

ИМПУЛЬСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ — МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ БЫСТРЫХ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

А. В. Карякин и В. И. Дуженков

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1511
2. Идентификация и реакции свободных радикалов	1514
3. Изучение триплетного состояния	1516
4. Исследование взрывных реакций	1520
5. Гетерогенное импульсное инициирование термических реакций	1522
6. Исследование фотореакций хлорофилла	1523

1. ВВЕДЕНИЕ

Механизм большинства химических реакций предполагает образование в качестве промежуточных продуктов реакции свободных атомов, радикалов, бирадикалов, радикал-ионов, которые определяют дальнейший характер реакций.

Для изучения быстротекущих фотохимических реакций, осуществляемых свободными радикалами, а также для исследования внутримолекулярных первичных процессов в возбужденных молекулах с 1949 г. применяется, предложенный Р. Норришем и Г. Портером метод импульсной спектроскопии. Обзор работ по импульсной спектроскопии был опубликован в 1954 г. одним из нас¹. Так как в последующий период были вскрыты новые возможности метода и опубликовано весьма значительное число исследований, появилась необходимость в составлении нового обзора.

Изложим кратко принцип метода импульсной спектроскопии. Под действием мощной кратковременной вспышки импульсной лампы инициируется реакция. Изменения, происходящие в облученной системе, изучаются по спектрам поглощения в ультрафиолетовой, видимой и близкой инфракрасной областях с регистрацией спектров фотоэлектрическим или фотографическим методами (каждый из них имеет свои преимущества).

Для получения спектров поглощения при фотографическом методе регистрации используется другая, менее мощная лампа, которая зажигается через определенное время, задаваемое реле времени, после вспышки первой мощной импульсной лампы (см. рис. 1). Фотографический способ удобен при предварительных исследованиях во время съемки всей области спектра, а также при одновременном измерении относительных интенсивностей при различных длинах волн. Кроме того из серии спектров, снятых через различное время после вспышки основной лампы, определяют времена жизни промежуточных продуктов реакции. Однако он менее удобен при кинетических исследованиях, где особенно полезен фотоэлектрический способ.

Фотоэлектрический метод, к сожалению, позволяет производить измерения только в очень узком диапазоне длин волн. Обычно применяют оба способа регистрации спектров.

Предложены несколько схем для фотографической регистрации спектра с использованием лишь одной лампы² (см. рис. 2); в ряде слу-

чаев реакционный сосуд и импульсная лампа представляют собой единый блок^{3, 4}.

В зависимости от характера исследований применяют лампы различной мощности. Конструкция ламп имеет общий принцип: кварцевый баллон с впаянными электродами (обычно из вольфрама) наполняют инертным газом (аргон, криптон, ксенон). Возникающая за счет разря-

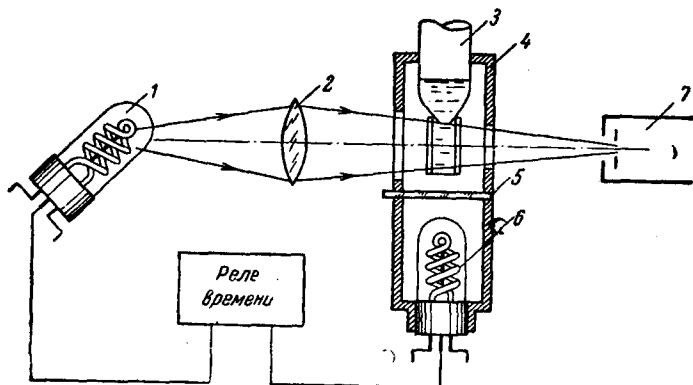


Рис. 1. Оптическая схема для спектральных измерений с двумя импульсными лампами: 1 — ИСС-250, 2 — конденсор, 3 — кювета, 4 — кожух, 5 — светофильтр ЖС-18, 6 — ИСС-250, 7 — спектрограф

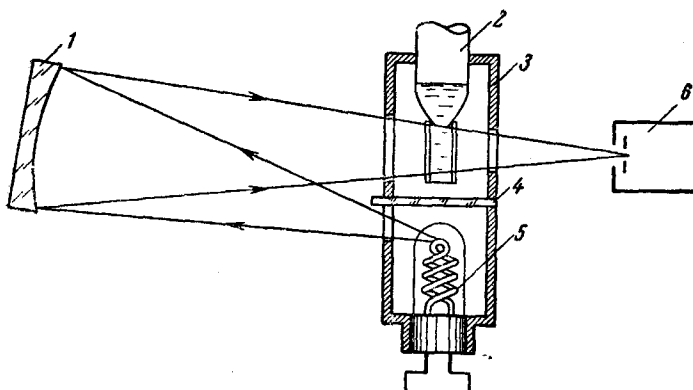


Рис. 2. Оптическая схема для спектральных измерений с одной импульсной лампой: 1 — зеркало, 2 — кювета, 3 — кожух, 4 — светофильтр ЖС-18, 5 — ИСС-250, 6 — спектрограф

да высоковольтных конденсаторов вспышка дает световой поток большой интенсивности при длительности вспышки 10^{-4} сек и менее. Недавно Броди и Рабинович⁵ создали лампу с длительностью вспышки порядка 10^{-9} сек. С выпускаемыми в Советском Союзе типами импульсных ламп можно ознакомиться в статье⁶.

При помощи импульсных ламп можно получать световой поток с энергией порядка 10^6 W в секунду, что соответствует потоку 10^{23} квантов за импульс. Таким образом вызываются большие изменения в фотохимической системе и тем самым преодолевается одна из основных трудностей фотохимических исследований.

Методом импульсного фотолиза можно получать очень высокие концентрации свободных атомов и радикалов, благодаря чему представляется возможным исследовать их реакции в большом количестве хими-

ческих систем. При этом можно изучать реакции длительностью 1—3 микросекунды.

Несмотря на широкие возможности импульсной спектроскопии в ультрафиолетовой, видимой и близкой инфракрасной областях спектра для идентификации свободных атомов, радикалов и бирадикалов в реакционной смеси следует отметить существенные недостатки данного метода. Довольно трудно определять ряд промежуточных продуктов реакции вследствие того, что их спектры поглощения находятся в далекой ультрафиолетовой области спектра или не имеют специфического поглощения по сравнению с другими соединениями. Кроме того, в ряде случаев трудно получить непосредственную информацию о многих изменениях, происходящих в молекуле под действием света. Для этого целесообразно было бы проводить исследования в инфракрасной области спектра. Однако скорость сканирования в современных инфракрасных спектрометрах очень мала и, вероятно, по этой причине они не нашли применения в импульсной фотохимии. Несомненно, в дальнейшем их будут применять, когда скорость сканирования будет повышена.

Заслуживает внимания недавно описанная методика определения короткоживущих ионов, ионов радикалов и электронов в электрическом поле при импульсном фотолизе. Этим путем было доказано образование короткоживущего иона радикала трифениламина в гексане^{7,8}. Данный метод позволяет обнаруживать концентрации ионов до 10^{-7} моль/л при продолжительности жизни до 10^{-13} сек⁸.

Для анализа промежуточных продуктов, возникающих при импульсном фотолизе был успешно также применен масс-спектрометрический метод, позволяющий снимать спектр веществ через каждые 50 микросекунд (мксек)⁹. Используя, например, указанный метод при изучении продуктов фотолиза кетена (CH_2CO) удалось показать, что вероятность реакции образующегося при фотолизе CH_2 с исходным CH_2CO весьма велика. Продукт реакции $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ имеет время существования несколько сот микросекунд.

Фотохимическое импульсное инициирование реакций очень удобно тем, что можно облучать фотохимическую систему светом определенной длины волны и тем самым возбуждать лишь определенную молекулу или даже часть ее, что сильно облегчает теоретическое обоснование результатов. Пользуясь сенситизаторами можно возбудить фотохимически неактивные системы, расширяя тем самым область применения фотохимии. Метод фотохимического инициирования имеет преимущества перед использованием источников ионизирующих излучений, где трудно осуществить избирательное поглощение падающей энергии определенными компонентами системы. Кроме того, не давая заметного преимущества в концентрации образующихся свободных радикалов, ионизирующая радиация создает большое количество весьма разнообразных возбужденных молекул и атомов, а также ионов, сильно осложняя этим изучаемый процесс. Далее, при радиационном методе инициирования нельзя добиться инертности растворителя. При импульсном фотолизе это, как правило, не имеет места.

Для успешного изучения процессов взаимодействия излучений с веществом необходимо использование как радиационно-химического, так и импульсно-фотохимического методов инициирования реакций как взаимно дополняющих друг друга. Это позволит перекинуть мост между двумя родственными разделами химии: фотохимией и радиационной химией.

Являясь одновременно методом инициирования и регистрации свободных радикалов и возбужденных молекул, импульсная спектроскопия позволила начать успешные исследования описанных ниже быстродействующих процессов, определяющих кинетику большинства химических реакций.

2. ИДЕНТИФИКАЦИЯ И РЕАКЦИИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Импульсный фотолиз вначале применяли для фотохимического распада простых или более сложных веществ, находящихся в газообразном состоянии, и в первую очередь он был применен к галоидам: хлору¹⁰⁻¹², йоду¹³⁻¹⁶ и бромю¹³⁻¹⁷.

По спектрам поглощения удалось проследить образование свободных атомов и их последующую рекомбинацию. Для атомов хлора было

ТАБЛИЦА 1

Радикалы, образующиеся при импульсном фотолизе

Вещества	Радикалы, найденные по спектрам поглощения	Ссылки на литературу
CS ₂	CS, S ₂	10, 11 и 12
NH ₃	NH ₂ * и NH	3, 19, 20, 21, 22
N ₂ H ₃	NH ₂ и NH	22, 23
HN ₃	NH ₂ , NH и N ₃	24
PH ₃	PH ₂ , PH и P ₂	3, 22, 25
NaCl	NO	26
B ₂ H ₆	BH	3, 22
SiH ₄	SiH	3, 22
HCN	CH, C ₂ и CN*	3, 22
CH ₃ CN	CH, C ₂ и CN	3, 22
S ₂ Cl ₂	S ₂ , S ₂ Cl	27
H ₂ O	OH	3, 22
H ₂ S	SH	19, 20
D ₂ S	SD	19, 20
C ₆ H ₃	CH, C ₂ и C ₂	3, 22
CH ₃ CHO	HCO	22, 28, 29
CH ₃ CDO	DCO	28, 29
C ₆ H ₅ CH ₃		
C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂	30
C ₆ H ₅ CH ₂ OH		

* При дальнейших исследованиях спектры поглощения радикалов NH₂ и CN были получены в условиях непрерывного освещения малой интенсивностью, но при большом пути поглощения³¹

изучено взаимодействие их с кислородом с образованием нового радикала ClO, спектр поглощения которого в дальнейшем был получен при фотолизе ClO₂¹⁸.

Аналогичным образом были получены спектры поглощения радикалов при импульсном фотохимическом распаде веществ, приведенных в табл. 1.

Время жизни образующихся свободных атомов и радикалов колеблется в довольно широких пределах от долей миллисекунд до нескольких минут, т. е. зависит от их природы. Так, например, у радикала ClO время жизни $4 \cdot 10^{-3}$ сек., а у радикала CS — 2 минуты. Изучались также реакции возбужденных атомов и молекул кислорода, полученных при импульсном фотолизе озона³².

Однако при фотохимическом импульсном разложении ряда органических веществ, как, например, кетена³³, ацетальдегида^{34, 35}, диацетила³⁴, ацетона^{34, 36, 37}, диэтилкетона³⁸, метилиодида³⁹, азометана⁴⁰, тетраэтилсвинца⁴¹, бензола^{4, 42} не удалось получить стабиль-

ную концентрацию радикалов, вследствие образования стабильных конечных продуктов фотохимических реакций из-за появления вторичных реакций между первоначально возникающими радикалами при большой их концентрации.

Как уже отмечалось, если первые исследования по импульсному фотолизу проводились с объектами, находящимися в газовой фазе, то в настоящее время в большинстве работ изучается фотолиз жидких систем. Это отчасти обусловлено тем, что в процессе фотолиза выделяется большое количество энергии за счет избыточной энергии продуктов фотораспада, а также энергии, выделяющейся при рекомбинации атомов и радикалов. Освобождающаяся энергия может внести существенные изменения в ход реакции, причем установить характер влияния весьма трудно.

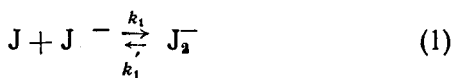
Для устранения теплового эффекта в исследуемую систему (газообразную) обычно вводили значительное количество инертного газа (парциальное давление газа до 1 атм). Так, например, при исследовании

импульсным методом скорости рекомбинации атомов иода¹⁵⁻¹⁶, рассчитанное повышение температуры после введения инертного газа было $\sim 1^\circ$, хотя процентное разложение на атомы было $\sim 50\%$, т. е. эффектом градиента температуры можно пренебречь. Однако введение постороннего газа может вызвать дополнительные явления, сказывающиеся на ходе реакции и связанные главным образом с процессами передачи энергии.

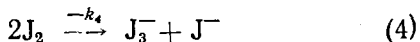
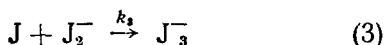
В жидких системах, за счет большой теплоемкости, повышение температуры при фотолизе редко превышает долю градуса, что несущественно.

Из измерений интенсивности полос спектров поглощения радикалов можно определять относительные концентрации радикалов. Зная эти величины можно вычислить константы скоростей реакций радикалов. В качестве примера можно привести следующее исследование: при фотолизе водных растворов KCl, KBr и KJ были обнаружены промежуточные соединения типа дигаллоидинов, т. е. Cl_2^- , Br_2^- , J_2^- соответственно³⁵. Их спектры показаны на рис. 3.

Более подробно исследован импульсный фотолиз растворов иодистого калия. Ионы J_2^- образуются по реакции



и могут исчезать в результате следующих бимолекулярных реакций:



Исследование кинетики распада иона J_2^- показало, что это реакция кинетики второго порядка, сильно зависящая от концентрации ионов J^- . Анализ результатов позволил определить какая из реакций (1) или (4) ответственна за распад иона J_2^- . Установлено, что максимальное значение имеет константа реакции (4) $K_4 = (7,7 \pm 1,5) \cdot 10^9 \text{ мин.}^{-1} \text{ сек.}^{-1}$, в то время как минимальное

значение — константа $K_1 = \frac{K_1}{K'_1} = 1,2 \cdot 10^4$.

Импульсное освещение большой интенсивности некоторых растворов приводит к появлению промежуточных продуктов, имеющих различное время существования. Так, например, в растворах брома и иода в четыреххлористом углероде и гексане отмечается появление поглощения в области 280—330 мμ, длительность существования от 70 мксек и менее⁴³. В водных растворах KBrO_3 обнаружено поглощение после импульсной вспышки в области 350—390 мμ, которое относят к поглощению радикала $\text{BrO}\cdot$ ($\sim 10 \text{ мксек}$), а поглощение в области 460 мμ к радикалу $\text{BrO}\cdot$ (время существования 1 мксек)^{44,45}. При фоторазложении оксалатных комплексов железа, кобальта и уранина также отмечено появление долгоживущего промежуточного соединения⁴⁶. В водных растворах ароматических оксисоединений отмечается кратковременное (15 мксек) смещение равновесия электролитической дис-

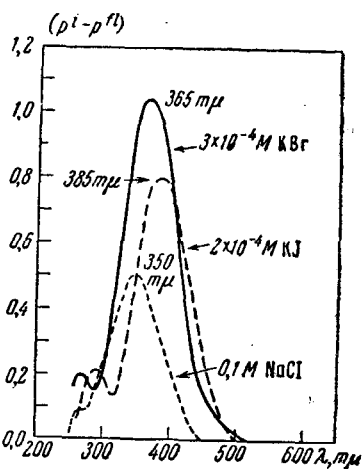
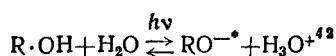


Рис. 3. Спектры поглощения ионов Cl_2^- (1); J_2^- (2) и Br_2^- (3), возникающих при импульсном освещении водных растворов KCl, KJ и KBr при pH 6,0

социации по реакции



Образовавшийся ион $\text{RO}^{\cdot-}$ в основном состоянии рекомбинирует с ионом H_3O^+ , образуя исходные соединения.

3. ИЗУЧЕНИЕ ТРИПЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ

В определенных условиях для красителей и ароматических соединений наблюдается, наряду с флуоресценцией, длительное послесвечение — фосфоресценция, которая иногда может продолжаться в течение нескольких секунд. Это явление хорошо проявляется при закреплении молекул в разных органических и неорганических средах, или же при фиксации молекул на поверхности адсорбентов, и особенно при низких температурах.

Из наличия фосфоресценции следует, что в молекулах красителей и ароматических соединений имеется, наряду с возбужденным состоянием (с обычно короткой длительностью 10^{-8} — 10^{-9} сек.), промежуточное длительное метастабильное состояние (лежащее ниже возбужденного уровня), в которое молекула может переходить из возбужденного состояния ⁴⁸.

Теренин предложил и обосновал точку зрения ⁴⁹ на метастабильное электронное состояние как триплетное — бирадикальное (бивалентное) состояние с двумя неспаренными электронами, отличающимися от синглетного возбужденного и основного, в котором все электроны спарены.

В настоящее время считается общепризнанной существенная роль триплетного состояния молекул в протекании многих фотохимических реакций и, в частности, процессах фотоокисления и фотовосстановления, но до сих пор триплетное состояние не принимается во внимание при рассмотрении термических реакций, хотя при низкой температуре это состояние становится возможным. Освещение импульсной вспышкой высокой интенсивности ряда веществ способствует переходу их в триплетное состояние.

Так, в спектрах растворов ароматических соединений, освобожденных от кислорода, наблюдается уменьшение синглетного состояния и появляются новые полосы поглощения. Они исчезают примерно в течение 10^{-2} — 10^{-5} сек после прекращения облучения, и поглощение синглетного состояния достигает своей первоначальной величины ⁵⁰. Новые полосы поглощения относят к молекулам, находящимся в триплетном состоянии, переход в которое осуществляется под действием импульсного освещения; причем вероятность перехода не зависит от природы растворителя и его вязкости.

На рис. 4 даны спектры поглощения антрацена до и после вспышки импульсных ламп. В табл. 2 приведены частоты триплетных спектров ряда органических соединений.

Тушение молекул, находящихся в триплетном состоянии, не происходит точно по закону первого порядка, что указывает на наличие тушения при столкновении двух молекул в этом состоянии ^{50, 51}. Механизм тушения — безызлучательный переход молекулы из триплетного состояния на верхние колебательные уровни основного синглетного состояния. Этот переход не зависит в некоторых пределах от концентрации вещества (для антрацена в пределах от $2 \cdot 10^{-6}$ до 10^{-3} моль/л), но уменьшается с увеличением вязкости растворителя. Опытные данные указывают на то, что вероятность перехода в триплетное состояние может быть в 10^4 раз больше вероятности перехода из триплетного в основное синглетное состояние. Это положение пока не имеет теоретического объяснения.

В присутствии кислорода или окиси азота молекулы антрацена в триплетном состоянии тушатся значительно сильнее. Исследовалось также влияние парамагнитных ионов на триплетные молекулы нафталина в этиленгликоле⁵¹. Сильно тушат ионы Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} и Mn^{+2} . Не тушат заметно диамагнитные ионы Zn^{+2} , Ca^{+2} , а также и парамагнитные ионы Ce^{3+} , Nd^{+3} и Gd^{+3} ⁵¹.

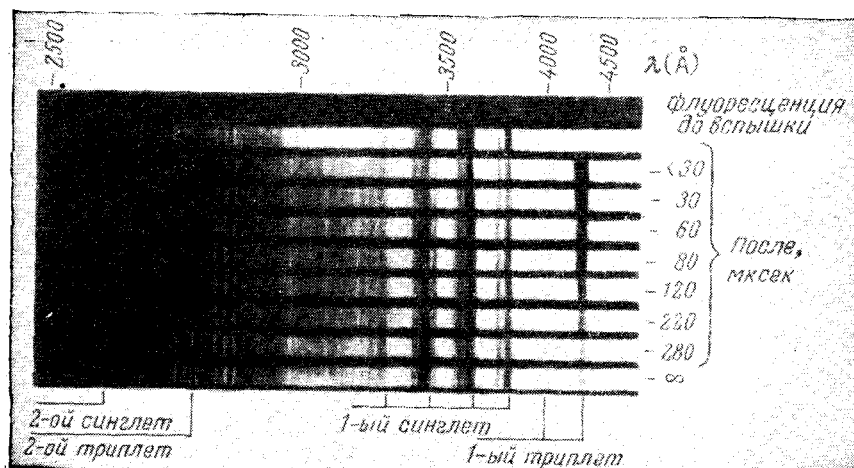


Рис. 4. Серии спектров поглощения триплетного состояния антрацена в гексане

При помощи импульсной техники⁵² триплетное бирадикальное состояние было обнаружено также в парах ароматических соединений. Установлено, что вероятность перехода из возбужденного синглетного состояния в триплетное, в широких пределах не зависит от давления инертного газа, мало отличается для различных агрегатных состояний и имеет для ароматических соединений величину порядка 10^{-6} — 10^{-9} сек⁻¹. Вероятность перехода из триплетного состояния в основное синглетное также мало зависит от давления инертного газа, но сильно зависит от агрегатного состояния. В парообразном состоянии эта вероятность порядка 10^{-4} — 10^{-5} сек⁻¹, в то время как для большинства ароматических молекул в твердой среде она имеет значения от 10^3 до 10^{-1} сек⁻¹.

Однако во время импульсного освещения паров таких ароматических веществ, как толуола, этилбензола, хлористого бензола, бензиламина, бензилового спирта и т. д. образуются одинаковые электронные спектры поглощения, которые относят к свободному радикалу бензила⁵³. Свободные радикалы бензила, а также радикалы, полученные из других соединений, имеют время существования меньше, чем 10^{-4} сек, что указывает на высокую эффективность рекомбинации.

Образование этих радикалов обусловливается слабой связью в боковой цепи и довольно хорошей устойчивостью радикалов. В дальнейшем эти радикалы, а также другие, были получены для замороженных растворов при непрерывном освещении с малой интенсивностью света, причем их время существования достигало многих часов⁵⁴.

Аналогичным спектральным путем были обнаружены переходы в триплетное состояние и образование радикалов в растворах альбумина, овальбумина, аминокислот и фенола⁵⁵⁻⁵⁷, родопсина⁵⁸, а также хининов (бензохинона, ацетофенона, производных антрахинона), акридина и других соединений⁵⁹⁻⁶².

ТАБЛИЦА 2

Максимумы полос триглет-триплетного поглощения

Наименование соединения	В гексане, см ⁻¹ λ_0	В парафиновом масле, см ⁻¹ λ_0	В парах (газ CO ₂)	
			температура, °C	см ⁻¹ λ_0
Нафталин	24 210 25 640 27 210	(1) 24 100 25 550 26 880 (2) 38 500	50	25 180 26 550 27 930 29 340 30 900
α -метил-нафталин	23 700 25 130	23 700 25 060 26 320	40	24 720 26 410
Антрацен	23 790 25 130	(1) 21 370 (2) 23 580 24 940 (3) 35 700	120	24 810 26 230
Фенантрен	(1) 19 230 19 670 (2) 20 790 22 060 23 500	—	200	21 880 23 250 24 590
Нафталин	от 20 400 до 25 000	(1) 21 000 (2) 21 740 23 320 25 000 (3) 31 900 (4) 35 030	160	23 630 24 930
1,2-бензантрацен	20 620 22 200 23 260	(1) 18 520 (2) 20 620 21 690 23 010 24 100 (3) 31 750	200	Широкая полоса от 21 740 с максимумом у 22 120
Пирен	24 330 25 840 27 100	(1) 19 250 20 700 (2) 24 040 25 220 26 910 (3) 27 780	100	25 350
Флуорен	Широкая полоса от 25 000 до 29 400	—	95	20 410 широкая полоса от 26 300 до 31 250 с максимумом у 28 360 и 30 230
Трифенилен	(1) 23 360 24 750 (2) 28 900	—	200	24 390

Для растворов производных антрахинона и акридина было установлено, что они обладают избирательным кратковременным выцветанием в главной полосе поглощения под действием импульсного освещения⁶⁰. Причем, кратковременным и обратимым обесцвечиванием обладают те соединения, которые показывают замедленную флуоресценцию в адсорбированном состоянии, указывающую на наличие близко расположенного триплетного уровня. Кроме того, эти соединения обладают сенсibiliзирующим действием фотоокисления органических веществ⁶⁰.

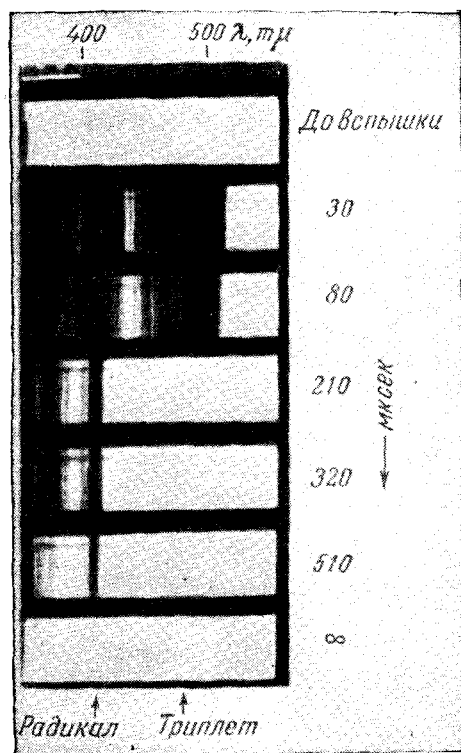


Рис. 5. Спектры поглощения триплетного состояния и радикала duroхинона

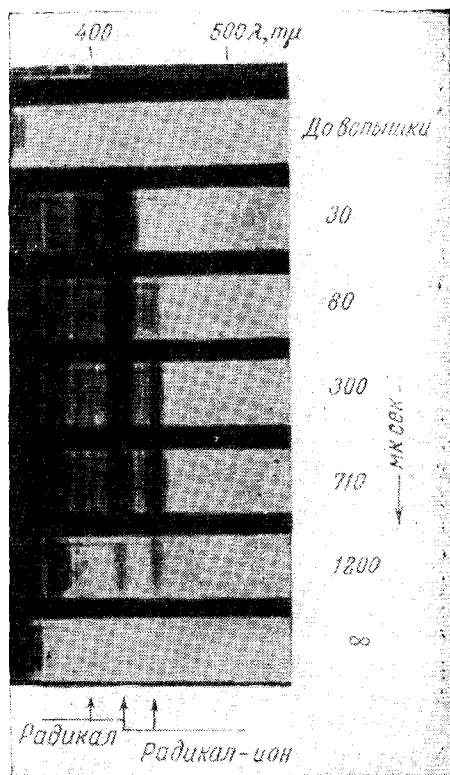


Рис. 6. Спектры поглощения радикала и радикал-иона duroсемихинона (в этиловом спирте)

Кратковременное обратимое обесцвечивание ряда производных антрахинона и акридина под действием мощного импульсного освещения объясняется накоплением возбужденных молекул в триплетном бирадикальном состоянии.

Это положение нашло свое подтверждение для сенсibilizаторов производных антрахинонов, duroхинона и бензофенона, которые обнаруживают сильное поглощение промежуточных форм (триплетного состояния и ионов радикалов)^{61, 63, 64}. Так, например, для duroхинона, наряду с триплетной формой, был обнаружен радикал семихинон и в особых условиях радикал-ион семихинона⁶¹ (см. рис. 5 и 6). Более того, импульсной спектроскопией было установлено, что в реакциях сенсibilизации фотохимически активным является $n \rightarrow \pi^*$ переход, а не $\pi \rightarrow \pi^*$ переход⁶².

При облучении импульсным источником растворов метиленового голубого или тионина в серной кислоте также наблюдается кратковременное и обратимое обесцвечивание главной полосы поглощения и

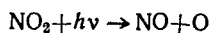
появление сильного поглощения в области 360—440 $m\mu$, которое исчезает за время, меньшее чем 30 $\mu\text{сек}$. Это поглощение приписывают триплетному состоянию красителя. При других условиях освещения (более короткие ультрафиолетовые лучи) образуется другой промежуточный продукт — радикал семихинона красителя⁶⁵. Для растворов эозина также обнаружено появление двух полос поглощения после импульсной вспышки, имеющих различное время существования, которые также относят к красителю в триплетном состоянии и радикалу семихинона красителя⁶⁶. В растворах флуоресцеина после вспышки импульсной лампы наблюдается появление триплетной формы красителя и по мере ее распада появляются радикалы (положительного и отрицательного зарядов)⁶⁷. Для твердых тонких слоев органических красителей, как например, кристаллического фиолетового, эозина, родамина В, метиленового голубого, эритрозина обнаружено кратковременное их обесцвечивание под действием мощных вспышек импульсных ламп в условиях вакуума как при $+20^\circ$, так и при охлаждении жидким воздухом^{60, 68}. Для тонких слоев кристаллического фиолетового, триафлавина и родамина В определена длительность существования обесцвеченной формы красителя, равной $(0,8-1,0) \cdot 10^{-3}$ сек, а для метиленового голубого и эозина $(1-1,5) \cdot 10^{-3}$ сек (при -180°).

4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗРЫВНЫХ РЕАКЦИЙ

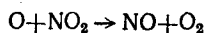
Импульсная методика была удачно применена для исследования взрывных окислительных реакций водорода и ряда углеводородов с кислородом. При этом представилось возможным не только получать спектры поглощения промежуточных продуктов реакций (свободных радикалов и атомов), но и измерить их относительную концентрацию в процессе всей реакции. Был обнаружен по спектрам поглощения ряд сложных радикалов, не испускающих света и, следовательно, не обнаруживаемых при помощи эмиссионных спектров пламен. Кроме того, по спектрам испускания радикалов и атомов трудно проследить за быстрыми изменениями их концентраций и, следовательно, проанализировать весь ход процесса горения. При помощи импульсной техники можно достаточно точно установить механизм горения.

Однако для изучения процесса горения импульсной техникой необходимо одновременное начало реакции (зажигания) во всем объеме реакционного сосуда. Это положение достигается при введении фотосенсибилизатора, который под действием мощной вспышки импульсной лампы распадается на свободные радикалы и атомы, дающие начало цепной реакции. Если же компонента взрывной реакции образует свободные радикалы и атомы при поглощении света импульсной лампы, то необходимость в сенсибилизаторе отпадает. В качестве сенсибилизатора при окислительных взрывных реакциях водорода и углеводородов с кислородом использовалась двуокись азота (при давлении — 0,75 mm), которая при вспышке импульсной лампы разлагается наполовину, а спустя $0,8 \cdot 10^{-3}$ сек почти целиком.

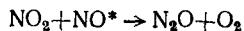
Установлено, что фотолиз двуокиси азота происходит по следующему механизму:



Возможна также побочная реакция

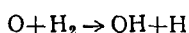


Предполагается, что поскольку количества образующихся H_2O и O_2 эквивалентны, идет также реакция «горячих» NO^* молекул с исходным NO_2 :



В кислородно-водородной реакции, сенсibilизированной двуокисью азота, наблюдаются спектры поглощения радикалов: OH и NO ⁶⁹. Наиболее интересным является радикал OH , интенсивность спектра которого, большая сразу же после вспышки, затем быстро падает. Было найдено, что относительная концентрация радикалов OH уменьшается при увеличении давления водорода. В присутствии азота в качестве инертного газа концентрация увеличивается незначительно, но сильно возрастает время существования радикалов OH . Аналогично азоту действует избыток кислорода.

Образование радикалов OH в этой реакции происходит сразу же после фотохимического распада двуокиси азота:



В присутствии избытка водорода идет быстрое уменьшение количества радикалов OH : $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$, а в отсутствие водорода $\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ или $\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$.

Образование в этих опытах радикала HO_2 спектрально не было обнаружено, вероятно, потому, что радикал HO_2 не может долго существовать в присутствии водорода, с которым он реагирует по схеме $\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$ и, кроме того, радикал, возможно, не имеет характерного спектра в изучаемой области.

При окислительных взрывных реакциях ацетилена⁷⁰, этилена^{71, 72}, этана и метана⁷¹ с кислородом, сенсibilизированных двуокисью азота, были получены для всех углеводородов спектры поглощения ряда радикалов: OH , CH , C_2 , C_3 , CN и NH . Количественные спектральные результаты по поглощению этих радикалов достигались только в различных стехиометрических смесях, что вполне понятно.

На основе исследований изменений относительных концентраций различных радикалов, т. е. их возникновения

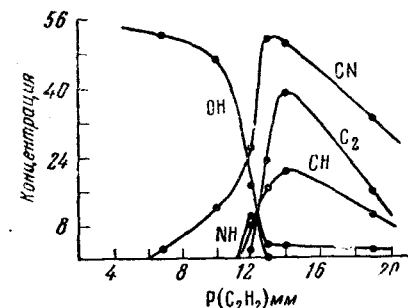


Рис. 8. Максимальные концентрации радикалов в зависимости от давления ацетилена. Давление кислорода 10 мм NO_2 — 1,5 мм

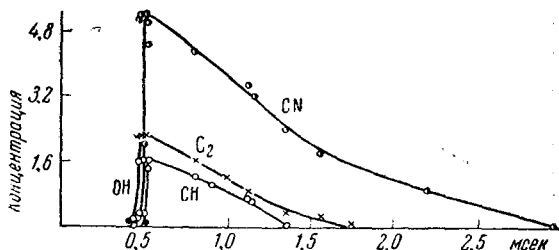


Рис. 7. Оптимальная концентрация различных радикалов в зависимости от времени при давлениях: 10 мм O_2 , 13 мм C_2H_2 и 1,5 мм NO_2

и исчезновения в течение всей реакции в зависимости от давления компонентов реакции и времени, представилось возможным точно установить кинетику взрывных реакций окисления. В качестве примера можно привести кинетику взрывной фотохимической реакции ацетилена с кислородом (см. рис. 7 и 8), которая протекает по следующим стадиям: 1) индукционный период длительностью от 0 до $3 \cdot 10^{-3}$ сек., в конце которого начинают появляться радикалы OH ; 2) период образования двухатомных радикалов — OH , CH и C_2 (в присутствии двуокиси азота дополнительно возникают радикалы CN и NH), длительность периода $\sim 10^{-4}$ сек.; 3) период реакции между водородом и кислородом с образованием радикала OH и исчезновения всех остальных промежуточных радикалов, длительность периода $\sim 10^{-4}$ сек.; 4) период медленной реакции атомов и радикалов, оставшихся от 2 и 3 периодов, с образованием конечных продуктов реакции. Наиболее важными реакциями являются взаимодействия радикала OH с водородом и окисью углерода.

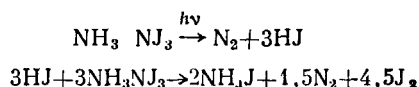
Все окислительные углеводородные взрывные реакции в основном гомогенны благодаря одновременному началу реакции (зажиганию) во всем объеме, которое производится радикалами фотосенсибилизатора. Однако образование большого количества двухатомных радикалов во время реакции сопровождается сильной световой эмиссией длительностью в несколько микросекунд, что приводит к возникновению детонационных волн, проходящих через реакционные газы и приводящих к ударам в сосуде. Было показано, что прибавление тетраэтилсвинца к реакционной смеси удлиняет индукционный период и почти полностью уничтожает сильную эмиссию. Тетраэтилсвинец способствует гомогенности взрывных реакций окисления в газовой среде^{73, 74} в результате взаимодействия с окисленными промежуточными продуктами с образованием окиси свинца. Тем самым уменьшается источник самовозгорания, приводящий к удару во втором периоде. Кроме того, окись свинца обрывает ценные реакции, приводящие к взрыву.

В дальнейшем была изучена взрывная реакция горения сероводорода, которая осуществляется уже без сенсибилизатора. В начальной стадии реакции получены спектры поглощения радикалов SH и OH, образующие в дальнейшем конечные продукты реакции: H₂O и SO₂. В этой реакции отмечена сильная эмиссия с длиной волны $\lambda > 2000 \text{ \AA}$, которую относят к испусканию возбужденной молекулы сернистого газа⁷⁵.

Аналогичные опыты с применением очень коротких мощных световых импульсов (15 мксек и менее⁴²), были проведены при изучении реакции горения бензола, пропана и ацетальдегида.

Кроме того, исследовались окислительные реакции фосфина и иодистого метила с кислородом^{76, 77}, а также аммиака, водорода, хлористого водорода, метана и воды с озоном⁷⁸.

Ранее указывалось, что импульсное освещение эндотермических реакционных систем (H₂+O₂ и т. п.) вызывает взрывы. Это оказалось справедливым и для многих других эндотермических веществ⁷⁹ как, например, иодистого азота, который претерпевает разложение под действием светового импульса по следующей реакции:



Подобным образом под действием световых импульсов, разлагаются со взрывом некоторые нитриды, карбиды, азиды, перхлораты и другие соединения. В случае очень тонких слоев нитрида серебра удается получать только отпечатки, так как фотохимическое действие света эффективно только в зоне его падения и не может быть распространено на другие зоны слоя.

5. ГЕТЕРОГЕННОЕ ИМПУЛЬСНОЕ ИНИЦИИРОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Известно, что при исследовании термических реакций часто требуется значительное увеличение температуры системы за короткое время. Однако добиться этого довольно трудно. Было установлено⁸⁰, что при действии интенсивного импульса света на прозрачный для света проводник тепла в газообразном, жидком или твердом состоянии, в котором распределены мелкодисперсные не прозрачные для света твердые частички (углерод, металлы) происходит резкое повышение температуры системы. Например, после вспышки в течение нескольких миллисекунд наблюдалось взрывное испарение в вакууме мелкодисперсного порошка вольфрама. Это указывает, что температура в облучаемой системе была порядка нескольких тысяч градусов. Подобным образом

возможно инициирование процессов образования углерода, взрыва, испарения, плавления, пиролиза и других термических реакций в системах. При помощи импульсного инициирования тепловых реакций получены весьма интересные результаты. Так, например, газообразный метан с вольфрамом (25 мм проволоки диаметром 7,5 μ) подвергается действию вспышки лампы с энергией 25 дж. Наблюдалось осаждение угля, а также образование H_2 , C_2H_6 , C_2H_4 и C_2H_2 . Контрольный образец (без проволоки) не претерпевал изменений. Расчет количества образовавшегося водорода показал, что на единицу объема проволоки разлагается 400 объемов метана. Так как метан не поглощает в близкой ультрафиолетовой и видимой области, исследованная реакция — типичный пример гетерогенной сенсibilизации. Аналогичны опыты с неабсорбирующими системами (CH_4-O_2 ; H_2-O_2), облучение в которых приводило к взрывам. При инициировании пиролиза минерального масла с добавкой молибдена (диаметр частиц $<74 \mu$)

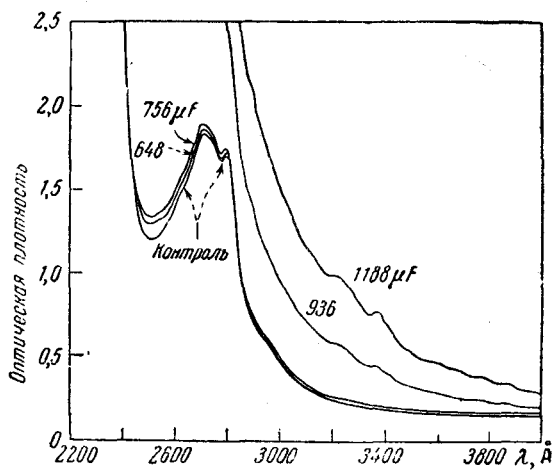


Рис. 9. Влияние энергии вспышки на пиролиз минерального масла. Спектры поглощения образцов масел после облучения различными энергиями вспышки (648, 756, 936 и 1188 μF при 4 кВ)

или углерода (диаметр частиц $<36 \mu$, 0,03% по весу) вспышкой, в 7500 дж, масло после вспышки приобретает чернильно-черный цвет (образование угля с диаметром частиц $\sim 100 \text{ \AA}$) и после облучения ртутной лампой (3661 \AA) дает голубую флуоресценцию. Исследование зависимости пиролиза масел от энергии вспышки показало наличие пороговой энергии (см. рис. 9).

Гетерогенное импульсное инициирование реакции было применено также с целью уменьшения времени экспозиции при изучении световой деструкции полимеров⁸⁰. При облучении пленки полиэтилена, в которой была введена вольфрамовая проволока (130 μ) наблюдался пиролиз полимера, причем число молекул газа, выделившегося на 1 г полимера, пропорционально корню квадратному из числа импульсов. Интересно отметить, что пиролиз не происходит вблизи случайно присутствовавших в полимере флуоресцирующих примесей.

При гетерогенном фотолизе энергия всего спектра лампы может использоваться для возбуждения. Это позволяет инициировать трудно или вообще не абсорбирующие системы и тем самым изучать промежуточные соединения, не встречающиеся в фотохимических реакциях. Недостатком метода является образование очень реакционноспособной поверхности, что усложняет трактовку результатов и сопоставление с процессами гомогенной сенсibilизации.

6. ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОРЕАКЦИЙ ХЛОРОФИЛЛА

Применение импульсной техники с регистрацией спектров фотографическими и спектрофотометрическими методами к изучению первичных фотореакций хлорофилла позволило вскрыть детали механизма этих реакций. Спектральные измерения проводились в близкой ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Было обнаружено, что основ-

ные полосы поглощения (660—645 $m\mu$ и 460—470 $m\mu$) хлорофилла кратковременно и обратимо обесцвечиваются в освобожденных от кислорода растворах (этиловый спирт, метиловый спирт, ацетон, бензол, пиридин и другие растворители) под действием мощных световых импульсов^{60, 68, 81-88}. Обесцвеченная форма имеет период существования для хлорофилла a — $1,5 \cdot 10^{-4}$ сек, для хлорофилла b — $1,3 \cdot 10^{-3}$ сек⁸¹ — $1 \cdot 10^{-3}$ сек⁸⁵ и для хлорофилла $a+b$ $1 \cdot 10^{-3}$ сек^{60, 68}.

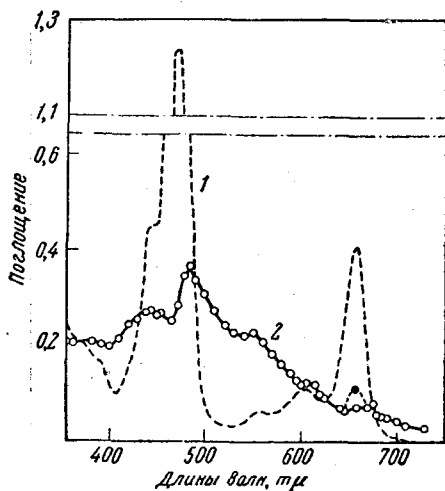


Рис. 10. Спектр поглощения хлорофилла b : 1 — до вспышки импульсной лампы; 2 — после вспышки импульсной лампы

Обратимое выцветание было обнаружено также в замороженных растворах (-190°) хлорофилла при постоянном освещении⁸³. Причем, наряду с уменьшением поглощения, в вышеуказанных областях спектра отмечалось увеличение поглощения в области 740—700 и 500—480 $m\mu$.

Аналогично во время импульсного освещения наблюдается появление новых полос поглощения в спектре растворов обесцвеченного хлорофилла (см. рис. 10). В исследованиях, в которых применялись импульсные лампы с длительностью $1 \cdot 10^{-3}$ сек отмечается довольно сильное поглощение у 525 $m\mu$ ^{81, 82, 85, 86}. При использовании же импульсных ламп с меньшей длительностью вспышки отмечается появление новых полос поглощения, из которых наиболее сильной является

для хлорофилла a — $460 \pm 5 m\mu$, для хлорофилла b $480 \pm m\mu$ ^{84, 87, 88} и для феофетина b — 460 $m\mu$ ⁸⁷. Обратимое кратковременное обесцвечивание было найдено также для обеих полос поглощения (665—680 и 345—360 $m\mu$), для аналогов хлорофилла фталоцианинов магния и цинка и фталоцианина без металла^{60, 68} и определен период существования этой формы (см. рис. 11) — $0,8 \cdot 10^{-3}$ — $1,0 \cdot 10^{-3}$ сек. Для фталоцианина магния обнаружены новые полосы поглощения с максимумом 410 и 400 $m\mu$ ⁸⁷, а также появление полосы поглощения у 560 $m\mu$, которую приписывают фотовосстановительной форме пигмента в отсутствие посторонних восстановителей⁸⁹. Фталоцианины, содержащие атомы меди, железа и кобальта, а также феофитинаты железа и меди, под действием световых импульсов не обнаруживали обратимого выцветания.

При исследовании растворов пигментов было установлено, что растворы хлорофилла и фталоцианинов магния и цинка в этиловом спирте и ацетоне в присутствии воды значительно слабее обратимо выцветают по сравнению с выцветанием в сухих растворителях. Кроме того, оказалось, что длинноволновые полосы поглощения пигментов во влажных растворителях значительно интенсивнее, чем в сухих растворителях, что согласуется с литературными данными о действии следов воды на спектр пигментов^{83, 90}. Обратная закономерность наблюдается для пиридиновых, эфирных, толуоловых^{60, 68} и бензольных растворов⁸⁷.

Обратимое кратковременное обесцвечивание наблюдается для пигментов, находящихся в других агрегатных состояниях (замороженные растворы при -180° , твердые тонкие слои и адсорбция на силикагеле^{60, 68}).

Обратимое ослабление красной полосы поглощения хлорофилла наблюдается также в гомогенизированных растворах хлоропластов,

листьях и водорослях, где была обнаружена промежуточная форма с максимумом поглощения у $525\text{ м}\mu$ ⁹¹⁻⁹³.

Во всех работах высказано предположение, что кратковременное обратимое обесцвечивание под действием мощной световой вспышки молекул хлорофилла, его производных и аналогов вызвано накоплением возбужденных молекул на триплетном метастабильном уровне. На это указывает также тот факт, что кислород препятствует обесцвечиванию, так как последний сильно дезактивирует метастабильное триплетное состояние. На наличие у вышеуказанных пигментов близко расположенного метастабильного триплетного уровня указывает найден-

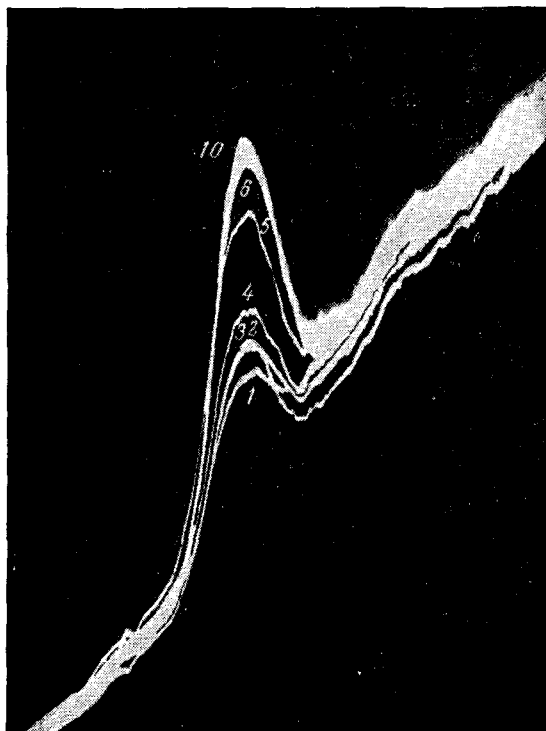


Рис. 11. Микрофотограммы спектра поглощения раствора фталоцианина магния в пиридине. 1 — спектр от импульсной лампы через 20 мксек после освещения лампой № 1; 2 — то же через 50 мксек; 3 — то же через 200 мксек; 4 — то же через 300 мксек; 5 — то же через 800 мксек; 6 — то же через 2500 мксек; 7 — то же через 4000 мксек; 8 — то же через 0,01 сек; 9 — то же через 0,1 сек; 10 — то же через 1 сек.

ная фосфоресценция замороженных растворов хлорофилла *a* и *b*⁹⁴⁻⁹⁸, а также наличие сильного тушения флуоресценции пигментов кислородом^{60, 98}.

Однако, наряду с переходом молекул пигмента в метастабильное триплетное состояние, образуются их фотопродукты, в зависимости от условий эксперимента имеющие характерные полосы поглощения: $470\text{ м}\mu$ для первичной фотовосстановительной формы пигмента — радикал-ион семихинона⁹⁹ и $525\text{ м}\mu$ для вторично восстановленной, гидрированной формы (семихинон) пигмента^{100, 101}.

Импульсная спектроскопия пигментов позволила установить первичный фотохимический акт фотосинтеза, осуществляемый в растениях.

Поглотив квант красного света, хлорофилл вначале переходит из возбужденного состояния в метастабильное — триплетное состояние, обладающее большей реакционной способностью и длительностью существования, что и определяет его химические свойства в дальнейших реакциях фотосинтеза.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Карякин, Усп. физ. наук, **53**, 413 (1954).
2. А. Н. Теренин, А. В. Карякин, Е. Б. Любомудров, О. Д. Дмитриевский, П. Э. Сушинский, Оптика и спектроскоп., **1**, 456 (1956).
3. L. S. Nelson, D. A. Ramsay, J. Chem. Phys., **25**, 372 (1956).
4. H. Schüller, E. Krimmel, Naturforsch., **12a**, 528 (1957).
5. S. Brody, E. Rabinowich, Science, **125**, 555 (1957).
6. Э. С. Маршак, Приборы и техника эксперимента, **1957**, № 5, 3.
7. H. Rüppel, H. T. Witt, Ztschr. phys. Chem., **15**, 321 (1958).
8. H. Rüppel, U. Krog, H. T. Witt, Ztschr. Elektrochem., **64**, 63 (1960).
9. E. B. Kistiakowsky, P. H. Kydd, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4825 (1957).
10. G. Porter, Trans. Faraday Soc., **9**, 60 (1950); Proc. Roy. Soc. (A), **200**, 284 (1950).
11. G. Porter, F. J. Wright, Ztschr. Electrochem., **56**, 782 (1952); Disc. Faraday Soc., **1953**, № 14, 23.
12. A. B. Callear, R. G. W. Norrish, Nature, **188**, 53 (1960).
13. N. Davidson, K. Marshall, A. Larsh, T. Carrington, J. Chem. Phys., **19**, 1311 (1951); J. Am. Chem. Soc., **82**, 4770 (1960).
14. M. I. Christie, R. G. W. Norrish, G. Porter, Proc. Roy. Soc. (A), **216**, 152 (1953).
15. D. Britton, N. Davidson, W. Gehman, G. Schott, J. Chem. Phys., **25**, 804 (1956).
16. R. L. Strong, J. C. W. Chien, P. E. Graf, J. E. Willard, J. Chem. Phys., **28**, 1287 (1957); J. Am. Chem. Soc., **82**, 5 (1960).
17. D. Britton, N. Davidson, J. Chem. Phys., **25**, 810 (1956).
18. F. I. Lipscomb, R. G. W. Norrish, G. Porter, Nature, **174**, 785 (1954).
19. G. Herzberg, D. A. Ramsay, J. Chem. Phys., **20**, 347 (1952); Disc. Faraday Soc., **1953**, № 14, 11.
20. D. A. Ramsay, J. Chem. Phys., **20**, 1920 (1952).
21. D. A. Ramsay, Там же, **25**, 188 (1956).
22. D. A. Ramsay, Ann. N. Y. Acad. Sci., **67**, 485 (1957).
23. D. A. Ramsay, J. Phys. Chem., **57**, 415 (1953).
24. B. A. Trush, Proc. Roy. Soc. (A), **235**, 143 (1956).
25. R. G. W. Norrish, G. A. Oldershaw, Proc. Roy. Soc. (A), **262**, 1 (1961).
26. N. Basco, R. G. W. Norrish, Nature, **189**, 455 (1961).
27. W. D. McGrath, J. Chem. Phys., **33**, 297 (1960).
28. D. A. Ramsay, J. Phys. Chem., **21**, 960 (1953).
29. G. Herzberg, D. A. Ramsay, Proc. Roy. Soc. (A), **223**, 34 (1955).
30. G. Porter, F. J. Wright, Trans. Faraday Soc., **51**, 1469 (1955).
31. D. A. Ramsay, J. Chem. Phys., **21**, 165 (1953).
32. W. D. McGrath, R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc. (A), **242**, 265 (1957); **254**, 317 (1960).
33. K. Knox, R. G. W. Norrish, G. Porter, J. Chem. Soc. (L), **1952**, 1477.
34. M. A. Knak, R. G. W. Norrish, G. Porter, Proc. Roy. Soc. (A), **219**, 312 (1953); Nature, **171**, 513 (1953).
35. G. J. Mains, J. L. Roebber, G. K. Rollefson, J. Phys. Chem., **59**, 733 (1955); Canad. J. Chem., **36**, 102 (1958).
36. J. L. Roebber, G. K. Rollefson, G. C. Pimentel, J. Am. Chem. Soc., **80**, 255 (1958).
37. N. Slagg, R. A. Marcus, J. Chem. Phys., **34**, 1013 (1961).
38. N. Y. Farrier, Carnegie Techn., **24**, 39 (1960).
39. N. Davidson, T. Carrington, J. Am. Chem. Soc., **74**, 6277 (1952).
40. W. C. Sleppy, I. G. Calvert, Там же, **81**, 769 (1959).
41. I. G. Clouston, C. L. Cook, Trans. Faraday Soc., **54**, 1001 (1958).
42. C. E. Campbell, I. Johnson, J. Chem. Phys., **27**, 316 (1957).
43. L. I. Grossweiner, M. S. Matheson, J. Chem. Phys., **23**, 2443 (1955); J. Phys. Chem., **61**, 1089 (1957).
44. N. K. Bridge, J. Chem. Phys., **32**, 945 (1960).
45. N. K. Bridge, M. S. Matheson, J. Phys. Chem., **64**, 1280 (1960).
46. C. A. Parker, C. G. Hatchard, Там же, **63**, 22 (1959).
47. K. Breitschwerdt, A. Weller, Ztsch. Phys. Chem. (BRD), **20**, 353 (1959); Ztschr. Elektrochem., **64**, 395 (1960).
48. A. Jablonsky, Nature, **131**, 839 (1939); Ztschr. phys., **94**, 33 (1935); Acta phys. polon., **5**, 271 (1936).

49. А. Н. Теренин, *Acta Phys. chim. URSS*, **18**, 210 (1943); *ЖФХ*, **18**, 1 (1944); *Фотохимия красителей и родственных органических соединений*, Изд. АН СССР, 1947.
50. G. Porter, M. W. Windsor, *J. Chem. Phys.*, **21**, 2088 (1953); *Disc. Faraday Soc.*, **1954**, № 17, 178. *Proc. Roy. Soc. (A)*, **245**, 238 (1958).
51. G. Porter, F. J. Wright, *J. Chim. phys. et phys.-chim. biol.*, **55**, 705 (1958); *Disc. Faraday Soc.*, **1959**, № 27, 18.
52. G. Porter, F. J. Wright, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1205 (1955).
53. G. Porter, F. J. Wright, Там же, **51**, 1469 (1955).
54. I. Norman, G. Porter, *Nature*, **174**, 508 (1954); *Proc. Roy. Soc.*, **A230**, 399 (1955).
55. L. I. Grossweiner, *J. Chem. Phys.*, **24**, 1255 (1956).
56. L. I. Grossweiner, W. A. Mulac, *Rad. Res.*, **10**, 515 (1959).
57. L. I. Grossweiner, E. F. Zwickler, *J. Chem. Phys.*, **32**, 305 (1960).
58. T. I. Wulff, R. G. Adams, H. Linschitz, E. W. Abrahamson, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **74**, 281 (1958).
59. D. S. McClure, P. L. Haust, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1772 (1955).
60. А. В. Карякин, Докторская диссертация, МГУ, 1958; *ЖФХ*, **34**, 144 (1960).
61. N. K. Bridge, G. Porter, *Proc. Roy. Soc.*, **A244**, 259, 276 (1958); *Angew. Chem.*, **73**, 39 (1961).
62. N. K. Bridge, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 1001 (1960).
63. G. Porter, F. Wilkinson, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1686 (1961).
64. H. Berg, H. Schweiss, *Nature*, **191**, 1270 (1961).
65. C. A. Parker, *Nature*, **182**, № 4629, 130 (1958); *J. Phys. Chem.*, **63**, 26 (1959).
66. S. Kato, M. Koizumi, *Nature*, **184**, № 4699, 1620 (1959).
67. L. Lindqvist, *Arkiv Kemi*, **16**, 79 (1960).
68. А. В. Карякин, А. Н. Теренин, *Проблемы фотосинтеза*, Изд. АН СССР, 1959, стр. 22.
69. R. G. W. Norrish, G. Porter, *Proc. Roy. Soc.*, **A210**, 439 (1952).
70. R. G. W. Norrish, G. Porter, B. A. Thrush, *Nature*, **169**, 582 (1952); *Proc. Roy. Soc.*, **A216**, 165 (1953); *Nature*, **172**, 71 (1953).
71. R. G. W. Norrish, G. Porter, B. A. Thrush, *Proc. Roy. Soc.*, **A227**, 423 (1955).
72. R. M. Ykeda, *J. Chem. Phys.*, **33**, 311 (1960).
73. B. A. Thrush, *Proc. Roy. Soc.*, **A233**, 147 (1955).
74. K. H. I. Erhard, R. G. W. Norrish, *Proc. Roy. Soc.*, **A234**, 178 (1956).
75. R. G. Norrish, *Proc. Roy. Soc.*, **A240**, 293 (1957).
76. R. G. Norrish, G. A. Oldershaw, *Proc. Roy. Soc. (A)*, **262**, 10 (1961).
77. I. F. McKellar, R. G. W. Norrish, Там же, (A) **263**, 51 (1961).
78. N. Basco, R. G. W. Norrish, Там же, (A) **260**, 293 (1961).
79. J. Eggert, *Phys. Bl.*, **10**, 549 (1954); *Proc. Roy. Soc.*, **A246**, 240 (1958); *J. Phys. Chem.*, **63**, 11 (1959).
80. L. S. Nelson, S. L. Lundberg, *Nature*, **179**, 367 (1957); *J. Phys. Chem.*, **63**, 433 (1959).
81. R. Livingston, V. A. Ryan, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2176 (1953).
82. R. Livingston, G. Porter, M. Windsor, *Nature*, **173**, 485 (1954).
83. H. Linschitz, I. Renner, *Nature*, **169**, 193 (1952).
84. R. Livingston, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2179 (1955).
85. S. Claesson, L. Linquist, *Ark. kemi*, **11**, 535 (1957).
86. E. W. Abrahamson, H. Linschitz, *J. Chem. Phys.*, **23**, 2198 (1955).
87. R. Livingston, E. Fujimory, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5610 (1958).
88. H. Linschitz, K. Sarkanen, Там же, **80**, 4826 (1958).
89. А. Н. Теренин, Е. Б. Любомудров, А. В. Шаблия, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1961**, 1206.
90. Е. Рабинович, *Фотосинтез*, ИЛ, 1953.
91. H. T. Witt, *Naturwiss.*, **42**, 72 (1955); *Ztschr. Elektrochem.*, **59**, 981 (1955).
92. H. T. Witt, R. Moraw, *Ztschr. Phys. Chem. (BRD)*, **13**, 119 (1957).
93. H. T. Witt, R. Moraw, A. Müller, Там же, **14**, 127 (1958).
94. R. S. Becker, M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3669 (1955).
95. О. Д. Дмитриевский, В. Л. Ермолаев, А. Н. Теренин, *ДАН*, **114**, 731 (1957).
96. I. Ferlander, R. S. Becker, *J. Chem. Phys.*, **31**, 467 (1959).
97. R. S. Becker, I. S. Singh, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2083 (1960).
98. А. В. Карякин, А. В. Шаблия, *Оптика и спектроск.*, **5**, 665 (1957).
99. В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, *ДАН*, **95**, 841 (1959); **96**, 1201 (1954); **98**, 1017 (1956); **100**, 13 (1955); **103**, 97 (1955); **108**, 507 (1956); **114**, 1066 (1957); **116**, 530 (1957).
100. А. А. Красновский, Г. П. Брин, *ДАН*, **67**, 325 (1949).
101. А. А. Красновский, Г. П. Брин, К. К. Войковская, *ДАН*, **69**, 393 (1949).