

Кобзев Г.И.

(заведующий лабораторией компьютерного моделирования
Института микро- и нанотехнологий ОГУ, кандидат химических наук)

ЗАВИСИМОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА ОТ СОРТА И ЧИСЛА АТОМОВ, ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ КОМПЛЕКСА, И ЧИСЛА МОЛЕКУЛ ОКРУЖЕНИЯ КИСЛОРОДА

На основе неэмпирических и полумпирических расчетов выявлен первичный кооперативный эффект влияния молекул растворителя на люминесценцию молекулярного кислорода.

Молекула кислорода отличается от большинства органических и неорганических молекул уникальной способностью к обменным взаимодействиям, что связано со спецификой структуры двух внешних вырожденных по энергии молекулярных орбиталей (МО) π_g , на каждой из которых расположено по одному электрону с одинаковыми спинами. Обе π_g МО взаимно ортогональны и обладают разной орбитальной симметрией [1].

Основное электронное состояние молекулы кислорода представляет собой триплетное состояние ($X^3\Sigma_g^-$). Первые два возбужденных состояния являются синглетными ($^1\Delta_g$) и ($b^1\Sigma_g^+$), причем состояние ($^1\Delta_g$) дважды вырождено, и его компоненты обозначают ($a^1\Delta_g$), ($a'^1\Delta_g$). Вторая компонента ($a'^1\Delta_g$) отличается по своей структуре от ($a^1\Delta_g$) и обычно называется темновой. Энергия возбуждения из основного триплетного состояния молекулы кислорода в первые возбужденные синглетные состояния лежит в инфракрасной области и составляет 0.98 эВ для состояний ($a^1\Delta_g$), ($a'^1\Delta_g$) и 1.63 эВ для состояния ($b^1\Sigma_g^+$) [1]. Излучательные электродипольные переходы ($a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$), ($b^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^1\Delta_g$) и ($b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$) в изолированной молекуле кислорода запрещены. Первый переход запрещен трижды (орбитально, по спину и четности), второй дважды (орбитально и по четности), третий по спину и четности, однако экспериментально наблюдаются как низкоинтенсивные магнитные дипольные переходы ($a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$), ($b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$) и квадрупольный переход ($b^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^1\Delta_g$). Природа формирования магнитных дипольных переходов ($a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$), ($b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$) и квадрупольного перехода ($b^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^1\Delta_g$) в изолированной молекуле кислорода впервые рассмотрена в работах Б.Ф. Минаева [2], там же приведены численные величины, характеризующие интенсивности этих переходов.

Люминесценция молекулярного кислорода определяется излучательным переходом

($a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$). Впервые такой переход очень малой интенсивности, связанный с дезактивацией синглетного кислорода $a^1\Delta_g$, наблюдался в газовой фазе для паров бензола в кислороде. В жидкой фазе люминесценцию кислорода впервые наблюдал А.А. Красновский (мл.) в 1972 г. при освещении насыщенных воздухом растворов пигментов [3]. Возбужденное синглетное состояние ($a^1\Delta_g$) получали в процессе сенсбилизированного переноса энергии. При этом Красновский (мл.) изучал люминесценцию синглетного кислорода в растворах сенсбилизаторов, растворители которых (фреоны, сероуглерод, четыреххлористый углерод и др.) слабо тушат синглетный кислород [4]. Автор утверждал, что спектр люминесценции не зависит от природы растворителей и пигментов. В дальнейшем, при исследовании люминесценции молекулярного кислорода, была обнаружена зависимость интенсивности и излучательного времени жизни τ состояния ($a^1\Delta_g$) от свойств окружающей среды (в газовой фазе) [5] и свойств растворителя (в жидкой фазе) [6]. Изучению характеристик ($a - X$) и ($b - a$) и ($b - X$) переходов в зависимости от среды посвящено множество экспериментальных и теоретических работ [7-26]. Эта проблема и в настоящее время активно обсуждается в научной литературе [27, 28].

Существует несколько механизмов, объясняющих индуцирование излучательного электродипольного перехода ($a - X$) под влиянием окружения и «заимствования» им интенсивности из других разрешенных синглет-синглетных и триплет-триплетных переходов молекул растворителя [18, 19].

В 1985 г. Б.Ф. Минаевым было показано [18], что в бимолекулярных комплексах столкновений (к.с.), содержащих кислород, излучательная вероятность электродипольного перехода ($a - X$) в кислороде «заимствуется» из индуцируемого в процессе столкновения электродипольного перехода ($b - a$).

$$M(a-X) = C_{bx} M(b-a) + Q \dots, \quad (1)$$

где $M(a-X)$ и $M(b-a)$ – величины электродипольных моментов переходов, а C_{bx} – матричный элемент оператора спин-орбитального взаимодействия, $C_{bx} = \frac{\langle X | H_{sq} | b \rangle}{E_b - E_X}$, Q – сумма вкладов всех остальных величин, определяющих интегральную величину $M(a-X)$, которая, по мнению Минаева, много меньше первого слагаемого. Эта идея была развита в работах [20, 21], получила экспериментальное подтверждение и научное признание [8-15]. Напомним, что для изолированной молекулы O_2 соответствующая переходу $b \rightarrow a$ экспериментально наблюдаемая полоса Ноксона [29] в газовой фазе проявляется как квадрупольный переход. Электро-дипольный излучательный переход $b \rightarrow a$ в молекуле кислорода запрещен, поэтому данный механизм не проявляется для изолированных молекул кислорода.

В комплексах столкновения механизм индукции $b \rightarrow a$ связан с искажением структуры одной из вырожденных π_g молекулярных орбиталей (МО) кислорода вследствие привнесения в ее состав дополнительных примесей от коэффициентов атомных орбиталей (АО) партнера по столкновению. Вторая $\pi_g O_2$ в к.с. остается практически неизменной на всем интервале расстояний при сближении молекул [21, 30]. Преобладающий вклад в величину $M(b-a)$, привносит разность дипольных моментов π_g^x и π_g^y МО кислорода [20].

Преобладающий вклад в величину $M(b-a)$, привносит разность дипольных моментов π_g^x и π_g^y МО кислорода [20].

$$M(b-a) = 1/2[\mu(\pi_g^x) - \mu(\pi_g^y)] + \dots \quad (2)$$

Немаловажное значение имеют вклады, обусловленные состояниями переноса заряда (СПЗ). Показано, что для полярных растворителей возможны случаи, когда преобладающим вкладом в величину $M(b-a)$ является слагаемое, связанное с постоянным дипольным моментом состояний СПЗ [25], наряду со значительным вкладом и от слагаемого $1/2[\mu(\pi_g^x) - \mu(\pi_g^y)]$.

Взаимное влияние сталкивающихся партнеров приводит, в той или иной степени, к искажению МО индивидуальных молекул. Наиболее подвержены изменению π_g МО кислорода. На значительных расстояниях МО комплекса практически не отличаются от МО сталкивающихся молекул. При уменьшении межмолекулярного расстояния R МО комплекса наряду с коэффициентами АО кислорода содержат ненулевые вклады от всех коэффициентов «чужих» молекул.

Отсюда следует ожидать зависимости $M(b-a)$ и $M(a-X)$ от числа молекул окружения кислорода, их взаимного расположения, от сорта и числа атомов, входящих в состав комплекса. Расчеты $M(b-a)$ и $M(a-X)$ в тримолекулярных комплексах полностью подтвердили предполагаемые зависимости.

Зависимость $M(b-a)$ и $M(a-X)$

от сорта и количества атомов, входящих в состав молекулы би-, три- и многомолекулярных комплексов

Анализ расчетов свидетельствуют о пропорциональной зависимости $M(b-a)$ от заряда ядра атома молекулы, входящей в состав бимолекулярного комплекса. Например, наличие в составе кислородного комплекса атомов третьего периода приводит к возрастанию $M(b-a)$ по сравнению с бимолекулярными комплексами, содержащими атомы второго периода (табл. 1-3). Результаты расчетов характеристик моментов перехода $b \rightarrow a$ в модельном комплексе $Zn-O_2$ показывают, что его величина возрастает более чем на 5 порядков по сравнению с изолированной молекулой кислорода. Это согласуется с экспериментальными результатами, где отмечается, что $M(b-a)$, $M(a-X)$ в комплексах столкновения могут возрастать на 4-5 порядков в присутствии парамагнитных растворителей [31].

Переход $^5[a'1\Delta'_g \ ^5D_4] \rightarrow ^5[3\Sigma'_g \ ^5D_{4,3,2,1,0}]^0$ соответствует излучательному вертикальному переходу $a'1\Delta'_g > X \ ^3\Sigma'_g$ в молекуле кислорода в контакте с атомом Fe. Цифры свидетельствуют, что величина момента перехода $M(a'-X)$ из темновой компоненты a' имеет ненулевое значение даже при 4.6Å, а при 3.2Å становится больше, приблизительно, в 1000 раз, чем величина излучательного момента магнитно-дипольного перехода $M(a-X)$ в чистом кислороде.

Из таблицы видно, что величина излучательной вероятности $A(b-a)$ в модельном комплексе $[O_2-Mn]$ возросла на 6 порядков по сравнению с чистым кислородом. Величина $A(a \rightarrow X)$ на большом межмолекулярном расстоянии 7Å практически совпадает с экспериментальным значением $A(a \rightarrow X)$ в чистом кислороде $A(a \rightarrow X) = 1,9 \cdot 10^{-4}$, а при меньших расстояниях резко возрастает, причем для одинаковых расстояний R коэффициент Эйнштейна излучательной вероятности $A(a'-x)$ для кислородных комплексов железа на 3 порядка меньше, чем в (O_2-Mn) . Возрастание $A(a \rightarrow X)$ в кислородных комплексах, содержащих металл, согласуется с

Таблица 1. Характеристики моментов перехода b-a, b-a' в модельном комплексе $^1[\text{Zn}-\text{O}_2]$

R(Zn-O ₂), Å	3.0	2.5
M(b□ a) (1□ 3), Д	5.06·10 ²	0.1591
A(b• a) (1• 3), c ⁻¹	3.09·10 ²	2.18·10 ³
τ _r (b• a) (1• 3), с	3.2·10 ⁻³	4.5·10 ⁻⁴
ДЕ (b□ a') (2□ 3), эВ	0.6	0.59
M(b□ a') (2□ 3), Д	0.0516	0.1896
A(b• a') (2• 3), c ⁻¹	1.9·10 ⁻³	1.18·10 ³
τ _r (b• a') (2• 3), с	0.1187	8.5·10 ⁻⁴

Таблица 2. Характеристики вертикального квинтет-квинтетного электродипольного перехода

$^5(^1D_g, ^5Fe^0) \rightarrow ^5(X^3Y_g, ^5Fe^0)$ в комплексе столкновений $^5(\text{Fe} - \text{O}_2)^0$, согласно неэмпирическим расчетам в базе 6-31G с учетом двукратных электронных возбуждений

R(Fe-O ₂), Å	M(a□ X), Д	A(a□ X), c ⁻¹
4.6	0.000096	3.1507·10 ⁻³
3.35	0.000420	5.9972·10 ⁻²
3.2	0.000755	1.9236·10 ⁻¹

Таблица 3. Величины разрешенных секстет-секстетных электродипольных моментов переходов в комплексе $^6[\text{O}_2-\text{Mn}]$, соответствующих b-a, b-a', a-X, a-X запрещенным переходам в молекуле O₂

Величины R(O ₂ -Mn)	7 Å	5 Å	4 Å	3 Å
M(b-a), Д	9·10 ⁻⁶	6.06·10 ⁻²	8.72·10 ⁻²	1.53·10 ⁻¹
A(b-a), c ⁻¹	1.48·10 ²	1.43·10 ³	2.95·10 ³	9.29·10 ³
f(b-a)	2·10 ⁻⁶	1.9·10 ⁻⁵	3.8·10 ⁻⁵	1.19·10 ⁻⁴
τ _r (b → a), с	6.7·10 ⁻³	7.0·10 ⁻⁴	3.4·10 ⁻⁴	1.1·10 ⁻⁴
M(b-a'), Д	1.33·10 ⁻²	4.62·10 ⁻²	9.19·10 ⁻²	6.84·10 ⁻²
A(b-a'), c ⁻¹	6.9	8.31·10 ²	1.86·10 ³	3.29·10 ³
f(b-a')	1·10 ⁻⁶	1.1·10 ⁻⁵	4.3·10 ⁻⁵	2.4·10 ⁻⁵
τ _r (b → a'), с	0.14	1.2·10 ⁻³	5.3·10 ⁻⁴	3.0·10 ⁻⁴
M(a-x), Д	9·10 ⁻⁶	9.79·10 ⁻⁴	5.62·10 ⁻³	2.72·10 ⁻²
A(a-x), c ⁻¹	2.93·10 ⁵	3.73·10 ¹	1.23·10 ¹	2.85·10 ²
E(a-x), эВ,	1,33	1,33	1,33	1,33
f(a-x)	0	0	1·10 ⁻⁷	4·10 ⁻⁶
τ _r (a → X), с	34129	2,7	0,08	0,0035
M(a'-X), Д	7.7·10 ⁻⁶	3.36·10 ⁻³	1.14·10 ⁻²	2.0·10 ⁻²
A(a'-X), c ⁻¹	2.32·10 ³	4,39	5,1·10 ¹	1,54·10 ²
E(a'-X), эВ,	1,33	1,33	1,33	1,33
f(a'-X)	0	0	1·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁶
τ _r (a' → X), с	431	227	0,02	0,006

теоретическими и экспериментальными данными [32, 33].

Приведенные цифры показывают возрастание в 1000 и более раз переходов (b-a), (a→X) в кислородных комплексах, содержащих металл, по сравнению с чистым кислородом.

Увеличение числа атомов в различных молекулах ближайшего окружения кислорода для одного и того же R также приводит к изменению излучательных переходов (b-a) и (a→X) (табл. 4, 5).

Численные значения для индуцированного электродипольного перехода a-X приведены в [25]. Например, в комплексе O₂-CH₃OH величина M(a-X)=0,989·10⁻⁴ eÅ (R=3,0Å).

Таблица 4. Величина электродипольного перехода b-a в бимолекулярных комплексах столкновений O₂-M. Расчет в приближении MINDO/3 +KB2

Комплекс O ₂ -M	O ₂ -H ₂ R=2,8Å	O ₂ -N ₂ R=2,8Å	O ₂ -CO ₂ R=3,0Å	O ₂ -CH ₃ OH R=3,0Å	O ₂ -SO ₂ R=3,2Å	O ₂ -CS ₂ R=3,4Å
M(b-a), eÅ	0,0012	0,0024	0,00655	0,011	0,00875	0,00857

Комплекс O ₂ -M	O ₂ -H ₂ R=2,4Å	O ₂ -H ₂ O R=2,6Å	O ₂ -CO ₂ R=2,8Å	O ₂ -NH ₃ R=2,4Å	O ₂ -CH ₃ OH R=3,2Å	O ₂ -C ₂ H ₄ R=3,0Å
M(b-a), eÅ	0,0047	0,0052	0,00732	0,01145	0,004871	0,017

Таблица 5. Неэмпирические расчеты в рамках пакета программ GAMESS с учетом KB4, в базе 6-31G энергетических и спектральных характеристик электродипольного перехода b-a в бимолекулярных комплексах столкновений O₂-M, M = NH₃, C₂H₄, NH₂CH₃, C₆H₆

Комплекс O ₂ -M	O ₂ -NH ₃ R=3,0Å	O ₂ -C ₂ H ₄ R=3,2Å	O ₂ -NH ₂ CH ₃ R=3,0Å	O ₂ -C ₆ H ₆ R=3,0Å
M(b-a), eÅ	0,0108	0,0163	0,02174	0,0295
ΔE(b-a), ЭВ, E	0,68	0,67	0,69	0,663
f(b-a)	2·10 ⁻⁶	4,10·10 ⁻⁶	8,10·10 ⁻⁶	14·10 ⁻⁶
A(b-a), c ⁻¹	41,8	98,3	167,	274,6

Таблица 6. Величины M(b-a) в двойных O₂-M и тройных комплексах O₂-M-C₂H₄; R(O₂-N)=R(O₂-C₂H₄)=2,8Å; R(O₂-H₂O)=R(O₂-C₂H₄)=3,2Å

Комплекс	M(b-a), eÅ	Комплекс	M(b-a), eÅ
O ₂ -N ₂	0,0024	O ₂ -H ₂ O	0,0004
O ₂ -C ₂ H ₄	0,0163	O ₂ -C ₂ H ₄	0,0163
O ₂ -N ₂ -C ₂ H ₄	0,018	O ₂ -H ₂ O-C ₂ H ₄	0,0169

Полученные данные свидетельствуют, что M(b-a)(O₂-C₆H₆) > M(ba)(O₂-C₂H₄) > M(b-a)(O₂-CH₃OH, O₂-NH₃, O₂-CO₂, O₂-H₂O, O₂-H₂) даже при расстоянии R больше, чем R для перечисленных молекул, поэтому следует ожидать, что при R(O₂-C₆H₆)=R(O₂-CH₃OH, O₂-NH₃, O₂-CO₂, O₂-H₂O, O₂-H₂) ряд еще более усилится. Это доказывает зависимость M(b-a), а следовательно, и M(a-X) от Z атома, числа атомов - n, содержащихся в молекуле M, и числа молекул - N ближайшего окружения кислорода.

Важно отметить последнее положение, согласно которому величина M(b-a) представляет собой аддитивную величину (табл. 6). При неизменном межмолекулярном расстоянии в тройных комплексах она больше, чем в бимолекулярных, и примерно равна сумме [22, 34]:

$$M(b-a)(\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}_2-\text{M}) = M(b-a)(\text{O}_2-\text{Э}) + M(b-a)(\text{O}_2-\text{M})$$

Теоретические исследования ab initio [28] также подтверждают эти выводы.

Аддитивность величины M(b-a) может быть названа первичным кооперативным эффектом, поскольку при добавлении в раствор нового растворителя величина M(b-a) будет определяться слагаемыми:

молекул, вклад от слагаемого, величина которого определяется АО, молекулы сенсбилизатора значительно больше, чем вклад от слагаемого, связанного с молекулами растворителя, расположенными в непосредственной близости от кислорода [35].

Это положение можно наглядно продемонстрировать (рис. 3, 4).

Неэмпирические расчеты $M(b-a)$ и $M(a-X)$ в кислородных комплексах, содержащих большие биоорганические молекулы, затруднительны, однако, оставаясь в рамках полуэмпирических методов, можно и в этом случае наглядно продемонстрировать наибольшие искажения в структуре только одной из двух π_g МО O_2 , вызванные коэффициентами больших молекул, и подтвердив тем самым факт индуцирования излучательного электродипольного момента $M(b-a)$, пусть на качественном уровне (рис. 3), и доказать, что малые молекулы окружения (моделирующие растворитель) в совокупности оказывают значительно меньшее влияние на величину $M(b-a)$, чем, например, большие

органические молекулы, находящиеся в непосредственной близости от кислорода (рис. 4). Степень искажения одной из МО π_g видна по присутствию дополнительных вкладов от АО партнера кислорода.

На рисунке 4 изображена система антрацен – кислород в окружении более 30 молекул воды. Исходя из графического изображения двух π_g МО кислорода, полученных в результате расчета методом ZINDO1, можно увидеть, что коэффициенты АО молекулы воды в π_g МО кислорода много меньше, чем коэффициенты АО молекулы антрацена.

Теоретические расчеты $M(b-a)$ и $M(a-X)$ в тройных кислородных комплексах столкновения $\text{Э} - O_2 - M$, содержащих в своем составе этилен, кислород и молекулу $M = H_2, N_2, CO_2, H_2O, CH_3OH, CCl_4$, показали, что при расчете величины $M(b-a)$ наибольший вклад в одну из наиболее искаженных π_g МО кислорода привносят АО этилена – (Э) или бензола – (Б), вклады же от АО молекулы M в данную π_g МО совершенно незначительны [36, 37] (рис. 5, табл. 7).

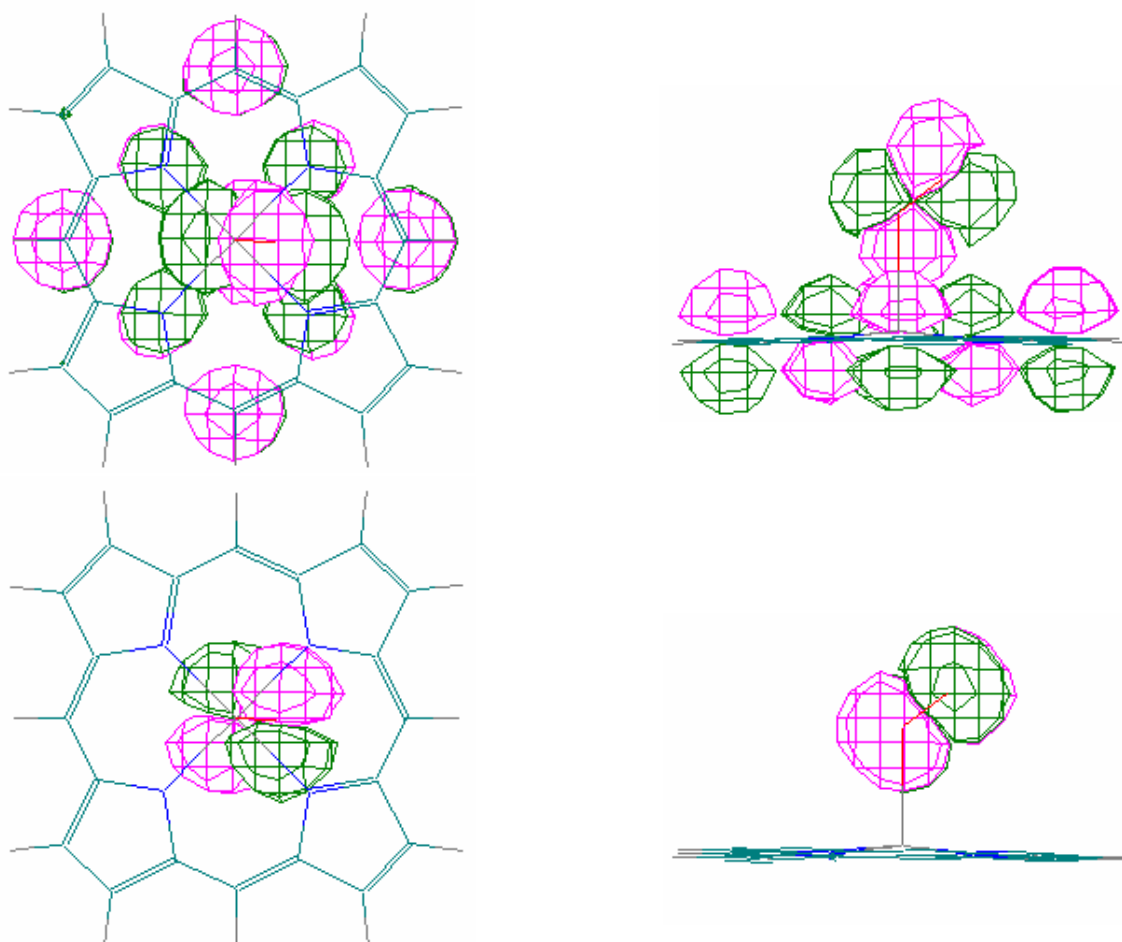


Рисунок 3. Искраженная и неискаженная π_g МО O_2 в модельном комплексе металлопорфирин – O_2 . В качестве металла выбран Mg. $R(Mg - O_2) = 2.438 \text{ \AA}$. Расчет проведен методом ZINDO1 в рамках неограниченного Хартри – Фока. Заряд комплекса $q = 0$, мультиплетность $M = 5$. Рисунок дан в двух ракурсах.

Наглядно этот результат отражается на величинах $M(b-a)$ и $M(a-X)$, которые в бимолекулярных комплексах с этиленом $O_2-C_2H_4$ или с бензолом $O_2-C_6H_6$ практически на порядок больше, чем в комплексах O_2-M , не содержащих, C_2H_4 , C_6H_6 (табл. 4, 5). И, наконец, расчеты в тройных комплексах $C_2H_4 - O_2 - M$ доказывают, что наибольший вклад в $M(b-a)$ остается от C_2H_4 . Например, в тройном комплексе $M(b-a)(C_2H_4-O_2-N_2) = 0,018 \text{ eÅ}^{\cdot}$. Большая часть от цифры $0,018 \text{ eÅ}^{\cdot}$ составляет $M(b-a)(O_2-\text{Э}) = 0,0163 \text{ eÅ}^{\cdot}$, то есть вклад от этилена преобладающий, а незначительный остаток приходится на

вклад от молекулы $M(b-a)(O_2-N_2) = 0,0024 \text{ eÅ}^{\cdot}$ (табл. 6, рис. 5). Подобная тенденция сохраняется и для других комплексов.

Заключение

На основании полученного цифрового материала можно с уверенностью утверждать, что неполярный растворитель практически не оказывает влияния на люминесценцию кислорода, которая в основном будет определяться структурой и свойствами электронной оболочки сенсбилизатора, если молекулы растворителя расположены далеко от контактной пары

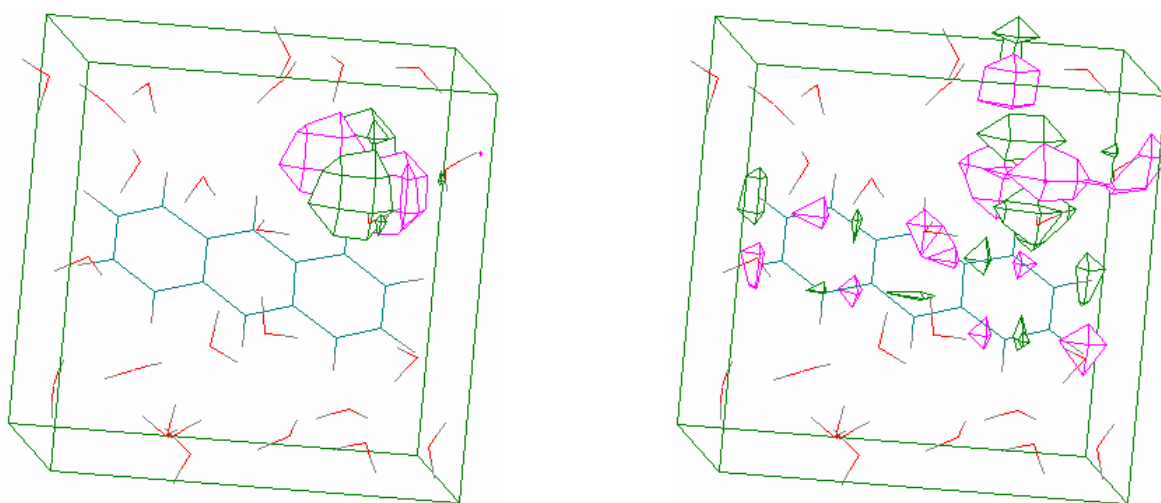


Рисунок 4. Искаженная №136 в – $MO(1p(O_2)) E = -11.37 \text{ э.В}$ и неискаженная $p_2 MO \text{ №133 } b - MO 2p_2^g(O_2) E = -11.56 \text{ O}_2$ в модельном комплексе антрацен – кислород в окружении 30 молекул воды.

Таблица 7. Структура $p_g MO$ кислорода в тримолекулярных модельных комплексах ${}^1[M...O_2...Э]^0$, $\text{Э} = C_2H_4, M = N_2, C_6H_6, CCl_4$

${}^1[M...O_2...Э]^0, R(M-O_2) = R(O_2-\text{Э}) = 3,0 \text{ \AA}, \angle \alpha (M - O_2 - \text{Э}) = 45^\circ$			
M	№ π_g	$E, \text{ э.В.}$	Структура орбитали
N_2	$16 \pi_g^x$	-9,93	$[O_1(-0,54p_x) + O_2(0,54p_x)]O_2 + [O_1(0,36p_z) + O_2(-0,36p_z)]O_2 + [C_6(-0,15p_x) - C_3(0,23 p_x)]\text{Э} + [N_9(-0,0p_x) - N_{10}(0,0 p_x)]N_2$
	$18 \pi_g^z$	-0,20	$[O_1(0,69p_z) + O_2(-0,69p_z)]O_2 + [O_1(-0,11p_x) + O_2(0,11p_x)]O_2 + [C_6(-0,015p_z) - C_3(0,017p_z)]\text{Э} + [N_{12}(0,02p_x) + N_{12}(0,02p_z)]N_2$
C_6H_6	$19 \pi_g^y$	-9,72	$[O_1(0,65p_y) - O_2(0,65p_y)]O_2 + [O_1(-0,26p_z) + O_2(0,25p_z)]O_2 + [C_6(0,013p_z) - C_4(0,011 p_z - C_3(0,013 p_z)]\text{Б}$
	$24 \pi_g^z$	0,16	$[O_1(-0,63p_z) + O_2(0,63p_z)]O_2 + [O_1(-0,25p_y) + O_2(0,25p_y)]O_2 + [C_6(0,11p_z) - C_3(0,14 p_z + C_3(0,13 p_z)]\text{Б}$
CCl_4	$26 \pi_g^z$	-9,95	$[O_1(0,63p_z) - O_2(0,55p_z)]O_2 + [C_4(0,38p_z) + (0,16 S)](H5-H6-H7+H8)\text{Э} + [(0,0)] CCl_4$
	$31 \pi_g^y$	-1,03	$[O_1(-0,58p_y) + O_2(0,56p_y)]O_2 + [O_1(-0,36p_x) + O_2(0,21p_x)]O_2 + [C_3(-0,11p_y) + C_4(0,11p_y)]\text{Э} - (0,11S)(H5-H6-H7+H8)\text{Э} + (0,02)[S-P_x - P_y + P_z](C) CCl_4 + (0,01)[P_y + P_y + P_y + P_y](Cl) CCl_4$

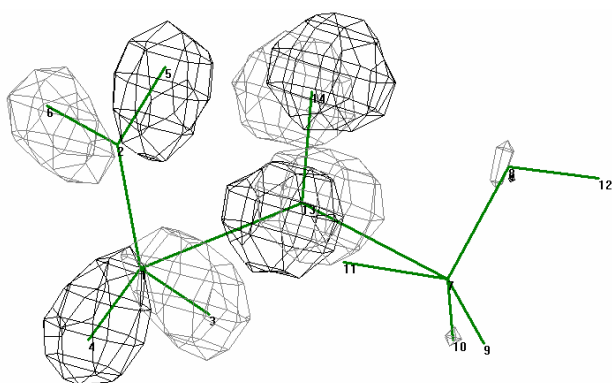


Рисунок 5. Изображение структуры $p_{yx}(O_2)$ в тройном контактном комплексе $C_2H_4 - O_2 - CH_3OH$. Заряд комплекса $q = 0$, мультиплетность $M = 3$ $MO \text{ №18 альфа UHF } E = -11.00 \text{ эВ МЧПДП/3 HyperChem}$

кислород – сенсibilизатор. Существенные отклонения от данного положения при неизменном сенсibilизаторе будут наблюдаться только в том случае, если молекулы полярного (неполярного) растворителя будут расположены гораздо ближе к молекуле кислорода, и (или)

их число в первом окружении увеличится, и (или) они будут содержать атомы с большим Z. Таким образом, по изменению излучательных характеристик люминесценции кислорода можно судить о сольватных свойствах растворителя.

Список использованной литературы:

1. Мулдахметов З.М., Минаев Б.Ф., Кецле Г.А. Оптические и магнитные свойства триплетного состояния. – Алма-Ата: Изд. Наука, 1983. – См. с. 179-238.
2. Минаев Б.Ф. Влияние спин-орбитального взаимодействия на интенсивность магнитных дипольных переходов в молекуле кислорода // Изв. вузов. Сер. Физика 1978, № 9, с. 115 – 120.
3. Красновский А.А. (мл.) Люминесценция синглетного кислорода в растворах фотосенсibilизаторов // ЖПС. 1980. Т. 32. В. 5. С. 852-856.
4. Красновский А.А. (мл.) Синглетный молекулярный кислород и первичные механизмы фотодинамического действия оптического излучения. - Л.: Наука, 1981. С. 64-134.
5. Long G., Kearns D.R. Selection rules for the intermolecular enhancement of spin forbidden transitions in molecular oxygen // J. Chem. Phys. 1973, V. 59, № 10, P. 5729-5736.
6. Красновский А.А. (мл.) Люминесценция при фотосенсibilизированном образовании синглетного кислорода в растворах / Возбуждение молекулы. Кинетика превращений. - Л.: Наука, 1982. С. 32-60.
7. Красновский А.А. мл. // Автореферат дис. докт. биол. наук. И. 1983.
8. Fink E.H., Setzer K.D., Wildt J., Ramsay D.A., and Vervloet M. // Int. J. Quant. Chem., 39: 287, 1991.
9. J. Wildt E.H., Fink P., Biggs R.P., Wayne and A.F. Vilesov. // Chem. Phys., 159:127,1992.
10. Ogilby P.R. // Ace. Chem. Res., 32: 512, 1999.
11. Darmanyan A.P. // Khim.Fiz., 6: 1192, 1987. (USSR), 67: 453, 2000.
12. Райченко Г.Ф., Бытёва И.М., Салохитдинов К.И., Болотко Л.М. Возрастание интенсивности люминесценции кислорода под воздействием посторонних газов // Опт. и спектр. 1980. Т. 19. В. С. 1208 – 1211.
13. Losev A.P., Byteva I.M., and Gurinovich G.P. // Chem. Phys. Lett., 143: 127, 1988.
14. Schmidt R and Bodesheim M. // J. Phys. Chem., 99: 15919, 1995.
15. Scurlock R.D., Nonell S., Braslavsky S.E., and Ogilby P.R. // J. Phys. Chem., 99: 3521, 1995.
16. Kearns D.R. Physical and chemical properties of singlet molecular oxygen // J. Chem. Rev., 1971, V. 71. P. 395.
17. Minaev V.F. Intensities of Spin-Forbidden Transitions in Molecular Oxygen and Selective Heavy Atom Effects // Int. J. Quant. Chem 1980. V. 17. P. 367.
18. Минаев Б.Ф. Теория влияния растворителя на радиационную вероятность перехода a-X в молекуле кислорода // Опт. и спектр. 1985. Т. 58. №6. С. 1238 – 1241.
19. Kearns D.R. Physical and chemical properties of singlet molecular oxygen // J. Chem. Rev., 1971, V. 71. P. 395.
20. Minaev V.F., Lunell S., Kobzev G.I. The influence of intermolecular interaction the forbidden nier-IR (Theochem), V.284. 1993. P.1-9.
21. Minaev V.F., Lunell S., Kobzev G.I. Collision-induced intensity of the b(¹S_g⁺)@a(¹D_{g) transition in molecular oxygen: Model calculations for the collision complex O₂+H₂ //Int. J. Quant. Chem.V.50, 1994 с. 279-292. 8. V.F. Minaev, S. Lunell, and G.I. Kobzev. Int. J. Quant. Chem., 50:279, 1994}
22. Минаев Б.Ф., Иванова Н.М., Федулова И.Е., Кобзев Г.И., Мулдахметов З.М. Кооперативное влияние молекул C₂H₄ и N₂ на переходы b-a и a-X в молекуле O₂ в тройном комплексе // ЖПС. 2000. – №4, т.67, с.453-456. 9. V.F.Minaev, N.M. Ivanova, I.V. Fedulova, G.I. Kobzev, Z.M. Muldahmetov J. Appl. Spectrosc.
23. Minaev V.F. Solvent Induced Emission of Singlet Molecular Oxygen //J. Mol. Struct. THEOCHEM, 183:207, 1989.
24. Минаев Б.Ф. Автореф. дис. д.х.н., Москва, изд. ИХФ, 1983, с. 150.
25. Кобзев Г.И. Теоретическое исследование основного и первых возбужденных электронных состояний кислородных комплексов столкновений. Дис. канд. хим. наук. – Караганда, 1996. – 188 с.
26. Schweitzer C., Schmidt R. Physical Mechanisms of Generation and Deactivation of Singlet Oxygen // J. Chem. Rev., 2003, V. 103. P. 1685-1757.
27. Minaev V.F., Kobzev G.I. Response calculations of electronic and vibrational transitions in molecular oxygen induced by interaction with noble gases // J. Spectrochimica Acta Part A 00 (2003) p.1-24.
28. J. F. Noxon J. F. // Can. J. Phys., 39:1110, 1961.
29. Кобзев Г.И., Минаев Б.Ф., Мулдахметов З.М., Мартынов С.И., Безносюк С.А., Мозговая Т.А. Механизм возрастания интенсивности a(¹D_g) – b(¹S_g⁺) перехода в молекуле кислорода под влиянием межмолекулярного взаимодействия // Журн. «Оптика и спектроскопия» 1997. – т.83, №1, с. 64-68.
30. Belford R. E., Seely G., Gust D., Moore. T. A., Moore A., Cherepy N. J., Ekbundit S., Lewis J. E., Lin S. H. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1993, 70, 125.
31. Джагаров Б.М., Гуринович Г.П., Новиченков В.Е., Салохитдинов К.И., Шульга А.М., Ганжа В.А. Фотосенсibilизированное образование синглетного кислорода и квантовые выходы интеркомбинационной конверсии в молекулах порфиринов и металлопорфиринов // Хим. физика. 1987. Т. 6. №8. С. 1069-1078.
32. Салохитдинов К.И., Бытёва И.М., Гуринович Г.П. Время жизни синглетного кислорода в разных растворителях // ЖПС. 1981. Т. 34. В. 5. С. 892-897.
33. Кобзев Г.И. Зависимость электродипольных моментов переходов M(a-X) И M(b-a) в O₂ от взаимного расположения молекул C₂H₄ и N₂ в тройном комплексе столкновений C₂H₄ – O₂ – N₂ // Труды региональной школы-семинара «квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». Иваново, 12-15 апреля 2003 г. С. 8-12.
34. Кобзев Г.И., Мулдахметов З.М., Федулова И.В., Богомоллова Е.Ф. Исследование причин индуцирования и изменения величины электродипольного момента b (¹S_g⁺)-a(¹D_g) в кислородных комплексах столкновений // Труды международной научной и научно-методической конференции «Наука и образование 1997». – Шымкент, 1997. – С. 337-338.
35. Кобзев Г.И., Мулдахметов З.М., Федулова И.В. Деактивация синглетного кислорода в тройных комплексах O₂...CH₃OH...C₂H₄ // Материалы Республиканской научно-практической конф. «Состояние перспективы производства органических материалов на базе сырьевых ресурсов Центр. Казахстана», посвященной 25-летию КарГУ им. Е.А. Букетова. - Караганда, 1997. – с. 146-147
36. Кобзев Г.И. Зависимость моментов переходов (a-X) и (b-a) в кислороде от структуры и числа молекул в среде и их взаимной ориентации // Труды VII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Казань, 19-24 сентября 2003 г. Т.1. С. 140.