболее «проблемные» вопросы.

1. Проблема декогеренции. Конечно же, это один из важнейших аспектов теории. Несмотря на рассмотрение данного вопроса, в ракурсе гипотезы Хью Эверетта, тот факт, что запутанные состояния продолжают существовать длительное время, нуждается в экспериментальной проверке. Экспериментальные работы, в рамках исследований феномена декогеренции, в настоящее время проводятся в различных научных центрах мира.

2. Запутанные состояния электронных облаков. Как было отмечено, вопрос о возможности возникновения запутанных состояний между электронными облаками атомов водорода при разрыве химической связи молекулы, не вызывает сомнений. Что же касается более сложных молекул, необходимы дополнительные исследования с привлечением аппарата квантовой химии.

3. Генетическая рекомбинация. Обмен гомологичными участками хромосом при кроссинговере (гомологичная генетическая рекомбинация) осуществляется посредством механизма Холлидея с образованием соответствующих структур. Действительно ли они обеспечивают такой обмен между нитями нуклеиновых кислот, что при делении клетки обе копии

генетического материала связаны квантовой нелокальностью – является вопросом.

4. Митотический (соматический) кроссинговер. Мейотический кроссинговер имеет место практически всегда. Что же касается гомологичной генетической рекомбинации в ходе деления соматических клеток, то она происходит реже. В рамках рассматриваемой гипотезы **важно, чтобы передача информации осуществлялась в период эмбриогенеза и касалась центральной нервной системы, так как ее клетки существуют на протяжении всей жизни организма и не подвержены делению по завершении указанного процесса.**

Кроссинговер, как уже упоминалось, может происходить не только во время мейоза, но и митоза – в соматических клетках, тогда его называют митотическим. В этом случае он приводит к формированию мозаичных признаков.

Соматический кроссинговер может быть обнаружен, если он осуществляется на стадии четырех хроматид. Гомологичные хромосомы в интерфазе конъюгируют и входят в митотическое деление спаренными.

Частота митотического кроссинговера значительно реже мейотического. Тем не менее его также можно использовать для генетического картирования.

8. СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Артюхов В.Я., Майер Г.В. Квантово - химическая теория переноса энергии электронного возбуждения в молекулярных системах// Журнал физической химии. - 2001. -Т.75. - №6. - С.1143-1150.
2. Амусья М. Я., Иванов В. К. Межоболочечное взаимодействие в атомах // Успехи физических наук. – 1987. - № 2.- С. 185-230.
3. Александров А. А. Психогенетика.- СПб.: Питер, 2004. – 192 с.
4. Астраментова Л. Введение в психогенетику. – М.:МПСИ, 2004.-472 с.
5. Баргатин И. В., Гришанин Б. А., Задков В. Н. Запутанные квантовые состояния атомных систем // Успехи физических наук. – 2001. - № 6. – С. 625-647.
6. Белинский А. В. Квантовая нелокальность и отсутствие априорных значений измеряемых величин в экспериментах с фотонами // Успехи физических наук. – 2003.
7. Буренин А. В. Симметрия квантовой внутримолекулярной динамики // Успехи физических наук. - 2002. - № 7. – С. 813-836.
8. А.Л.Бучаченко. Химическая поляризация электронов и ядер. - М.. Наука, 1974, 245 с.
9. Вальков В.В. Применение теории групп в квантовой химии. – Красноярск: КГУ, 1994, 47 с.
10. Введение в квантовую химию./ Накагура С., Накадзима Т., Енедзава. - М.: Мир, 1982. - 264 с.

11. Гриб А. А. Неравенства Белла и экспериментальная проверка квантовых корреляций на макроскопических расстояниях // Успехи физических наук. – 1984. - № 4. – С. 619-634.
12. Гэйтто Дж. Молекулярная психобиология. - М.: Мир, 1969. - 276с.
13. Дяткина М.Е., Основы теории молекулярных орбиталей. - М.Наука, 1975. -189с.
14. Дьюар М., Теория молекулярных орбиталей в органической химии. - М.: Мир. 1972. - 590 с.
15. Попл А. Джон. Квантово-химические модели. Нобелевская лекция. Стокгольм, 8 декабря 1998 г.
16. Зельдович Я. Б., Бучаченко А. Л., Франкевич Е. Л. Магнитно-спиновые эффекты в химии и молекулярной физике // Успехи физических наук. -1988.-№ 1.- С. 3-45.
17. Квантовая биохимия./ Пюльман Б., Пюльман А. - М.: Мир, 1965. - 654 с.
18. Квантовая механика молекул. / Мак-Вини Р., Сатклиф Б. - М.: Мир, 1972. - 380с.
19. Квантовая механика молекул и квантовая химия. Учебн.пособие./ Степанов Н.Ф., Пупышев В.И. - М.: Изд-во Моск. ун-та, 1991.- 384 с.
20. Квантовая органическая химия./ К.Хигаси, Х.Баба, А.Рембаум. - М.: Мир.
21. Квантовая химия. / Л. А. Грибов, С. П. Муштаков. – М.: Гардарики. – 1999. – 390 с.
22. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. / Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. - М.: Химия. 1986. - 248 с.
23. Клышко Д . Н. Парадокс Эйнштейна-Подольского-Розена для наблюдаемых «энергия-время» // Успехи физических наук. – 1989.-№1.- С. 327-341.
24. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь: Учеб. пособие. 2-е изд. - М.: Высш. шк., 1984. - 275 с.

25. Ладин Я. Квантовая биохимия для химиков и биологов. - Москва: «Мир», 1975. - 252 с.
26. Межконтинентальные квантовые связи между запутанными электронами в ионных ловушках термолюминисцентных кристаллов / Роберт Дебранд, Дэниел А. Ван Гент (quant-pb/06 11109)
27. Менский М. Б. Квантовое измерение: декогеренция и сознание // Успехи физических наук.-2001. - № 4.-С. 459-462.
28. Менский М. Б. Концепция сознания в контексте квантовой механики // Успехи физических наук.-2005. - № 4.-С. 413-435.
29. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул: Пер. с англ./ Гиллеспи Роналд, Харгиттаи Иштван – М.: Мир, 1992. – 296 с.
30. Молекулярная генетика./ Стент Г., Кэлиндар Р. - М.: Изд. Мир, 1981. - 648 с.
31. Нокаряков. Хромосомные и молекулярные основы наследственности. - М., 1977 - 88 с.
32. Нуклеиновые кислоты мозга./ Лукаш А. И., Короленко П. И. – Ростов н/Д: из-во Рост. ун-та, 1973. – 20 с.
33. Основы квантовой химии. / Заградник Р., Полак Р. - М.: Мир, 1979. - 504 с.
34. Основы психогенетики. / Малых С. Б., Егорова М. С., Мешкова Т. А.- М.:Эпидавр.-1998.-744 с.
35. Петров Р. В. Иммуногенетика и искусственные антигены. - М.: Медицина, 1983. - 256 с.
36. Психогенетика. / И.В. Равич-Щербо, Т.М. Марютина, Е.Л. Григоренко; Под ред. И.В. Равич-Щербо. -М.: Аспект Пресс, 2000.-447 с.
37. Рунов Н.Н. Строение атомов и молекул. - М.: Просвещение, 1987. - 144 с.
38. Слэтер Дж., Электронная структура молекул, пер. с англ., - М., 1965

39. Счастнев П. В. Теория электронных оболочек молекул. – Новосибирск.: НГУ, 1973. -143с.
40. Сент-Дьерди А. Введение в субмолекулярную биологию. - М.: «Наука», 1964. - 139 с.
41. Теория возмущенных молекулярных орбиталей в органической химии. / Дьюар М., Догерти Р. - М.: Мир, 1977. - 695 с.
42. Теория групп и ее применение в квантовой механике молекул./ Болотин А.Б., Степанов Н.Ф. - М.: Изд-во Моск. ун-та, 1973. - 227 с.
43. Теория электронного строения молекул./ Мулдахметов З.М., Минаев Б.Ф., Безносюк С.А. - Алма-Ата: Наука. 1988. – 216 с.
44. Уотсон Дж. Молекулярная биология гена. - М.: Мир, 1967. - 464 с.
45. Физика квантовой информатики./ Боумейстер Д., Экерт А., Цайлингер А. - М.: "Постмаркет", 2002. - 376 с.
46. Фларри Р. Квантовая химия. - М.: Мир, 1985. - 472 с.
47. Франк-Каменецкий М. Д., Аншелевич В. В., Лукашин А. В. Полиэлектролитная модель ДНК // Успехи физических наук.-1987.-№4.- С.595-618.
48. Франк-Каменецкий М. Д. Топология и структурные переходы в ДНК // Успехи физических наук.-1986.-№4.-С.729-732.
49. Хабердитц В. Строение материи и химическая связь: Пер. с нем. – М.: Мир, 1974. – 296 с.
50. Хачатрян Г. С. Биохимия нуклеиновых кислот и высшие функции головного мозга. - Ереван: Айтастан, 1981. - 332 с.
51. Холево. Введение в квантовую теорию информации. - М.: МЦНМО, - 2002. - 128 с.
52. Элементарное введение в квантовую биохимию./ Голованов И. Б., Пискунов А.К., Сергеев Н.М. – М.: Наука, 1969.-235с.
53. Юнг К. Г. Синхрония. Москва – Киев: Релф-бук – Ваклер, 2003. - 320 с.