

ЗАВИСИМОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА ОТ ВЗАИМНОГО РАСПОЛОЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ В КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ

На основе методов квантовой химии обнаружен эффект опосредованного влияния молекул растворителя на величину излучательного момента перехода $M[b(^1\Sigma_g^+) - a(^1D_g)]$ в кислороде.

Основное состояние молекулы кислорода $X^3\Sigma_g^-$ весьма устойчиво: $D_0(X^3\Sigma_g^-) = 41236 \text{ см}^{-1}$ (493,6 кДж /моль). Первые два возбужденных состояния $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ расположены по энергии ниже предела диссоциации основного состояния, который для всех трех состояний одинаков [1]. Изолированная молекула O_2 может потерять энергию возбуждения $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ только в процессе излучательной дезактивации. Несмотря на то, что все три оптических перехода $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$, $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ и $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^1\Delta_g$ запрещены, как электродипольные, все перечисленные переходы наблюдаются экспериментально [2]. В изолированной молекуле кислорода переходы $a \rightarrow X_{1,1}$, $b \rightarrow X_{1,1}$ магнитно-дипольные, а переходы $a \rightarrow X_{0,0}$, $b \rightarrow X_{0,0}$ (на триплетный подуровень основного состояния $X^3\Sigma_g^- M_s = 0$) и переход $b \rightarrow a$ имеют квадрупольный характер [3].

Столкновения и межмолекулярные взаимодействия кислорода с другими атомами или молекулами вызывают изменения электронной структуры обеих систем, что приводит к усилению некоторых разрешенных и отдельных запрещенных переходов в обеих системах. В частности, межмолекулярные взаимодействия активизируют излучательные процессы в возбужденной молекуле кислорода [4]. Измеренные величины бимолекулярных констант скоростей, соответствующие различным процессам излучательной дезактивации $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X$, $a \rightarrow X$, $b \rightarrow a$ (в $\text{м}^{-1} \text{с}^{-1}$), могут отличаться на 13 порядков [5]. Причина возрастания излучательной вероятности и уменьшения излучательного времени жизни данных переходов заключается в индуцировании их как электродипольных [6].

Согласно модели Минаева [7] возрастание $M_{b \rightarrow a}$ в кислороде при межмолекулярном окружении в обязательном порядке вызывает автоматическое возрастание излучательной вероятности $M_{a \rightarrow X,0}$. (Напомним, что в растворах $M_{a \rightarrow X}$ возрастает в $10 - 10^4$ раз, $M_{b \rightarrow a}$ возрастает на 5-6 порядков). В дальнейшем эта модель развивалась, дополнялась [4, 8, 9], получила удовлетво-

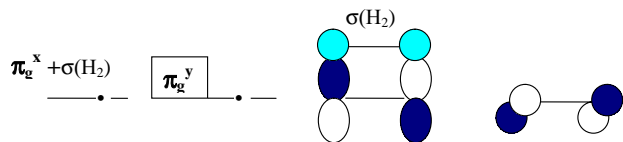
рительное экспериментальное подтверждение общих положений и научное признание [10-14].

Очень мало работ посвящено изучению интенсивности излучательного перехода b-a в различных средах, содержащих кислород. Несколько исследований проведено Чоу (Chou) и Фрей (Frei), которые обнаружили соответствующее излучение в конденсированной фазе при $\sim 1930 \text{ нм}$ в CCl_4 при комнатной температуре [15]. Возбужденное синглетное состояние кислорода $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ было получено в результате переноса энергии от фотосенсибилизированного триплетного состояния бензофенона на кислород. Учитывая, что авторы связали эмиссию именно со вторым возбужденным синглетным состоянием, для которого получили малое время жизни, можно принять как результат, хотя бы качественно указывающий, что в растворителе происходит значительное возрастание перехода b-a по сравнению с таким же переходом в газовой фазе. Шмидт и Бодешайм измерили квантовый выход синглетного кислорода $b^1\Sigma_g^+$ как результат эмиссии перехода b-a при комнатной температуре в CCl_4 , составивший $Q_{b-a} = 4.5 \cdot 10^{-4}$ [11]. Из экспериментальной величины для суммарного времени жизни синглетного кислорода $b^1\Sigma_g^+$ получили время жизни излучательного перехода $\tau_{b-a} = 290 \text{ мкс}$. Отсюда следует, что вероятность перехода b-a на 6 порядков больше в CCl_4 , чем в изолированной молекуле кислорода, где $\tau_{b-a} = 400 \text{ с}$. Беккер и Шурат получили $\tau_{b-a} = 24,5 \text{ мс}$, в Ar матрице при 5K, где указали, что различия в среде окружения молекулы кислорода и / или температуры могли сильно повлиять на вероятность перехода. Аналогичные выводы могут быть сделаны из результатов Финка и других [10], которые исследовали влияние различных газов на интенсивность эмиссии b-a в газе. Велдон (Weldon) и Огилби (Ogilby) впервые идентифицировали a-b-переход в поглощении [12]. Авторы [19] также показали, что растворители влияют на вероятность перехода a-b в поглощении [14], и обнаружили, что интенсивность поглощения зависит от ра-

створителей, уменьшаясь последовательно в толуоле, в гексане, в метаноле (d_4) от 1 до 0,6 и 0,4 соответственно. Результаты исследований Финка [10] показали, что величина излучательной константы скорости второго порядка k_{b-a}^c сильно зависит от природы растворителя и увеличивается более чем в 400 раз от Ne до PCl_3 . Существует единственное теоретическое обоснование возрастания излучательной вероятности электродипольного перехода $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^1\Delta_g$ в кислороде под воздействием молекул окружающей среды [7]. Механизм индуцирования электродипольного перехода $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^1\Delta_g$ при межмолекулярном взаимодействии сводится к возникновению разности постоянных дипольных моментов МО $\pi_{g,x}$ и $\pi_{g,y}$ в кислороде [7].

$M_{b \rightarrow a} = M(\pi_{g,x}) - M(\pi_{g,y}) \rightarrow 0$. Никакого влияния СОВ в этом случае нет. Отличие величины $M(\pi_{g,x})$ от $M(\pi_{g,y})$ возникает в связи с искажением структуры одной из вырожденных, ортогональных π_g МО кислорода при столкновении с находящейся рядом молекулой [4, 7].

Схематически это можно изобразить, рассмотрев простейший случай для комплекса столкновений O_2-H_2 , где под влиянием межмолекулярного взаимодействия переход $b \rightarrow a$ возрастает, радиационное время жизни сокраща-



ется. Например, в комплексе столкновений $O_2 - C_2H_4$ ($R = 2.8 \cdot \text{Å}$) $M_{b \rightarrow a} = 4 \cdot 10^{-2} e \cdot \text{Å}$, $f_{b \rightarrow a} = 0.91 \cdot 10^{-6}$, $\tau_r(b^1\Sigma_g^+) = 0.060 \text{ с}$ [16]. Полуэмпирические вычисления приводят к величине перехода $b \rightarrow a$ в комплексе $H_2 - O_2$ [17], равной $A = 4400 \text{ с}^{-1}$. Вычисления *ab initio* предсказывают даже 10^5 [9, 18].

Подробные экспериментальные исследования зависимости $M(a - X)$ от свойств излучательного электродипольного перехода $M(b - a)$ и зависимости $M(a - X)$ от поляризуемости сталкивающихся молекул представлены [19-30]. Теоретические исследования электронных характеристик первых возбужденных состояний ($a^1\Delta_g$) и ($b^1\Sigma_g^+$) в бимолекулярных кислородных комплексах столкновения и изменения величин $M(a - X)$ и $M(b - a)$ в зависимости от химического состава к.с., геометрии столкновения проводились в работах [31-38]. Было показано, что для любой геометрии столкновения в бимолекулярных кислородных комплексах $M(b - a)$ имеет ненулевую величину, возрастает при сближении

кислорода с молекулой окружения, а величины $M(b - a)$ и $M(a - X)$ как интегральные величины включают в себя ряд слагаемых. Например, $M(b - a)$ зависит от геометрии столкновения партнеров, поляризации среды и поляризации атомов кислорода в кислородном комплексе, величины обменного взаимодействия, обусловленного набором возбужденных конфигураций (набора КВ), и т. д.

Эффект опосредованного влияния растворителя на кислород

Важным результатом из полученных при анализе расчетов в тройных комплексах столкновений $O_2 + M + C_2H_4$ является обнаруженный эффект существенного влияния молекулы этилена на величину $M(b - a)$ в случае, когда между кислородом и этиленом расположена молекула M [39]. Рассмотрим это более подробно на примере $O_2 + M + C_2H_4$, где молекула M экранирует этилен от кислорода.

Известно, что уменьшение расстояния $R(O_2 - M)$ в бимолекулярных комплексах приводит к возрастанию величины $M(b - a)$ [31], если же это расстояние зафиксировано, $M(b - a)$ остается постоянной величиной. Поэтому следовало ожидать, что $M(b - a)$ не изменится, если этилен будет сближаться с кислородом, оставаясь экранированным, при неизменном $O_2 - M$.

Оказалось, что это не так. Например, в контактном комплексе $O_2 + N_2 + C_2H_4$ при сближении экранированного этилена с азотом, но неизменном расположении молекул O_2 и N значительно изменяются величины коэффициентов АО этилена на π_g МО кислорода. Примеси, обусловленные коэффициентами АО азота, практически не изменяются и не дают существенного вклада в величину $M(b - a)$. Это свидетельствует о косвенном влиянии этилена на $M(b - a)$, притом в большей степени, чем азота [40]. Такая тенденция наблюдается во всех рассмотренных тройных комплексах $O_2 + M + C_2H_4$ ($M = H_2, N_2, NH_3, CO_2, H_2O, CH_3OH, CCl_4$) даже при тесном контакте O_2 и M в присутствии молекулы этилена расположенной на значительном расстоянии от обеих молекул [41]. Некоторые из этих результатов продемонстрированы в таблицах 1, 2.

Это вынуждает признать, что:

1. Молекулы второго окружения кислорода, сближаясь с молекулами первого окружения, будут оказывать влияние на $M(b - a)$ и $M(a - X)$.

2. Сенсibilизатор, даже если он экранирован от кислорода молекулой растворителя, несет значительную часть вклада в $M(b-a)$.

Поскольку в рассмотренном выше случае молекула второго окружения все-таки сближалась с кислородом, было решено провести компьютерный эксперимент, в котором сближение двух молекул, окружающих кислород (M и Э), оставляло бы неизменным расстояние $R(O_2 - Э)$ и $R(O_2 - M)$. Результаты оказались удивительными. Изменение взаимного расположения молекул первого окружения кислорода, не затрагивая основной параметр $R(O_2 - M)$, влияло на $M(b-a)$ и $M(a-X)$. Этот новый эффект, в купе с рассмотренным ранее, можно назвать опосредованным влиянием растворителя на кислород. Наиболее значимые результаты для наглядности приведены в таблицах 3-6.

Новизна полученных результатов заключается в том, что коэффициенты АО этилена, входящие в МО комплекса, соответствующие π_g МО кислорода изменяются вследствие взаимной поляризации молекул M и C_2H_4 , а не вследствие прямого влияния молекулы этилена или молекулы M на кислород за счет изменения $R(O_2 - M)$. В рассмотренном случае этилен экранирован молекулой M от молекулы кислорода, т. е. практически не связан с кислородом, однако он изменяет структуру МО комплекса и, как следствие, изменяет свои спектральные характеристики. Во втором рассмотренном случае, деформация отдельных МО этилена и, как следствие, АО в π_g , возникающая при взаимном влиянии M и C_2H_4 , существенно больше, чем деформация МО растворителя. Это приводит к изменению $M(b-a)$, $M(a-X)$ и $\tau_{изл}(a-X)$ в кислороде в большей степени от сенсibilизатора и в меньшей степени от растворителя. Вот почему можно говорить о механизме опосредованного влияния молекулы растворителя на люминесценцию кислорода и об определяющем вкладе в $M(b-a)$ от сенсibilизатора, когда он не должен изменять $M(b-a)$, поскольку не меняет своего положения относительно кислорода.

Отличительной чертой предложенных механизмов от механизма Б.Ф. Минаева является зависимость величины $M(b-a)$, обуславливающей люминесценцию кислорода, не только от одной молекулы растворителя (бимолекулярное столкновение), а от всех молекул ближайшего окружения кислорода, которые привносят вклад в величину $M(b-a)$; при этом более крупные по размерам молекулы, содержащие

Таблица 1. Изменение характеристик в тройном комплексе столкновений $O_2 - C_2H_4 - N_2$ при сближении молекул C_2H_4 и N_2 . Молекула азота экранирована этиленом и практически не взаимодействует с кислородом. Расстояние между кислородом и молекулой этилена остается фиксированным. $R(C_2H_4 - O_2) = 2,8E$

| | | | | | |
|-------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| $R(C_2H_4 - N_2)$ | 4,0 Å | 3,5 Å | 3,0 Å | 2,8 Å | 2,4 Å |
| $M(b-a), e\text{Å}$ | 0,013 | 0,013 | 0,013 | 0,011 | 0,008 |
| $M(b-a), e\text{Å}$ | 0,005 | 0,005 | 0,003 | 0,006 | 0,010 |
| $f(a-X) \cdot 10^9$ | -2,82 | -2,90 | -2,56 | | -1,31 |
| $\tau(a-X), c$ | 68,3 | 66,3 | 74,1 | 110,0 | 137, |
| $\tau(a-X), c$ | 514,0 | 514,0 | 926,0 | 244, | 48,1 |
| $M(a-X), e\text{Å}10^4$ | -2,27 x, y | -2,30 x, y | 2,14 x, y | -1,69 x, y | -1,24 x, y |
| $M(a-X)10^4$ | 0,73 x, y | -0,42 x, y | -0,24 x, y | -0,76 x, y | 1,48 x, y |

Примечание: Индекс x соответствует координатной оси, вдоль которой поляризовано излучение. Индекс y компоненте триплетного подуровня состояния кислорода X^3U_g в которую происходит дезактивация.

Таблица 2. Изменение величины электродипольного перехода b-a в тройном комплексе столкновений $O_2 - C_2H_4 - H_2O$ при сближении молекул C_2H_4 и H_2O . Молекула воды экранирована этиленом. Расстояние между кислородом и молекулой этилена остается фиксированным. $R(C_2H_4 - O_2) = 4,0E$

| | | | | |
|--|----------|----------|----------|----------|
| Учитываются возбуждения во всех фрагментах ($O_2 - Э - H_2O$)* | | | | |
| $R(C_2H_4 - H_2O)$ | 4,0 Å | 3,2 Å | 3,0 Å | 2,6 Å |
| $M(b-a), e\text{Å}$ | 0,00014x | 0,00015x | 0,00016x | 0,00402x |

Таблица 3. Изменение электронных и спектральных характеристик в тройном комплексе столкновений $C_2H_4 - O_2 - N_2$ при сближении молекул C_2H_4 и N_2 . Молекулы азота и этилена находятся в первом окружении кислорода. Каждая из молекул не меняет относительно кислорода своего расположения. Расстояние $R(C_2H_4 - O_2) = R(O_2 - N_2) = 2,8E$ остается фиксированным. Изменяется угол между связями $C_2H_4 - O_2$ и $O_2 - N_2$

| | | | | |
|--------------------------------|---|------------------------------------|---|-------------------------------------|
| $\alpha(C_2H_4 - O_2 - N_2)$ | $\alpha(C_2H_4 - O_2 - N_2) = 90^\circ$ | | $\alpha(C_2H_4 - O_2 - N_2) = 60^\circ$ | |
| Возб. во фрагмент. | $(O_2)^*$ | C_2H_4, O_2, N_2 | $(O_2)^*$ | C_2H_4, O_2, N_2 |
| $M(b-a), e\text{Å}$ | 0,0075 | 0,00697 | 0,0163 | 0,0139 |
| $M(a-X), e\text{Å} \cdot 10^4$ | 0,628x,y -0,331y,y -1,137z,y | 0,209x,y -0,282y,y -1,164z,y | 1,936x,y 1,014y,y 1,985z,y | -1,000x,y -0,940y,y -1,981z,y |
| $f(a-X) \cdot 10^9$ | -9,31 | -0,753 | -4,52 | -3,05 |
| $\tau(a-X), c$ | 213 | 272 | 44,4 | 64,9 |

Таблица 4. Изменение моментов переходов b-a, a-X, силы осциллятора f и радиационного времени жизни t синглетного кислорода в тройном комплексе столкновений $C_2H_4 - O_2 - H_2O$ при изменении угла между связями $C_2H_4 - O_2$ и $O_2 - H_2O$, обеспечивающего сближение молекул C_2H_4 и H_2O . Молекулы воды и этилена находятся в первом окружении кислорода. Каждая из молекул не меняет относительно кислорода своего расположения. Расстояние $R(C_2H_4 - O_2) = R(O_2 - H_2O) = 4,0E$ остается фиксированным

| | | | | | |
|--------------------------------|---------------------------------------|--|--|--|--|
| $\alpha(C_2H_4 - O_2 - H_2O)$ | 180° | 90° | 60° | 45° | 30° |
| $M(b-a), e\text{Å}$ | 0,000104 | 0,000147 | 0,000276 | 0,000516 | 0,00265 |
| $M(a-X), e\text{Å} \cdot 10^4$ | -0,0185x,x -0,0139x,y -0,088y,y | -0,0184x,x -0,0177x,y -0,1072y,y | -0,0180x,x -0,0260x,y -0,1630y,y | -0,0170x,x -0,0660x,y -0,2650y,y | -0,0052x,x -0,0990x,y -0,2910y,y |
| $f(a-X) \cdot 10^{11}$ | -0,28 · 10 ⁻¹¹ | -0,41 · 10 ⁻¹¹ | -0,93 · 10 ⁻¹¹ | -2,54 · 10 ⁻¹¹ | -32,0 · 10 ⁻¹¹ |
| $\tau(a-X), c$ | 16,4 · 10 ⁴ | 11,4 · 10 ⁴ | 5,0 · 10 ⁴ | 1,84 · 10 ⁴ | 0,12 · 10 ⁴ |

Таблица 5. Изменение моментов переходов $b-a$, $a-X$, силы осциллятора f и радиационного времени жизни τ синглетного кислорода в тройном комплексе столкновений $CH_3OH - O_2 - C_2H_4$ при изменении угла между связями $O_2 - C_2H_4$ и $CH_3OH - O_2$, обеспечивающего сближение молекул CH_3OH и C_2H_4 . Молекулы спирта и этилена находятся в первом окружении кислорода. Каждая из молекул не меняет своего расположения относительно кислорода. Расстояние $R(C_2H_4 - O_2) = R(O_2 - CH_3OH) = 4,0 \text{ \AA}$ остается фиксированным. ($R = 3,2 \text{ \AA}$, $\beta = 60^\circ$)

| $\alpha (O_2 - CH_3OH)$ | 180° | 150° | 90° | 60° | 30° |
|-------------------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| $M(b-a), e\text{\AA}$ | 0,000247 | 0,000147 | 0,000276 | 0,0137 | 0,00265 |
| $M(a-X), e\text{\AA} \cdot 10^{-4}$ | -0,0322x,y -0,0325y,y | -0,0951x,y -0,0328y,y | 1,1228x,y -0,0478y,y | -0,0660x,y -0,2650y,y | -0,0990x,y -0,2910y,y |
| $f(a-X)$ | $-1,09 \cdot 10^{-12}$ | $-6,84 \cdot 10^{-12}$ | $-6,53 \cdot 10^{-10}$ | $-2,98 \cdot 10^{-9}$ | $-32,0 \cdot 10^{-12}$ |
| $\tau(a-X), c$ | $1,84 \cdot 10^5$ | $2,93 \cdot 10^4$ | 308 | 65,5 | 0,124 |

Таблица 6. Изменение моментов переходов $b-a$, $a-X$, силы осциллятора f и радиационного времени жизни τ синглетного кислорода в тройном комплексе столкновений $C_2H_4 - O_2 - CO_2$ при изменении угла между связями $C_2H_4 - O_2$ и $O_2 - CO_2$, обеспечивающего сближение молекул C_2H_4 и CO_2 . Молекулы углекислого газа и этилена находятся в первом окружении кислорода. Каждая из молекул не меняет своего расположения относительно кислорода. Расстояние $R(C_2H_4 - O_2) = R(O_2 - CO_2)$ остается фиксированным

| $\alpha (CO_2 - O_2 - \Theta)$ | 90° $R = 4,0 \text{ \AA}$ | | 90° $R = 3,2 \text{ \AA}$ | | 60° $R = 3,2 \text{ \AA}$ |
|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| | O_2 | $CO_2O_2\Theta$ | O_2 | $CO_2O_2\Theta$ | $CO_2O_2\Theta$ |
| Возб. во фрагмен. | | | | | |
| $M(b-a), e\text{\AA}$ | 0,00632x | 0,00632x | 0,0276x | 0,0263x | 0,100x |
| $M(a-X), e\text{\AA} \cdot 10^{-4}$ | -1,068x,y 0,051z,y | -1,068x,y 0,047z,y | 4,288x,y -1,217z,y | 4,269x,y -1,028z,y | -50,33x,y 1,088z,y |
| $f(a-X) \cdot 10^{10}$ | -5,94 | -5,94 | -106 | -103 | -8290 |
| $\tau(a-X) \cdot 10^4 c$ | 330 | 330 | 17,3 | 17,8 | 0,59 |

большее количество атомов, а также молекулы, содержащие в своем составе тяжелые атомы, обеспечивают больший вклад в величину $M(b-a)$ по сравнению с небольшими молекулами растворителя. Не учитывая факт многомoleкулярного воздействия на $M(b-a)$, невозможно объяснить дезактивацию синглетного кислорода в газовой и конденсированной среде, понять разницу между экспериментальными и расчетными значениями $M(b-a)$ в разных средах для бимолекулярных комплексов, мотивировать, почему при изменении состава смеси растворителя в одних случаях переходы $b-a$, $a-X$ возрастают, а в других уменьшаются, объяснить непрямолинейную зависимость люминесценции кислорода от концентрации сенсibilизатора.

Список использованной литературы:

1. Свойства неорганических соединений. Справочник / Ефимов А. И. и др. – Л.: Химия, 1983 – 392 с.
2. З.М. Мулдахметов, Б.Ф. Минаев, Г.А. Кеделе. Оптические и магнитные свойства триплетного состояния – Алма-Ата: Изд. Наука, 1983. – См. с. 179-238.
3. Минаев Б.Ф. Влияние спин-орбитального взаимодействия на интенсивность магнитных дипольных переходов в молекуле кислорода // Изв. вузов. Сер. Физика 1978, № 9, с. 115 – 120.
4. Кобзев Г.И. Теоретическое исследование основного и первых возбужденных электронных состояний кислородных комплексов столкновений. Дис. ... канд. хим. н. – Караганда, 1996. – 188 с.

Необходимо четко понимать, что эффект опосредованного влияния растворителя на люминесценцию кислорода наряду с первичным кооперативным эффектом (зависимость люминесценции кислорода от аддитивных свойств растворителя) будет проявляться в любом расчете независимо от используемого метода.

Заключение

На основе анализа расчетов электронных и спектральных характеристик кислородных комплексов неэмпирическими и полумэмпирическими методами квантовой химии обнаружен эффект опосредованного влияния молекул растворителя на формирование интегральной величины индуцированного в процессе столкновения излучательного электродипольного момента перехода $M[b(^1\Sigma_g^+) - a(^1\Delta_g)]$ в кислороде.

Первичный кооперативный эффект и эффект опосредованного влияния растворителя позволяют объяснить:

- возрастание или понижение $M(b-a)$ при добавлении в раствор нового растворителя;
- зависимость $M(b-a)$ от рефракции и поляризации среды (от структуры сольватной оболочки растворителя);
- возрастание или понижение $M(b-a)$ от концентрации сенсibilизатора и растворителя;
- возрастание $M(a-X)$ при повышении давления и температуры среды или кислорода в газовой фазе;
- объяснить значительную люминесценцию кислорода в биологических компонентах.

Выявленные эффекты позволяют предсказать не только увеличение вероятности излучательной дезактивации синглетного кислорода $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma^-$, но и возможность генерации синглетного кислорода $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ в системе, способной к межмолекулярному перераспределению избытка различных видов внутренних энергий.

Наблюдая за изменением люминесценции синглетного кислорода, можно изучать сольватные свойства растворителя, то есть внутреннее строение многокомпонентных растворов.

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. Minaev B.F. Intensities of Spin-Forbidden Transitions in Molecular Oxygen and Selective Heavy Atom Effects. // *Int. J. Quant. Chem.*, 17:367, 1980.
7. Минаев Б.Ф. Теория влияния растворителя на радиационную вероятность перехода а-Х в молекуле кислорода. // *Опт. и спектр.* 1985. Т.58. №6. С. 1238 – 1241.
8. Minaev B.F., Lunell S., Kobzev G.I. The influence of intermolecular interaction the forbidden nier-IR // *J. Mol. Struct. (Theochem)*, V.284. 1993. P.1-9.
9. Minaev B.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 $O_2 + H_2$ // *Int. J. Quant. Chem.* V.50, 1994 с. 279^г-292.
10. (44) Fink, E. H., Setzer, K. D., Wildt, J., Ramsay, D. A., Vervloet, M. // *Int. J. Quantum Chem.* 1991, 39, 287.
11. (39) Schmidt, R., Bodesheim, M. // *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 15919.
12. (45) Weldon, D., Ogilby, P. R. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 12978.
13. (46) Andersen, L. K., Ogilby, P. R. // *Rev. Sci. Instrum.* 2002, 73, 4313.
14. (49) Bachilo, S. M., Nichiporovich, I. N., Losev, A. P. // *J. Appl. Spectrosc.* 1998, 65, 849.
15. (43) Chou, P.-T., Frei, H. // *Chem. Phys. Lett.* 1985, 122, 87.
16. Минаев Б.Ф. Синглет-триплетные и кооперативные переходы, индуцированные столкновениями молекул кислорода и этилена. // *Журн. Физ. химии.* Т.68. №7. С. 1228-1234.
17. 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.
18. Minaev B.F., Kukeva V.V. Configuration Interaction Study of the $O_2 - C_2H_4$ Exciplex: Collision-Induced Probabilities of Spin-forbidden Radiative and Non-Radiative Transitions. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1994. V.90. №.11. P. 1479-1486.
19. Бытева И.М. Исследование люминесценции кислорода в растворах методом импульсной спектроскопии // *ЖПС.* 1979. 7.31. В. 2. С. 333 – 335
20. Бытева И.М., Гуринович Г.П., Ивбавителев С.П. Люминесценция кислорода и сенсбилизация реакций фотоокисления в растворах. // *ЖПС.* 1978. Т. 29. В. 1. С. 156-158.
21. Райченко Г.Ф., Бытева И.М., Салохиддинов К.И., Болотъко Л.М. Возрастание интенсивности люминесценции кислорода под воздействием посторонних газов. // *Опт. и спектр.* 1980. Т. 19. В. С. 1208 – 1211.
22. Красновский А.А. (мл.) Люминесценция синглетного кислорода в растворах фотосенсибилизаторов. // *ЖПС.* 1980. Т.32. В.5. С. 852-856. 11. Jr. A.A. Krasnovsky. *Chem. Phys. Lett.*, 81: 443, 1981.
23. Красновский А.А. (мл.) Люминесценция при фотосенсибилизированном образовании синглетного кислорода в растворах. Возбуждение молекулы. Кинетика превращений. -Л.: Наука. 1982. С. 32-60.
24. Красновский А.А. мл // Автореферат дис. докт. биол. наук. И. 1983.
25. J. Wildt, E.H. Fink, P. Biggs, R.P. Wayne, and A.F. Vilesov. *Chem. Phys.*, 159:127,1992.
26. P.R. Ogilby. *Acc. Chem. Res.*, 32: 512, 1999.
27. A.P. Darmany. *Khim.Fiz.*, 6: 1192, 1987. (USSR), 67: 453, 2000.
28. A.P. Losev, I.M. Byteva, and G.P. Gurinovich. *Chem. Phys. Lett.*, 143: 127, 1988.
29. R.D. Scurlock, S. Nonell, S.E. Braslavsky, and P.R. Ogilby. *J. Phys. Chem.*, 99: 3521, 1995.
30. 2. Kearns D.R. Physical and chemical properties of singlet molecular oxygen. // *J. Chem. Rev.*, 1971, V. 71. P. 395.
31. Кобзев Г.И., Мулдахметов З.М., Байшагиров Х.Ж. Зависимость индуцированного электродипольного момента перехода $b(^1S_g^+) @ a(^1D_g)$ в кислороде от межмолекулярного расстояния (R) // *Журн. «Вестник КарГУ».* – Караганда, 1997. – №1, с.65-72.
32. Кобзев Г.И., Минаев Б.Ф., Мулдахметов З.М., Федулова И.В. Влияние растворителя на люминесценцию синглетного кислорода // *Журн. «Вестник КарГУ».* – Караганда, 1997. – №3, с. 99-105.
33. Кобзев Г.И., Мулдахметов З.М., Федулова И.В. Деактивация синглетного кислорода в тройных комплексах $O_2 \dots CH_3OH \dots C_2H_4$ // *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.
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., Нуртаканова Ж.У. Расчет электронных и спектральных характеристик в столкновительном бимолекулярном кислородном комплексе $O_2 + CO_2$ // *Сб. научных трудов «Проблемы комплексной переработки мин.сырья».* – Караганда, 2000. – с. 105-126.
36. Минаев Б.В., Мулдахметов З.М., Федулова Е.И., Иванова Н.М. Кобзев Г.И. Кооперативное влияние молекул C_2H_4 и N_2 на переходы b-а и а-Х в молекуле O_2 в тройном комплексе // *Журн. «прикладной спектроскопии.»* (ЖПС). 2000. – №4, т.67, с. 453-456.
37. Кобзев Г.И., Минаев Б.В., Нуртаканова Ж.У. Исследование $a(^1D_g) @ X(^4e_g^-)$ и $b(^1S_g^+) @ (^1D_g)$ излучательных переходов в тройном комплексе столкновений $O_2 \dots C_2H_4 \dots N_2$ // *Материалы республиканской научно-практической конференции 75-летию академика Е.А.Букетова.* – Караганда, 2000. – с.133-136.
38. Кобзев Г.И., Минаев Б.Ф., Мулдахметов З.М., Нуртаканова Ж.У. Исследование $a(^1D_g) @ X(^4e_g^-)$ и $b(^1S_g^+) @ (^1D_g)$ излучательных переходов в тройном комплексе столкновений $O_2 \dots C_2H_4 \dots H_2O$ // *Труды международной научной конференции «Наука и образование – ведущий фактор стратегии «Казахстан – 2030».* – Караганда, 2000. –
39. Кобзев Г.И. Зависимость моментов переходов (а-Х) и (b-а) 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.*
40. Кобзев Г.И.. Зависимость электродипольных моментов переходов M(а-Х) И M(b-а) в O_2 от взаимного расположения молекул C_2H_4 и N_2 в тройном комплексе столкновений $C_2H_4 - O_2 - N_2$. // *Труды региональной школы –семинара квантово – химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул.* Иваново 12-15 апреля 2003г. с. 8-12.
41. Minaev B.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