

**ВЛИЯНИЕ ОДНОРОДНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СРЕДЫ
НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА***Б.М. Джагаров¹, Е.С. Жарникова¹, В.А. Галиевский², А.С. Сташевский³, М.В. Пархоц¹¹ *Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь*² *Университет Ватерлоо, г. Ватерлоо, Канада*³ *Йоркский университет, г. Торонто, Канада*

Представлены результаты анализа собственных и литературных данных, посвященных изучению влияния однородной диэлектрической среды на константу скорости излучательного перехода ${}^1\Delta_g \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$ в молекуле синглетного кислорода. Показано, что влияние коэффициента преломления n на излучательную константу скорости обусловлено изменением как плотности фотонных состояний, так и фактора локального поля. Вместе с тем в диэлектрической среде дипольный момент перехода ${}^1\Delta_g \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$ существенно возрастает в результате контакта синглетного кислорода с молекулами растворителя. Только учет всех перечисленных факторов даст непротиворечивое объяснение влияния среды на константу скорости люминесценции синглетного кислорода.

Ключевые слова: синглетный кислород, константа скорости испускания, столкновительный комплекс.

Двухатомная гомоядерная парамагнитная молекула кислорода обладает уникальными свойствами из-за наличия двух неспаренных электронов и двух низколежащих электронных синглетных состояний. Присутствие этих неспаренных электронов на двух вырожденных по энергии молекулярных орбиталях приводит к тому, что основное состояние молекулярного кислорода – триплетное (${}^3\Sigma_g^-$). Молекула кислорода имеет два низкоэнергетических возбужденных синглетных ${}^1\Delta_g$ - и ${}^1\Sigma_g^+$ -состояния. Переходы между этими состояниями и основным состоянием строго запрещены по спину, орбитальному угловому моменту и четности [1–4]. В результате в газовой фазе при низких давлениях радиационное время жизни молекулы O_2 в ${}^1\Delta_g$ -состоянии составляет 72 мин [2]. В конденсированной фазе запрет на эти переходы принципиально ослабевает. Так, например, радиационное время жизни O_2 (${}^1\Delta_g$) в H_2O составляет 5 с [5]. Более того, в конденсированной фазе время жизни O_2 (${}^1\Delta_g$) сокращается на несколько порядков в результате межмолекулярного переноса энергии на колебательные подуровни молекул растворителя.

Наличие у молекулы O_2 двух неспаренных электронов и ее способность быть акцептором энергии из-за присутствия двух низкоэнергетических состояний ${}^1\Delta_g$ (7900 см^{-1}) и ${}^1\Sigma_g^+$ (13100 см^{-1}) приводит к реализации с ее участием целого ряда процессов и реакций. На принципиально важную роль синглетного кислорода при реализации таких фотоиндуцированных процессов и реакций было впервые указано в работах Каутского [6] и Теренина [7]. Очевидно, что необходимо иметь экспериментальный способ прямой идентификации данной активной формы кислорода.

Впервые обнаруженная в 1976 г. собственная люминесценция синглетного молекулярного кислорода в жидких растворах дала исследователям прямой и удобный метод для изучения механизма и динамики соответствующих процессов и реакций [8]. В работе [9] был предложен и реализован высокочувствительный метод регистрации люминесценции синглетного кислорода при лазерном возбуждении фотосенсибилизаторов синглетного кислорода. Этот метод позволил проводить измерения квантового выхода и длительности люминесценции O_2 (${}^1\Delta_g$) и квантового выхода фотосенсибилизированного образования синглетного кислорода практически в любом растворителе. Таким образом, люминесценция синглетного кислорода позволяет контролировать появление и исчезновение данной химически активной формы кислорода при протекании разнообразных физических, химических и биологических процессов.

Было обнаружено [10–20], что константа скорости люминесценции синглетного кислорода (k_r) в канале ${}^1\Delta_g \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$ сильно зависит от среды и коррелирует с коэффициентом преломления и

* Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы научных исследований «Фотоника и электроника для инноваций» (задание 1.8).

Уважаемые читатели!

Доступ к полнотекстовой версии журнала
«Известия высших учебных заведений. Физика»
осуществляется на платформе
Научной электронной библиотеки eLIBRARY.RU
на платной основе:

<https://elibrary.ru/contents.asp?titleid=7725>