

УДК 535.37 : 541.143

ПРИМЕНЕНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ФОТОВОЗБУЖДЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТРИПЛЕТНЫХ СОСТОЯНИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

А. К. Чибисов

Метод импульсного фотолиза — один из релаксационных методов исследования механизма быстротекущих фотохимических реакций. Рассмотрены принципиальные схемы и конструктивные особенности спектральной аппаратуры с импульсным фотовозбуждением. Значительное внимание уделено описанию источников импульсного возбуждения. В работе рассматривается применение импульсного фотовозбуждения к исследованию триплетных состояний органических веществ в растворах. Приведены результаты по квантовым выходам и спектрам триплет-триплетного поглощения ароматических углеводородов, карбофильных соединений, красителей и пигментов. Рассмотрены механизмы и кинетика дезактивации триплетных состояний, механизмы тушения и роль триплетного состояния в фотохимических реакциях.

Библиография — 197 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1886
2. Метод импульсного фотолиза	1887
3. Квантовый выход триплетного состояния	1891
4. Триплет-триплетное поглощение	1893
5. Кинетика дезактивации триплетных состояний	1899
6. Механизмы тушения триплетных состояний	1902
7. Свойства триплетных состояний и их роль в фотохимических реакциях	1906

1. Введение

Исследование электронно-возбужденных состояний в химических и биологических процессах представляется весьма актуальным. Известно, что первичные фотохимические реакции протекают с участием как синглетно-возбужденных, так и триплетных состояний. Работами Теренина¹ и Льюиса с сотр.²⁻⁴ было выдвинуто и экспериментально обосновано положение, согласно которому переход из синглетно-возбужденного состояния в триплетное обусловлен конверсией спина оптически возбужденного электрона. Бóльшее время жизни триплетных молекул (10^{-3} — 10^{-4} сек.) по сравнению с синглетно-возбужденными (10^{-8} — 10^{-9} сек.) в растворах обуславливает доминирующую роль триплетных состояний в большинстве фотохимических реакций.

До сравнительно недавнего времени единственным источником прямой информации о триплетных состояниях многоатомных молекул были данные по спектрам и длительности фосфоресценции⁵. Вследствие отсутствия фосфоресценции у большинства веществ в жидком растворе, т. е. в условиях существования диффузионных процессов, сведений о триплетных состояниях веществ в растворе не было. С появлением импульсных методов возбуждения и в частности метода импульсного фотолиза* по-

* В отечественной литературе этот метод называется также «флэш-фотолиз (flash-photolysis)», импульсное фотовозбуждение, импульсная спектроскопия.

явилась возможность прямого наблюдения за процессами заселения и дезактивации триплетных состояний веществ в конденсированной и газовой фазах.

За последнее время было опубликовано много работ по триплетным состояниям органических веществ в растворах, изученных в условиях мощного импульсного фотовозбуждения. В связи с этим возникла необходимость в систематизации сведений по свойствам триплетных состояний и их роли в первичных фотохимических процессах. Имеющиеся обзоры ⁶⁻⁸ далеко не полностью отражают сведения о физико-химических свойствах триплетных состояний органических веществ. В настоящем обзоре рассматриваются результаты исследования триплетных состояний органических веществ, полученные исключительно методом импульсного фотолиза. Написание настоящего обзора по триплетным состояниям преследовало также своей целью проиллюстрировать возможности метода импульсного фотолиза для исследования промежуточных короткоживущих продуктов быстропротекающих реакций.

2. Метод импульсного фотолиза

Метод импульсного фотолиза является одним из релаксационных методов, использующих воздействие мощных кратковременных световых импульсов на вещество для создания значительной неравновесной концентрации метастабильных состояний. Релаксация системы в исходное или новое равновесное состояние «прослеживается» по спектрам поглощения или каким-либо другим характеристикам, регистрируемым во времени после импульсного инициирования.

Импульсное освещение реализуется в результате импульсного разряда в атмосфере преимущественно инертного газа (Xe, Ar, Kr) ⁹. Источником электрической энергии вспышки $E = \frac{CU^2}{2}$ является батарея высоко-

вольтных конденсаторов C (мкф), заряжаемая до потенциала U (кв). Источником импульсного фотовозбуждения (источник накачки) служат одна или несколько газоразрядных импульсных ламп, соединенных последовательно или параллельно. Источник накачки, соединенный токоведущими проводами с батареей конденсаторов, образует электрический контур.

При создании аппаратуры импульсного фотолиза существенное внимание уделяют электрическому контуру и, в первую очередь, источнику накачки. Требования, предъявляемые к источнику, сводятся к минимальной длительности и селективности излучения, а также к максимальной светоотдаче. Электрический разряд в контуре носит колебательный или затухающий характер в зависимости от соотношения между сопротивлением R , индуктивностью L и емкостью C элементов контура. При выполнении соотношения $R = 2\sqrt{L/C}$ реализуется наиболее выгодный для фотовозбуждения режим критического затухания, при котором длительность излучения τ минимальна. Уменьшение τ достигается снижением L и C ($\tau \sim \sqrt{LC}$). Следует, однако, иметь в виду, что компенсирование электрической энергии вспышки при снижении C за счет увеличения U ограничивается фактором нагрузки ($F \sim CU^4$), определяющим долговечность службы импульсных ламп. Для электрического контура с небольшой (несколько микрофард) величиной C длительность τ определяется преимущественно величиной собственной индуктивности импульсных ламп. Индуктивность контура L , состоящего из двух последовательно соединенных трубчатых импульсных ламп (междуэлектродное расстояние

20 см, 250 нгн), соединенных с конденсатором (5 мкф, 6 нгн) токоведущими шинами типа «сэндвич» (длина 100 см, 8 нгн), составляет 264 нгн.¹⁰ Длительность вспышки в этом варианте $\tau = 2\pi\sqrt{LC}$ (по току) составляет 7,2 мксек. при $E = 1000$ дж. Сокращения τ до 1,8 мксек. достигают использованием коаксиальной конструкции импульсной лампы, имеющей $L = 6$ нгн.¹¹

Сверхкороткие (10^{-7} — 10^{-12} сек.) световые импульсы получают использованием самостягивающегося (Z — пинч эффект) импульсного разряда ($\tau = 2 \cdot 10^{-7}$ сек., $E = 4850$ дж)¹², а также применением лазеров, работающих в режиме гигантских импульсов^{13–15}.

При определении временного разрешения спектрофотометрической установки с импульсным фотовозбуждением необходимо учитывать длительность $\tau_{\text{по свету}}$ в отличие от $\tau_{\text{по току}}$. Вследствие рекомбинационного процесса послесвечения $\tau_{\text{по свету}} \geq \tau_{\text{по току}}$. При $\tau_{\text{по току}} = 5$ мксек длительность рекомбинационного послесвечения $\tau_{\text{по свету}}$ может доходить до 150 мксек (на уровне 0,1 от амплитуды света) в зависимости от вида рабочего газа, давления и спектральной области излучения. Уменьшение длительности послесвечения достигают увеличением внутренней поверхности лампы¹⁶, уменьшением длины свободного пробега возбужденных молекул¹⁷, введением тушащих газов (N_2 , O_2)^{18, 19}.

В практике импульсного фотовозбуждения наибольшее распространение получили трубчатые импульсные лампы, наполняемые как инертными, так и молекулярными газами (O_2 , N_2 , H_2) и их смесями^{13–20}. В зависимости от вида (типа) газа и его давления (5 мм — 10 атм*) значительно изменяется спектральное распределение импульсного излучения^{21–23}. Смещение максимума излучения в УФ область спектра происходит при увеличении энергии вспышки за счет повышения U ²⁴. Применение импульсных ламп с различным наполнением в сочетании с узкополосными светофильтрами, помещаемыми между источником излучения и исследуемым объектом, обеспечивает селективность возбуждения.

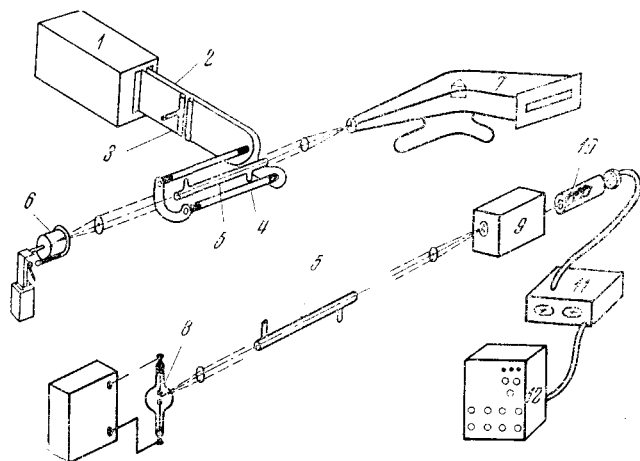
Число квантов n , испускаемых импульсной лампой за время вспышки, зависит от E , типа газа и спектральной области излучения. По данным актинометрических измерений $n = 1 \cdot 10^{20}$ квантов на вспышку в области 220—440 нм при $E = 3000$ дж ($\tau_{0,1} = 9,5$ мксек; наполнение O_2 , 20 мм)¹⁹. При такой высокой интенсивности света молекулы поглощающего свет вещества (10^{-5} — 10^{-6} г-моль/л) претерпевают многократное (10^2 — 10^3) возбуждение за время одного светового импульса. Этим достигается высокая концентрация промежуточных, например триплетных, продуктов фотовозбуждения. Так, 100%-ное заселение триплетного уровня флуоресцеина ($5 \cdot 10^{-7}$ г-моль/л) реализуется при облучении водного раствора (0,01 N NaOH) красителя вспышкой с $E = 6000$ дж²⁵ (вероятность интерконверсии в триплет составляет $\sim 0,05$ ²⁶). Высокая концентрация промежуточных продуктов, генерированных фотовозбуждением, позволяет использовать спектроскопические методы для их регистрации и идентификации.

Для полуколичественных измерений промежуточных продуктов реакции, инициируемой фстоимпульсом, применяют спектрографический метод регистрации, описанный в первом варианте установки импульсного фотоллиза²⁷. На рис. 1 схематически приведено расположение основных конструктивных элементов установки импульсного фотоллиза со спектрографической регистрацией¹⁰. Иницирующий фотохимическую реакцию импульс реализуется при разряде высоковольтного конденсатора (1) че-

* Для шаровых импульсных ламп.

рез две последовательно соединенные трубчатые импульсные лампы (4). Лампы соединены с конденсатором малоиндуктивными шинами типа «сэндвич» (2). Инициирование вспышки осуществляется запускающим схему электрическим импульсом, приложенным к управляемому разряднику (3) (тиратрон, игнитрон и т. п.). Объект исследования, помещенный в кювету (5), первоначально возбуждается светом фотолизирующих импульсных ламп (4). Спектр поглощения промежуточных продуктов «мгновенно» ($\sim 10^{-6}$ сек.) регистрируют с помощью малоомощной зондирующей импульсной лампы (6) и спектрографа (7). Фотографирование

Рис. 1. Принципиальная схема установки импульсного фотолиза¹⁰ (объяснение в тексте)



спектра поглощения промежуточных продуктов производят через произвольное фиксированное время задержки Δt после инициирования возбуждения. Серию спектров поглощения промежуточных продуктов получают при повторных измерениях с переменной задержкой Δt . Изменение почернения фотографической пластинки, являющейся приемником радиации зондирующей лампы, пропорционально изменению оптической плотности раствора исследуемого вещества при условии линейности между почернением и экспозицией. Применение спектрографического метода регистрации промежуточных продуктов оправдывается для веществ, имеющих тонкую (например, колебательно-вращательную) структуру в спектре поглощения. Применение в этом случае фотоэлектрической регистрации требует многократного повторного облучения вещества световыми импульсами, часто приводящими к его распаду. В этом отношении спектрографический метод регистрации удобен для исследования механизма необратимых фотохимических процессов.

Для прецизионных измерений концентраций, коэффициентов экстинкции промежуточных продуктов и кинетики их превращения используют более чувствительный метод фотоэлектрической регистрации. Фотоэлектрические приемники излучения охватывают значительно более широкий спектральный интервал по сравнению с фотографической пластинкой, что, в свою очередь, позволяет получать большую информацию о короткоживущих продуктах фотохимических реакций. На рис. 1 схематически приведено расположение основных конструктивных элементов установки импульсного фотолиза с фотоэлектрической регистрацией. В этом варианте зондирующая импульсная лампа (6) заменяется на источник непрерывного излучения (8) (лампа накаливания или дуговая лампа сверхвысокого давления с Хе или Hg наполнением). Спектрограф (7) заменя-

ется на монохроматор (9) с фотоэлектронным умножителем (10), источником питания (11) и осциллографом (12). Регистрацию спектральных изменений под импульсом фотолизирующих ламп производят «по точкам», устанавливая монохроматор перед каждой вспышкой на фиксированную длину волны в интересующем экспериментатора спектральном интервале.

Дифференциальная разрешающая способность (по изменению оптической плотности ΔD) установки импульсного фотолиза с фотоэлектрической регистрацией определяется уровнем флуктуационных помех (шумов) приемника регистрации. Увеличение отношения полезного сигнала к шуму (с/ш) достигают применением максимально возможной засветки фотокатода электронного умножителя (ФЭУ) зондирующим источником непрерывного излучения, использованием низкого напряжения питания ФЭУ, а также применением электрических фильтров (RC), ограничивающих высокие частоты пропускания сигнала²⁸⁻³⁰. В последнее время для увеличения отношения с/ш используют анализаторы-накопители в сочетании с источником импульсного фотовозбуждения, работающим в стробоскопическом режиме^{29, 31}. Многократное повторное освещение реакционной системы приводит к возрастанию с/ш в \sqrt{n} раз, где n — число световых импульсов возбуждения.

Наряду с вышеуказанными двумя методами регистрации спектров поглощения промежуточных продуктов, применяют метод скоростной спектроскопии³²⁻³⁵. В этом методе осуществляется высокоскоростное сканирование спектра поглощения промежуточных продуктов с одновременной осциллографической записью спектра. В однолучевом скоростном спектрометре с вращающейся системой из трех зеркал (оптический ускоритель) интервал 400—1100 нм сканируется за $4 \cdot 10^{-5}$ сек.³⁴

Большинство измерений спектров поглощения промежуточных продуктов проведено с использованием энергий вспышки 100—1000 дж. Приближенные расчеты показывают, что энергии 1000 дж достаточно для большинства фотохимических исследований³⁶. Как упоминалось, время разрешения установки импульсного фотолиза определяется длительностью излучения импульсного источника накачки. Предельные значения констант скоростей быстропротекающих реакций могут быть оценены из данных по времени разрешения установки и ее чувствительности. Для реакции 1-го порядка максимальное значение константы скорости k_1 оценивается как $k_1 \simeq 10^5$ сек.⁻¹ при условии, что длительность вспышки $\tau_{0,5}$ составляет несколько микросекунд. Для реакции 2-го порядка, например для реакции радикалов значение $k_2 = \epsilon \tau_{0,5}^{-1} \Delta D^{-1}$ находят из соотношений $k_2 = \tau_{0,5}^{-1} C^{-1}$ и $\Delta D = \epsilon Cl$, где ϵ — коэффициент экстинкции промежуточного продукта (радикала), C — его концентрация и l — толщина поглощающего слоя (в направлении зондирующего луча). Для $l = 10$ см, $\Delta D = 0,1$ и $\tau_{0,5} = 10^{-5}$ сек. $k_2 = 10^7$ л. Следовательно, максимальное значение $k_2 = 10^{11}$ сек.⁻¹ г-моль⁻¹л, если $\epsilon = 10^4$ г-моль⁻¹л. см⁻¹³⁶.

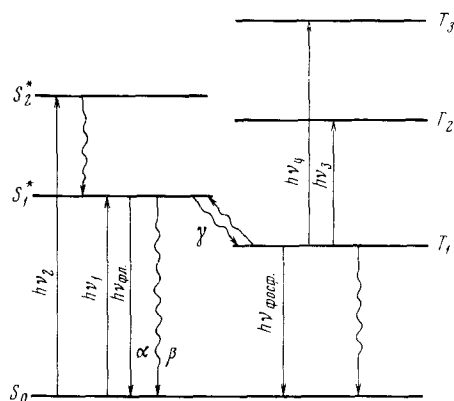
Регистрация промежуточных продуктов реакции может быть осуществлена не только по спектрам поглощения. Образующиеся под фотоимпульсом заряженные частицы (ионы) регистрируют по изменению электропроводности³⁷; свободные радикалы регистрируют по спектру ЭПР³⁸.

Однако в практике импульсного фотолиза наибольшее распространение получил спектральный метод регистрации промежуточных продуктов и, в частности, триплетных состояний. Этим методом принципиально могут быть решены две исследовательские задачи: изучение строения промежуточных продуктов по спектрам поглощения и изучение механизма и кинетики превращения промежуточных продуктов быстропротекающих реакций.

3. Квантовый выход триплетного состояния

Большое число молекул ароматических углеводородов, карбонильных соединений, красителей и пигментов эффективно переходят в триплетное состояние в жидком и твердом растворах под действием импульсного фотовозбуждения. Возможность прямого наблюдения за процессами заселения и дезактивации триплетных состояний обусловлена, с одной стороны, относительно большим временем жизни триплетных молекул и, с другой

Рис. 2. Схема расположения энергетических уровней молекулы (S_1^* , S_2^* — синглетно-возбужденные; T_1 , T_2 , T_3 — триплетно-возбужденные уровни; объяснение в тексте)



стороны, в частности, способностью триплетных молекул поглощать с триплетного уровня (спектр триплет-триплетного поглощения). Последнее обстоятельство является следствием разрешенности переходов между состояниями одной мультиплетности и лежит в основе спектральной регистрации триплетных молекул с использованием импульсного освещения.

Известно, что энергия низшего синглетно-возбужденного состояния деградирует в результате совокупности процессов флуоресценции, безызлучательной деградации и интерконверсии в триплетное состояние³⁹⁻⁴². На рис. 2 приведена схема расположения энергетических уровней молекулы, где α , β и γ — обозначения вероятностей переходов в виде флуоресценции (α), безызлучательной деградации (β) и интерконверсии в триплетное состояние (γ). Между вероятностью перехода γ , квантовым выходом Φ_T образования триплетного состояния и временем жизни τ молекулы в S_1^* состоянии существуют простые соотношения $\Phi_T = \frac{\gamma}{\alpha + \beta + \gamma}$ и

$\Phi_T = \gamma \cdot \tau$. Используя импульсное фотовозбуждение, можно найти значение Φ_T следующими двумя приемами. Первый — прямой метод опреде-

ления $\Phi_T = \frac{C_\gamma}{C_a} = \frac{\Delta D}{(\epsilon_T - \epsilon_S) \theta C_0 l}$ основан на непосредственном нахождении концентраций триплетных молекул C_γ и молекул C_a , возбужденных световым импульсом^{26, 43-45}. ΔD — изменение оптической плотности при образовании триплетного состояния; $(\epsilon_T - \epsilon_S)$ — разность коэффициентов экстинкции молекул в триплетном и синглетном состояниях соответственно; θ — доля квантов света, поглощенных молекулами вещества исходной концентрации C_0 ; l — толщина поглощающего слоя. Выраже-

ние для θ имеет вид $\theta = \frac{\int I_\Phi(v) R(v) [1 - I_m(v)] dv}{\int I_\Phi(v) R(v) dv}$, где T_Φ и T_m —

доля импульсного света, пропущенного светофильтром и веществом со-

ответственно; R — относительный световой выход импульсного источника возбуждения²⁶. Точность такого определения Φ_T может быть доведена до 20—30%⁴⁶.

Второй метод определения Φ_T ^{47, 48} основан на возмущении тяжелыми атомами спин-орбитального взаимодействия в молекулах⁴⁹. Влияние тяжелых или парамагнитных атомов одной молекулы приводит к увеличению вероятности интерконверсии в триплет другой⁵⁰ и тушению флуоресценции⁵¹. Таким образом, в присутствии тяжелых атомов происходит падение относительного выхода (F/F^0) флуоресценции с симбатным увеличением выхода (D_T/D_T^0) триплетных молекул вещества. Количественная связь между обеими процессами выражается соотношением⁴⁷: $F^0/F = (D_T F^0/D_T^0 F - 1) \cdot (1 + k_1/k_2) \cdot \Phi_T + 1$, где k_1 и k_2 — константы скоростей тушения:



В качестве тушителей Q — тяжелых атомов применяют бромбензол⁴⁷, чистый и бромистый калий и натрий, *p*-иодфенол, бромциклогексан, *p*-дибромбензол⁵², а также газобразный ксенон⁴⁸ и др. В табл. 1 приведен ряд значений Φ_T , определенных одним из двух указанных методов. Из табл. 1 видно, что значения Φ_T для ксантеновых красителей (флуоресцин, эозин, эритрозин) резко увеличиваются при введении тяжелого атома — брома и иода в молекулу флуоресцеина. Последнее является следствием влияния тяжелых атомов, химически связанных со скелетом молекулы, на вероятность процесса интерконверсии в триплет⁵⁵.

Знание значений Φ_T и квантового выхода флуоресценции Φ_F позволяет определить $\Phi_{б.д.}$ безызлучательной деградации для многих из приведенных в табл. 1 соединений. Так, для пирена⁴⁸, а также антрацена и его производных^{47, 52} $\Phi_T + \Phi_{фл} = 1$, что указывает на отсутствие процесса безызлучательной деградации. Близкое к нулевому значению $\Phi_{б.д.}$ об-

ТАБЛИЦА 1

Значения квантовых выходов Φ_T интерконверсии в триплет, определенные методом импульсного фотолиза

Объект	Растворитель ($\pm 20^\circ$)	Φ_T	Ссылки на литературу
Антрацен	Жидкий парафин	$0,58 \pm 0,10$	23
		0,75	47
9-Метилантрацен	Жидкий парафин	0,44	47
9-Фенилантрацен	Этанол	$0,51 \pm 0,02$	52
1, 2, 5, 6-Дибензантрацен	3-Метилпентан	$1,03 \pm 0,16$	26
Пирен	Этанол (95%)	$0,38 \pm 0,02$	48
Фенантрен	3-Метилпентан	$0,70 \pm 0,12$	26
Флуоресцин	Вода, pH 9	$0,05 \pm 0,02$	26
	Вода, pH 12	0,08	53
6-Гидрокси-9-фенил-флуоресцин	Вода, pH 12	0,02	53
Дибромфлуоресцин	Вода, pH 9	$0,49 \pm 0,07$	26
Эозин	Вода, pH 9	$0,71 \pm 0,10$	26
Эритрозин	Вода, pH 9	$1,07 \pm 0,13$	26
Хлорофилл «а»	Эфир	0,64	41
Хлорофилл «б»	Эфир	0,88	44
Феофитин «а»	—	$0,3 \pm 0,1$	45
Мезопорфирин	—	$0,3 \pm 0,1$	45
Zn-Мезопорфирин	—	$0,28 \pm 0,1$	45
Al-Этиопорфирин	Иодистый этил (77°K)	0,8	54

наружено также для ксантеновых красителей⁴⁴, хлорофиллов^{44, 45} и этиопорфиринов⁵⁷. Заметный вклад ($\geq 50\%$) безызлучательной деградации в процесс дезактивации синглетно-возбужденного состояния наблюдали для мезопорфиринов⁴⁵ и 6-гидрокси-9-фенилфлуоресцеина³. В последнем случае $\Phi_{б.д.} = 0,8$, тогда как для флуоресцеина $\Phi_{б.д.} \simeq 0,1$ ⁵³. Различие в значениях $\Phi_{б.д.}$ для двух указанных соединений, отличающихся наличием заряда на карбоксильной группе (в щелочном растворе), обусловлено структурирующим действием молекул воды (среда), снижающим вероятность деформации скелета молекулы и безызлучательной деградации^{41, 53}.

Значения Φ_T , приведенные в табл. 1 и определенные косвенным путем, например, по сенсibilизации *цис-транс*-изомерии⁵⁶, находятся между собой в хорошем согласии.

4. Триплет-триплетное поглощение

В 1953 г. Портер и Виндзор⁵⁸ обнаружили появление в спектре антрацена в гексане под действием импульсного освещения кратковременного триплетного поглощения при 398 и 420 нм. В дальнейшем этими же авторами⁵⁹ были зарегистрированы спектры поглощения триплетных молекул 32 веществ, включающих ароматические углеводороды, кетоны и другие соединения. Спектр триплет-триплетного поглощения возникает в результате поглощения квантов света триплетными молекулами ($T_1 \xrightarrow{h\nu_s} T_2$;

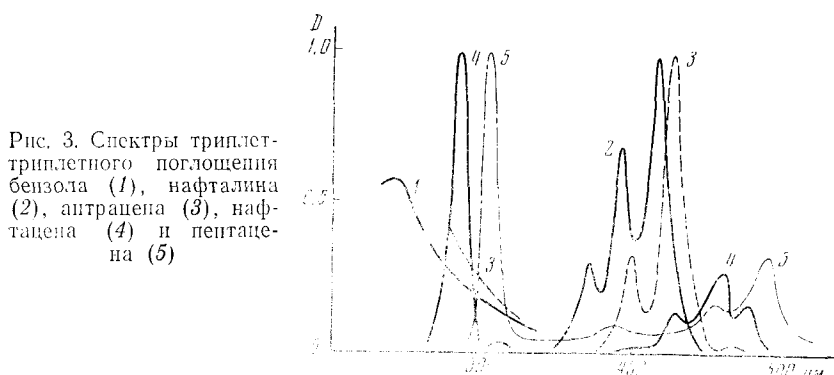


Рис. 3. Спектры триплет-триплетного поглощения бензола (1), нафталина (2), антрацена (3), нафтацена (4) и пентацена (5)

$T_1 \xrightarrow{h\nu_s} T_3$ и т. п., рис. 2). На рис. 3 приведены спектры триплетного поглощения полиядерных ароматических углеводородов от бензола до пентацена. Триплет-триплетное поглощение бензола наблюдали только в твердой матрице при 77°K⁶⁰, в то время как спектры триплетного поглощения нафталина, антрацена, нафтацена и пентацена были измерены при комнатной температуре в жидком растворе⁵⁹. Значения длин волн максимумов триплетного поглощения некоторых ароматических углеводородов (антрацен и его производные, нафталин и его производные, нафтацен, пентацен, фенантрен, хризен, пирен, рубрен и др.) приведены в ряде работ^{59, 61-65}.

Важной характеристикой спектра поглощения является сила осциллятора f ⁶⁶, связанная с экспериментально определяемым коэффициентом экстинкции ε соотношением $f = 4,32 \cdot 10^{-9} \int \varepsilon(\nu) d\nu$. Определение ε_T триплет-триплетного поглощения производят несколькими способами. Один из них основан на том, что переход молекул в триплетное состояние сопровождается обеднением синглетного S_0 -уровня. Этот способ определения ε_T удобен для тех веществ, спектры синглет-синглетного и триплет-трип-

ТАБЛИЦА 2

Значения коэффициентов экстинкции ϵ_T триплет-триплетного поглощения и сил осцилляторов f ароматических углеводородов

Объект	Растворитель (+20°)	ϵ_T , $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$	f	λ , нм	Ссылки на литературу
Бензол	65% изопентана + 35% 3-метилпентана*	≥ 1600	—	≈ 240	0
Нафталин	Жидкий парафин	10 000	0,06	415	59
	Циклогексан	22 600	—	412	9
	Этанол + метанол (3:1)**	45 000	—	413	70
Антрацен	Жидкий парафин	71 500	0,4	424	59
	Гексан	46 000	—	420	63
	Циклогексан	57 200	—	420	9
	Этанол + метанол (3:1)**	90 000	—	425	70
Нафтацен	Жидкий парафин	52 600	0,4	460	59
	Жидкий парафин	8000	0,05	312	59
	Жидкий парафин	195 000	0,9	285,5	59
Пентацен	Гексан	205 000	2,4	490	59
	Гексан	630 000	2,0	305	59

* Измерения проводили при 77°K

** Измерения проводили при 113°K

летного поглощения которых не перекрываются. Степень ослабления (выцветания) синглетной полосы поглощения под действием импульсно-го освещения является мерой концентрации триплетных молекул. В этом случае $\epsilon_T^{\lambda_2} = \epsilon_S^{\lambda_1} \frac{\Delta D^{\lambda_2}}{\Delta D^{\lambda_1}}$, где λ_1 и λ_2 соответствуют максимумам синглет-

ного и триплетного поглощения. В случае перекрывающихся спектров синглет-синглетного и триплет-триплетного поглощения значение ϵ_T находят из зависимости ΔD от энергии E накачки. Предельное значение ΔD^0 , не зависящее от E , соответствует 100% конверсии в триплет^{25,67}. Значение ϵ_T можно также оценить по данным кинетики дезактивации триплетных молекул. В этом случае экспериментально находят относительную константу триплет-триплетной аннигиляции $\varphi = k/\epsilon_T$ ³⁴. Значение k ⁶⁸ обычно близко к значению диффузионной константы $k_d = \frac{8RT}{3000\eta}$, где

η — вязкость среды. Следовательно $\epsilon_T = \frac{8RT}{3000\eta\varphi}$. Значения ϵ_T для некото-

рых ароматических углеводородов, найденные одним из указанных способов, а также значения f вычисленных сил осцилляторов, приведены в табл. 2. Высокие значения ϵ_T триплет-триплетного поглощения ароматических углеводородов свидетельствуют о большой вероятности переходов $T_1 \rightarrow T_2$; $T_1 \rightarrow T_3$ и т. д. По данным работ^{59,71} T_1 , T_2 , T_3 , T_4 и T_5 отождествляют с состояниями соответственно ${}^3B_{+2u}$, ${}^3A_{-1g}$ (нижнее) ${}^3B_{-1g}$ (нижнее), ${}^3B_{-1g}$ (верхнее) и ${}^3A_{-1g}$ (верхнее). По положению нижних триплетных уровней T_1 полиаценов^{2,50,72} и данным триплет-триплетного поглощения определяют положение возбужденных триплетных уровней T_2 , T_3 и т. д.⁵⁹ Найденные экспериментально значения T_2 , T_3 , T_4 и T_5 оказались в хорошем согласии с расчетными данными⁷¹.

Измерение спектров триплет-триплетного поглощения ароматических соединений, содержащих гетероатомы, например, кетонов, а также кра-

сителей и пигментов, представляет в ряде случаев более сложную задачу по сравнению с измерением триплетных спектров ароматических углеводородов. В отличие от ароматических углеводородов импульсное фотовозбуждение многих гетеросоединений приводит к образованию как триплетного, так и промежуточных продуктов радикалов, ионов, изомеров и т. п.) в результате реакций фотовозбужденных молекул. В ряде случаев спектры поглощения промежуточных продуктов весьма близки к спектрам триплетного поглощения; кроме того, образование радикалов может происходить в результате реакции триплетных молекул с молекулами среды, что приводит к значительному сокращению времени жизни триплетного состояния. В связи с этим для идентификации спектров триплетного поглощения применяют некоторые вспомогательные приемы (триплет-триплетный перенос, метод изоляции матрицей, фосфоресценция и др.).

Спектр поглощения промежуточного продукта импульсного фотовозбуждения бензофенона в жидком парафине, идентифицированный как триплетный, впервые сообщен в работе Портера и Виндзора⁵⁹. Однако позже на основании данных по триплет-триплетному переносу энергии в системе бензофенон — нафталин было показано⁷³, что спектр промежуточного продукта бензофенона относится к кетильному радикалу, а не к триплету. По-видимому, наиболее достоверные результаты по обнаружению триплетного состояния бензофенона приведены в работах^{74, 75}. Используя источник накачки с длительностью несколько микросекунд, наблюдали появление кратковременного (10^{-5} сек.) поглощения при фотовозбуждении бензофенона в бензоле⁷⁴. Сравнительные данные по спектрам триплетного состояния бензофенона и его кетильного радикала получены с использованием матрицы из полиметилметакрилата⁷⁵. Трудность регистрации спектра триплетного поглощения бензофенона обусловлена, с одной стороны, малым временем жизни триплетного состояния (10^{-5} — 10^{-7} сек.)⁷⁶⁻⁷⁹ и, с другой, — сходством спектров триплетного поглощения бензофенона и кетильного радикала. Малое время жизни триплетного состояния бензофенона обусловлено, с одной стороны, его высокой реакционной способностью к переносу атома водорода от молекул среды⁷⁴ и, с другой стороны, тушением триплетного состояния бензофенона продуктами фотовосстановления⁸⁰. Качественно аналогичные результаты получены на бензальдегиде и ацетофеноне⁸¹. Триплетные состояния карбонилсодержащих производных нафталина (нафталальдегид, ацетонафтон, нафтилфенилкетон) менее реакционноспособны в растворах в отношении фотовосстановления. Об этом косвенно свидетельствует низкий квантовый выход реакции пинаколизации, протекающей под действием освещения в изопропанол⁸². Например, 2-ацетонафтон не фотовосстанавливается в среде вторичных спиртов⁸³. Это позволило зарегистрировать спектр триплетного поглощения 2-ацетонафтона в бензоле с максимумом при 430 нм⁸⁴. Измерены также спектры триплетного поглощения некоторых ароматических спиртов. Максимум триплетного поглощения 1-нафтола в бензоле обнаружен при 390 нм⁸⁴; для 2-нафтола в воде — при 432 нм⁸⁵, в желатиновой пленке — при 443 нм⁸⁶.

Для ароматических гетеросоединений низшим триплетным уровнем может быть n, π^* , π, π^* или СПЗ (состояние переноса заряда) в зависимости от природы заместителей в ароматическом кольце (амино-, гидрокс-, метоксигруппы и др.) и среды (углеводороды или растворители, склонные к образованию водородных связей). Для *p*-аминобензофенона низший триплетный уровень в изопропанол — СПЗ (T_1) и в циклогексане — n, π^* ⁸⁷ (см. § 7 настоящей работы).

Спектры триплетного поглощения красителей изучены менее подробно по сравнению с ароматическими углеводородами и кислородсодержащи-

ми соединениями. Как и в случае ароматических кетонов, триплетные молекулы красителей способны к реакциям обратимого переноса электрона в отсутствие посторонних доноров или акцепторов электрона²⁵. Это приводит в ряде случаев к маскированию спектров триплетного поглощения красителей спектрами радикалов. Кроме того, ввиду склонности молекул красителей к образованию димеров и более высоких ассоциатов измерения триплетного поглощения необходимо проводить на разбавленных растворах красителей (10^{-6} — 10^{-7} г-моль/л). Для регистрации трип-

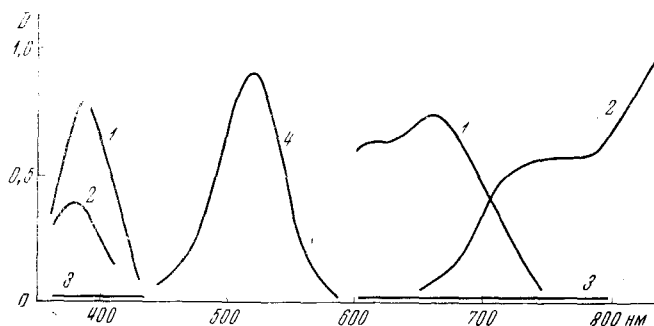


Рис. 4. Спектры триплет-триплетного поглощения феносафранина в водном растворе: pH 3—5 (1), pH 5—7 (2), pH 12 (3); спектр синглет-синглетного поглощения феносафранина при pH 7 (4)⁹⁴

летных молекул в малых концентрациях требуется высокочувствительная аппаратура импульсного фотолиза.

Исследование триплетных состояний красителей по их спектрам поглощения является важной задачей в частности в связи с выяснением механизма сенсibilизирующего действия красителей. Были измерены спектры триплетного поглощения отдельных представителей ксантеновых^{25, 88—91}, акридиновых⁹², феназиновых^{93, 94}, тиазиновых^{95—99} и полиметиновых¹⁰⁰ классов*. На рис. 4 приведены спектры триплетного поглощения феносафранина в водном растворе при различных значениях pH; в табл. 3 приведены значения длин волны $\lambda_{\text{макс}}$ максимального триплет-триплетного поглощения и коэффициентов экстинкции ϵ_T для некоторых красителей. Красители, приведенные в табл. 3, характеризуются интенсивной полосой поглощения $S_0 \rightarrow S_1^*$ в видимой области спектра. Переход в триплетное состояние сопровождается ослаблением полосы $S_0 \rightarrow S_1^*$. Исключение составляет акридиновый оранжевый в растворе триэтиламина⁹². В триплетном состоянии наблюдают ряд переходов $T_1 \rightarrow T_2$, $T_1 \rightarrow T_3$ и т. д., что экспериментально проявляется в виде нескольких полос триплетного поглощения, обычно расположенных с коротковолновой и длинноволновой границ синглетного поглощения. Изменение значений pH среды приводит к смещению полос триплетного поглощения в результате сдвига кислотно-основного равновесия триплетных молекул.

Спектры триплетного поглощения пигментов типа хлорофилла, а также порфиринов и фталоцианинов исследованы более подробно по сравнению с красителями. Это обстоятельство обусловлено важной ролью хлорофилла как сенсibilизатора в первичном процессе фотосинтеза. Спектры триплетного поглощения хлорофиллов «а» и «б» измерены в ряде работ^{67, 101—110}, выполненных с растворами пигмента в различных растворителях (бензол, толуол, пиридин, эфир и др.), при различных

* Фталоцианиновые красители будут рассмотрены ниже совместно с пигментами.

ТАБЛИЦА 3

Значения $\lambda_{\text{макс.}}$ и ϵ_T триплет-триплетного поглощения красителей

Краситель	Среда	$\lambda_{\text{макс.}}, \text{ нм}$	$\epsilon_T, \text{ г-моль}^{-1} \text{ л/см}^{-1}$	Ссылки на литературу
Флуоресцеин	H ₂ O, pH 12	520; >950	$8 \cdot 10^3$ (520 нм)	25
	H ₂ SO ₄ , 0,1 M	470	$9 \cdot 10^3$ (470 нм)	88
	H ₂ SO ₄ , 9 M	650	$7 \cdot 10^3$ (650 нм)	88
Эозин	H ₂ O, pH 7,2	410	—	91
	H ₂ O, pH 5,4	459; 540	$4,4 \cdot 10^4$ (459 нм)	89
Эритрозин	H ₂ O, pH 9	—	$(2,6 \pm 0,7) 10^4$ (526 нм)	26
Акридиновый оранжевый	Уксусная кислота	≈ 650	—	92
Сафранин Т	H ₂ O, pH 9	380; 750; >850	—	93
	H ₂ O, pH 5	390; 650; 720	—	93
Тионин	H ₂ O, pH 8	690; 760	$9 \cdot 10^3$ (760 нм)	96
	H ₂ O, pH 1	375; 655	$1,510^4$ (655 нм)	96
Метиленовый голубой	H ₂ O, pH 7	420; 780; 800; 870	—	97
	H ₂ SO ₄ , 0,1 N	280; 375	—	97
Метиленовый зеленый	H ₂ O, pH 9	410; 760; 790 >840	$1,5 \cdot 10^4$ (840 нм)	99
Новометиленовый голубой	H ₂ O, pH 9	420; 780; >840	$4 \cdot 10^3$ (840 нм)	100

энергиях накачки (от сотен до нескольких тысяч джоулей) и различных спектральных областях возбуждения (синяя, красная). Основными выводами этих работ являются независимость спектра триплетного поглощения пигмента от длины волны возбуждающего света (синий или красный), высокий коэффициент экстинкции ϵ_T ($\sim 10^4 \text{ г-моль}^{-1} \text{ л.см}^{-1}$; π, π^* -триплетное поглощение), легкость заселения триплетного уровня

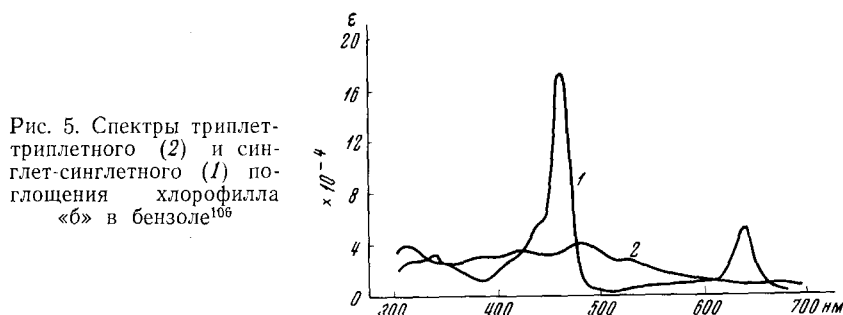


Рис. 5. Спектры триплет-триплетного (2) и синглет-синглетного (1) поглощения хлорофилла «б» в бензоле¹⁰⁶

хлорофилла (высокий квантовый выход Φ_T). Спектр триплетного поглощения хлорофилла приведен на рис. 5, из которого видно, что наиболее интенсивная полоса триплетного поглощения хлорофилла расположена в сине-зеленой области; при этом в области первого перехода $S_0 \rightarrow S_1^*$ (645 нм) коэффициент экстинкции $\epsilon_T^{645} \ll \epsilon_S^{645}$. Последнее обстоятельство может быть использовано для определения «выхода триплетных молекул на вспышку» и нахождения значения ϵ_T . Триплетное поглощение с максимумом в сине-зеленой области спектра является характерным также для безметаллических аналогов хлорофилла — феофитинов «а» и «б»^{67, 102, 104, 108–110}, хлорофиллина «а»¹¹¹, метилхлорофиллида «а»¹¹² феофорбида «а+б»¹¹², бактериохлорофилла¹⁰⁷, а также некоторых порфиринов^{102, 104, 107, 113, 114} и фталоцианина магния^{104, 113, 115, 116}.

Исследование спектров триплет-триплетного поглощения тетрапиррольных пигментов позволило установить влияние структурных особенностей молекул на триплет-триплетные переходы. Даже весьма значительные изменения в структуре пигментов⁴⁶ мало сказываются на характере триплетного спектра. Спектры триплетного поглощения пигментов являются диффузными, существенно отличаясь от характерных спектров синглет-синглетного поглощения. Кроме того, спектры триплетного поглощения хлорофиллов весьма схожи со спектрами короткоживущих радикалов — промежуточных продуктов окислительно-восстановительных фотореакций хлорофиллов^{108, 117}, что делает затруднительной однозначную интерпретацию результатов эксперимента, основываясь только на спектральных данных. В последнем случае ценными являются данные по кинетике дезактивации триплетных состояний.

В ряде работ^{108, 118} исследовано влияние «примесных» количеств воды на спектральные свойства триплетного состояния хлорофилла. Было показано, что введение следов влаги в тщательно осушенный раствор хлорофилла в толуоле приводит к увеличению «выхода в триплет на вспышку». Полученные результаты не подтвердили предположения¹¹⁹ о влиянии полярных соединений на перераспределение вероятностей флуоресценции и интерконверсии в триплет хлорофилла. Известный эффект «возгорания» флуоресценции тщательно осушенного раствора хлорофилла в углеводородах (например, 3-метилпептан) в присутствии полярных соединений^{120, 121} не удалось объяснить уменьшением квантового выхода Φ_T . «Возгорание» флуоресценции хлорофилла интерпретировали инверсией расщепления n, π^* и π, π^* синглетно-возбужденных уровней^{122, 123}. Для объяснения результатов работ^{108, 118} необходимо предположить, во-первых, что процесс безызлучательной деградации энергии n, π^* -состояния происходит в несколько раз быстрее, чем процесс интерконверсии в триплет и, во-вторых, что время жизни молекул в π, π^* -триплетном состоянии много больше, чем в n, π^* . Последнее допущение является, вероятно, мало обоснованным фактом⁴⁰. Более аргументированное объяснение наблюдаемому эффекту выдвигается в работах^{124, 125}, согласно которым отсутствие флуоресценции хлорофилла в осушенных растворах обусловлено димеризацией молекул пигмента. Введение влаги в раствор хлорофилла приводит к образованию моносольватов пигмента в результате дезагрегирующего действия молекул воды, а следовательно, к увеличению концентрации «нормальных» (флуоресцирующих) молекул хлорофилла.

В ряде работ измерены спектры триплетного поглощения ретинена (*транс*-форма), являющегося одним из компонентов зрительных пигментов. Триплет-триплетное поглощение ретинена зарегистрировано в метаноле^{126, 127}, метилциклогексане¹²⁸, толуоле¹²⁹ и гексане¹²⁹ с максимумом при 440—450 нм. Триплетное поглощение не наблюдали у раствора ретинена в воде, содержащем 1% дигитонина, или в смесях метанола с водой (1:1). Квантовый выход интерконверсии ретинена в триплет в метилциклогексане уменьшался при добавлении в раствор метанола, что обусловлено образованием комплекса между триплетом ретинена и метанолом¹²⁸. Заселение триплетного состояния ретинена происходит в результате интерконверсии с n, π^* -синглетно-возбужденного уровня. Присутствие воды в растворе ретинена приводит к перераспределению относительного положения n, π^* - и π, π^* -синглетно-возбужденных уровней, сопровождающемуся уменьшением вероятности интерконверсии в триплет.

В связи с предполагаемой важной ролью триплетного состояния хлорофилла в первичных процессах фотосинтеза^{130—132} были предприняты неоднократные попытки обнаружения триплет-триплетного поглощения

хлорофилла *in vivo* ^{133, 134}. Импульсное возбуждение фотосинтетически активных хлоропластов и их фрагментов приводит к восьми типам спектральных изменений, обусловленных электронным и ионным транспортом ¹³⁵. Однако спектр триплет-триплетного поглощения хлорофилла в фотосинтезирующих организмах наблюдать до сих пор не удавалось. Вероятным объяснением этому может быть эффективный перенос энергии от возбужденных молекул хлорофилла к фотохимически активным центрам ¹³⁶. Кратковременное ($\approx 10^{-5}$ сек.) поглощение при 520 нм, наблюдаемое при импульсном освещении клеток водоросли *Chlorella*, интерпретировали образованием триплетного состояния каротиноидов ^{137, 138} в результате переноса энергии по триплетным состояниям с участием хлорофилла. Спектр триплетного поглощения хлорофилла наблюдали только на разрушенных поверхностно активными веществами (дигитонин) хлоропластах ¹³⁴, а также на искусственно выделенных хлорофилл-белковых комплексах ¹³⁹ и мономолекулярных слоях хлорофилла, нанесенных на стеклянную подложку, в присутствии солей жирных кислот ¹⁴⁰.

5. Кинетика дезактивации триплетных состояний

Исследование механизма и кинетики дезактивации триплетных состояний основывается на прямом измерении скорости ослабления интенсивности полос триплет-триплетного поглощения. Многочисленные кинетические измерения убывания триплетного поглощения ароматических углеводородов, красителей и пигментов в жидком растворе позволили установить, что скорость дезактивации триплетных молекул подчиняется общему уравнению

$$-\frac{dT}{dt} = k_1 T + k_2 T^2 + k_3 TS \quad [1]$$

при этом

$$k_1 = k_0 + \sum_i k_{Q_i} Q_i \quad [2]$$

в соответствии с процессами дезактивации:



где k_0 — константа скорости процесса мономолекулярной дезактивации, k_2 — константа скорости триплет-триплетной аннигиляции, k_3 — константа скорости процесса самотушения, k_{Q_i} — константа скорости тушения триплетного состояния посторонними (примеси) молекулами-тушителями Q_i .

Мономолекулярный процесс (0) включает следующие процессы дезактивации: фосфоресценция ($k_{\text{фосф.}}$), безызлучательная деградация ($k_{\text{б.д.}}$) и замедленная флуоресценция ($k_{\text{з.ф.л.}}$) *. Первые два процесса схематически представлены на рис. 2 в виде прямой и волнистой стрелок между T_1 и S_0 , третий — изображен волнистой стрелкой, направленной от T_1 к S_1^* , и обусловлен термическим возбуждением триплетной молекулы с переводом ее на уровень S_1^* . Таким образом, выражение для k_0 записывается в виде $k_0 = k_{\text{фосф.}} + k_{\text{б.д.}} + k_{\text{з.ф.л.}}$. Фосфоресценция в жид-

* Этот тип флуоресценции называется также замедленной флуоресценцией первого вида ⁴¹.

ком растворе при комнатной температуре отсутствует у большинства сложных молекул. В работе⁶² использовали влияние тяжелых атомов на спин-орбитальное взаимодействие с целью выяснения соотношения между излучательной и безызлучательной деградациями энергии триплетного состояния. На основании зависимости значений k_0 и $k_{\text{фосф.}}$ от природы тяжелого атома в молекуле антрацена (антрацен; 9, 10-дихлорантрацен; 9, 10-дибромантрацен) делается вывод о значительном вкладе процесса безызлучательной деградации в кинетику мономолекулярной дезактивации триплетного состояния.

ТАБЛИЦА 4

Значения константы k_1 дезактивации триплетного состояния антрацена

Растворитель	k_1 , сек. ⁻¹	Ссылки на литературу	Растворитель	k_1 , сек. ⁻¹	Ссылки на литературу
Ацетон	14 000 ± 3000	59	Гексан	350	63
Гексан	13 000	142	Глицерин	180 ± 20	59
Гексан	11 900 ± 1500	141	Гексан	160	146
Циклогексан	8000	62	Гексан	130	145
Бромбензол	1600	143	Тетрагидрофуран	110	146
Этиленгликоль	1300 ± 200	59	Изопентан	69	147
Циклогексан	500	144	Глицерин	58	61
Циклогексан	440	62	Гексан	56 ± 76	148

Тушение триплетного состояния молекулами-примесями является конкурирующим с процессом мономолекулярной безызлучательной деградации (по уравнению [2]) и ответственно за расхождения в экспериментально определяемых значениях k_1 (см. табл. 4). Минимальное значение k_1 , приведенное в табл. 4, наиболее близко к значению k_0 . Определение значения k_0 может быть выполнено несколькими приемами. Один из них основан на существовании аррениусовской зависимости между k_1 и температурой: $k_1 = k_0 + A \exp(-\Delta E/RT)$ [Q]. С изменением температуры или вязкости среды происходит изменение k_1 , обусловленное преимущественно переменным вкладом значения k_{qi} . Производят измерение кинетики дезактивации триплетного состояния при различных температурах^{145, 146, 149–151} и по зависимости k_1 от температуры находят k_0 ¹⁵⁰. Другой прием основан на проведении измерений в твердой матрице, где диффузионные процессы тушения практически отсутствуют. Так значение k_0 для антрацена в пленке из полистирола⁸⁶ и в матрице из полиметилметакрилата¹⁵² составляют соответственно 38 сек.⁻¹ и 54 сек.⁻¹.

Ввиду того, что кислород является весьма эффективным тушителем триплетных состояний измерения значений констант скоростей дезактивации необходимо проводить с тщательной дегазированными растворами. Было показано¹⁴⁸, что значение k_1 для антрацена в тетрагидрофуране может быть снижено до 40 сек.⁻¹ за счет удаления остаточного после дегазирования кислорода химической реакцией с NaK. Тушащими примесями могут быть также небольшие (следы) количества вакуумной смазки, неизбежно попадающие в раствор во время дегазирования. Было показано¹⁵³, что применение вакуумной смазки с $\rho \geq 10^{-10}$ мм приводит к загрязнению растворителя во время дегазирования даже при условиях, исключающих прямой контакт смазки и растворителя. Эффективное удаление следов кислорода в водном растворе достигают «промывкой» раствора инертным газом — аргон²⁵. Однако этот метод неэффективен для органических растворителей¹⁰⁶.

В ряде работ^{62, 74, 86} было показано, что значение k_1 уменьшается с числом вспышек (с 8000 сек.⁻¹ для антрацена в циклогексане — 1-ая вспышка до 440 сек.⁻¹ — 50-ая вспышка⁶²) за счет необратимой реакции триплетных молекул с остаточным O₂. Прием многократного предварительного импульсного освещения вещества («очистка вспышкой»⁷⁴) также может быть рекомендован для определения значений k_0 (при условии устойчивости вещества к повторному импульсному фотовозбуждению).

Значение k_0 практически не зависит от вязкости среды и температуры. Так, для антрацена значение k_0 , измеренное в гексане ($\eta = 0,320$ сп.) и глицерине ($\eta = 1499$ сп., +20°), составляет соответственно 45 ± 25 сек.⁻¹ и 30 ± 3 сек.⁻¹¹⁴⁵. Понижение температуры приводит к незначительному уменьшению k_0 . Значение энергии активации для безызлучательной деградации триплета антрацена в матрице из полиметилметакрилата составляет 60 кал/г-моль¹⁵². Значение k_0 существенно зависит от строения молекулы. Например, для флуоресцеина значения экспериментально определяемой константы $k_0 + \sum_i k_{qi} Q_i$ со-

ставляют: 220 сек.⁻¹ (катион, 9 M H₂SO₄), 600 сек.⁻¹ (нейтральная молекула, 0,1 N H₂SO₄), 600 сек.⁻¹ (одновалентный анион, pH 5,5) и 50 сек.⁻¹ (двухвалентный анион, 0,01 M NaOH)^{25, 154}. Существенные различия в значениях константы скорости, полученные для нейтральной молекулы и двухвалентного аниона флуоресцеина, не являются результатом тушащего действия примесей¹⁵⁴.

К бимолекулярным процессам дезактивации триплетных состояний относятся рассмотренное выше тушение триплетного состояния микропримесями посторонних веществ, а также триплет-триплетная аннигиляция и самотушение. Процесс триплет-триплетной аннигиляции обусловлен взаимодействием двух триплетных молекул с переводом одной из них в синглетно-возбужденное состояние с последующей флуоресценцией*. Значение k_2 близко к значению диффузионной константы и составляет 10^9 — 10^{10} г-моль⁻¹ л-сек.⁻¹ для невязких сред. Значение энергии активации триплет-триплетной аннигиляции, определяемое по температурной зависимости скорости дезактивации триплетного состояния, совпадает с ΔE_η ^{149, 150}. Лимитирующей стадией триплет-триплетной аннигиляции является диффузия триплетных молекул в среде, поэтому время жизни триплетных молекул в газовой фазе меньше, чем в растворе (при условии отсутствия тушения примесями)¹⁵⁵. Для триплетного состояния антрацена в газовой фазе при 140° $k_2 = (1,4 \pm 0,4) \cdot 10^{11}$ г-моль⁻¹ л-сек.⁻¹. Значение k_2 близко к $3,8 \cdot 10^{11}$ г-моль⁻¹ л-сек.⁻¹, вычисленному из теории столкновений, откуда следует, что процесс триплет-триплетной аннигиляции весьма эффективен и происходит при каждом соударении триплетных молекул¹⁵⁵. Экспериментальное обнаружение замедленной флуоресценции в результате триплет-триплетной аннигиляции сообщено в работах^{156, 157} при использовании импульсного фотовозбуждения.

Процесс самотушения, т. е. дезактивация триплетных молекул в результате их взаимодействия с невозбужденными молекулами того же вещества, был обнаружен только у красителей^{25, 158} и пигментов типа хлорофилла^{105, 109}. Для триплетных молекул ароматических углеводородов значение $k_3 \ll k_1 + k_2 T$. Для красителей и пигментов $k_3 \approx 10^7$ — 10^8 г-моль⁻¹ л-сек.⁻¹. Из уравнения [1] следует, что доминирующими процессами в кинетике дезактивации триплетного состояния немедлен-

* Этот тип замедленной флуоресценции называется также флуоресценцией второго вида⁴¹.

но после вспышки будут безызлучательная деградация и триплет-триплетная дезактивация (при условии 100% накачки в триплет). Процесс самотушения проявляется с момента регенерации невозбужденных молекул и вносит значительный вклад в кинетику дезактивации только при значительных исходных концентрациях (10^{-4} г-моль/л) вещества.

6. Механизмы тушения триплетных состояний

В зависимости от характера убыли концентрации триплетных молекул вещества различают статическое и динамическое тушение триплетных состояний. Также различают «физическое» и «химическое» тушение триплетных состояний в зависимости от продукта тушения и его природы. При статическом тушении триплетных состояний наблюдают уменьшение концентрации триплетных молекул («выход на вспышку»), не сопровождающееся изменением их времени жизни. Статическое тушение характеризует существование равновесия между молекулами, невозмущенными тушителем, и молекулами, измененными под действием тушителя (комплекс с тушителем в основном или в возбужденном состоянии, агрегаты и т. п.) и имеющими меньший квантовый выход интерконверсии в триплет. Так, при добавлении воды в спиртовой раствор хлорофилла наблюдаемое падение выхода триплетных молекул пигмента обусловлено уменьшением концентрации моносольватов хлорофилла в результате смещения равновесия мономер — димер в сторону димеров.

Динамическое тушение триплетного состояния происходит при соударениях триплетных молекул с молекулами тушителя и сопровождается сокращением времени жизни триплетов. Результатом тушения могут быть исходные молекулы в основном или возбужденном состоянии (физическое тушение) или промежуточные продукты, например, свободные радикалы, ионы и т. п. (химическое тушение). К процессам физического тушения относятся триплет-триплетный и триплет-синглетный перенос энергии, парамагнитное тушение, тушение тяжелыми атомами и др.; к процессам химического тушения следует отнести тушение кислородом*, тушение донорами и акцепторами электрона, тушение ионами переходных металлов и др.

Триплет-триплетный перенос впервые был обнаружен по сенсibilизированной фосфоресценции при низких температурах^{159, 160}. В жидких растворах тушение фосфоресценции в результате переноса энергии наблюдали на примере биацетила¹⁶¹. Триплет-триплетный перенос между донором (Д) и акцептором (А) энергии, не фосфоресцирующими в жидких растворах, сопровождается тушением триплетного состояния Д и появлением спектра триплетного поглощения А. Измерения, проведенные с различными донорами и акцепторами триплетной энергии, включающими ароматические углеводороды^{162–165}, карбонилсодержащие соединения^{73, 84, 166} и пигменты^{167–170}, позволили установить, во-первых, зависимость эффективности переноса энергии (константа скорости тушения триплета донора акцептором, $k_{д.а}$) от расстояния ΔT между триплетными уровнями донора и акцептора энергии и, во-вторых, диффузионный механизм триплет-триплетного переноса в жидких растворах. В табл. 5 приведены величины ΔT и $k_{д.а}$ для различных пар донор — акцептор триплетной энергии. Из данных табл. 5

* Тушение кислородом может быть классифицировано также как физическое из-за парамагнитных свойств O_2 .

ТАБЛИЦА 5

Зависимость константы скорости $k_{Д,А}$ триплет-триплетного переноса энергии от расстояния ΔE между донором и акцептором¹⁶².

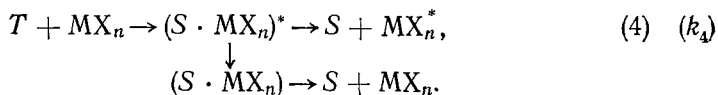
Донор	Акцептор	Растворитель	$k_{Д,А},$ $г-моль^{-1} л \cdot сек^{-1}$	$\Delta E, см^{-1}$
Биацетил	1,2-Бензантрацен	Бензол	$3,0 \cdot 10^9$	3200
Бензофенон	Нафталин	Бензол	$2 \cdot 10^9$	3100
Трифенилен	Нафталин	Гексан	$1,3 \cdot 10^9$	2200
Фенантрен	1-Иоднафталин	Гексан	$7,0 \cdot 10^9$	1100
Фенантрен	1-Бромнафталин	Гексан	$1,5 \cdot 10^8$	900
Фенантрен	Нафталин	Гексан	$2,9 \cdot 10^6$	300
Нафталин	Фенантрен	Гексан	$2 \cdot 10^4$	—300

следует, что значение константы скорости переноса близко к значению диффузионной константы (10^9 — 10^{10} $г-моль^{-1} л \cdot сек^{-1}$), если $\Delta T \geq 1000$ $см^{-1}$. Уменьшение $k_{Д,А}$ с уменьшением ΔT , вероятно, обусловлено обратным переносом энергии (от триплета акцептора к триплету донора)^{171, 172}. Методом импульсного фотолиза с использованием триплет-триплетного переноса были определены положения триплетных уровней ряда нефосфоресцирующих соединений. На основании корреляции $k_{Д,А}$ с ΔT , выполненной для различных пар: акцептор (известно положение триплетного уровня) и донор (известно положение триплетного уровня), оценено положение триплетных уровней транс-стильбена ($17\,500$ $см^{-1}$), цис-стильбена ($20\,200$ $см^{-1}$)¹⁶⁴, феофитина «а» ($>11\,300$ $см^{-1}$)¹⁶⁹, тионина ($13\,640$ $см^{-1}$)¹⁷³ и др. Триплетный перенос энергии в сочетании с импульсным фотовозбуждением использовался также для выяснения роли синглетно-возбужденных и триплетных состояний в фотохимических реакциях. Сравнивая выходы продуктов реакции, инициированной в одном случае прямым, а в другом — сенсбилизированным (перенос по триплетным состояниям) возбуждением, была показана важная роль триплетного состояния антрацена в реакции с четыреххлористым углеродом в бромбензоле¹⁶³. Используя триплет-триплетный перенос, приведены доказательства участия триплетных, а не синглетно-возбужденных молекул тетраметилбензохинона в реакции образования радикалов семихинона в спирте^{174, 175}. Участие триплетного состояния показано также на примерах фотовосстановления 2-ацетсфенона трибутиловом⁸⁴, фотовосстановления бензофенона-изопропанолом^{73, 166}, фотоокисления хлорофилла «а» *p*-бензохиноном^{163, 170} и др.

Возмущающее действие тяжелого атома («внешний» и «внутренний» эффект тяжелого атома) на спин-орбитальную связь в молекулах вызывает увеличение вероятности запрещенных интеркомбинационных переходов и, следовательно, приводит к сокращению времени жизни триплетных молекул. Внутренний эффект тяжелого атома продемонстрирован в работе⁶² на примере кинетики дезактивации триплетного состояния антрацена и его дихлор- и дибром-производных. Переход от антрацена к 9,10-дихлорантрацену и 9,10-дибромантрацену приводит к увеличению константы скорости дезактивации k_0 от 110 $сек^{-1}$ до $23\,000$ $сек^{-1}$ соответственно. Внешний эффект тяжелого атома проявляется при тушении триплетного состояния сафранина Т иодистым калием (константа скорости тушения $1,0 \cdot 10^8$ $г-моль^{-1} л \cdot сек^{-1}$)⁹³, а также триплетного состояния антрацена и его фенил- и метил-производных бромбензолом⁴⁷. Ингибирующее действие KI при фотовосстановлении рибофлавина также

объясняли тушением триплетного состояния рибофлавина иодистым калием¹⁷⁶.

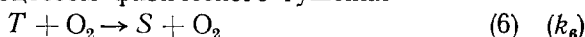
В ряде работ^{105, 142, 177} было обнаружено, что ионы переходных металлов, обладающие парамагнитными свойствами, способны к тушению триплетных состояний*. Однако ввиду того, что в работе¹⁴² не была обнаружена корреляция между константой скорости тушения и магнитной восприимчивостью ионов переходных металлов сокращение времени жизни триплетных молекул в присутствии ионов нельзя объяснить только «парамагнитным» тушением. На основании влияния воды на величину константы скорости тушения триплетного состояния антрацена и порфиринов (тетрафенилпорфин и его цинк-производное) ионами Ni^{2+} , Co^{2+} и Cu^{2+} ¹⁷⁷, а также влияния природы лиганда в комплексе Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} с этилендиамином, этилендиаминтетраацетатом, пиридином, *о*-фенантролином и др.^{182, 183} было высказано предположение, согласно которому тушение обусловлено образованием комплекса переноса заряда (КПЗ) между возбужденной молекулой и тушителем. Деактивация возбужденного комплекса, $(S \cdot MX_n)^*$ может происходить по следующим путям¹⁸⁴:



Измерение кинетики тушения триплетного состояния кислородом показало, что значение константы скорости тушения близко к значению диффузионной константы. Вероятно, только в относительно вязких средах диффузия является лимитирующей стадией процесса тушения триплетных состояний кислородом. В очень вязких средах, например твердых матрицах при 77° К, присутствие O_2 в концентрации 10^{-4} г-моль/л не влияет на кинетику деактивации триплетных состояний¹⁵². Существующие точки зрения на механизм деактивирующего действия кислорода сводятся как к парамагнитному тушению¹⁴², так и к переносу энергии от триплетной молекулы к O_2^1 , а также к образованию мольоксида — лабильного продукта присоединения O_2 к возбужденной молекуле⁴¹. Вместе с тем было показано^{25, 178}, что тушение триплетного состояния флуоресцеина кислородом приводит к одноэлектронному окислению красителя



идущему параллельно с процессом физического тушения



Значения k_5 и k_6 составляют^{25, 178} соответственно $k_5 = 1 \cdot 10^7$ г-моль⁻¹ · л · сек⁻¹ (рН 2,0), $k_5 = 1,4 \cdot 10^8$ г-моль⁻¹ · л · сек⁻¹ (рН 12,0) и $k_6 = 1,2 \cdot 10^9$ г-моль⁻¹ · л · сек⁻¹ (рН 2,0), $k_6 = 1,7 \cdot 10^9$ г-моль⁻¹ · л · сек⁻¹ (рН 12,0). Физическое тушение не зависит от кислотности среды, тогда как химическое тушение ничтожно в кислой среде (триплет-катион флуоресцеина) и возрастает с увеличением значения рН раствора (нейтральная триплетная молекула и триплет-анион).

Как указано выше при рассмотрении кинетики деактивации триплетных состояний, скорость обеднения триплетного уровня зависит от скорости бимолекулярных процессов триплет-триплетной аннигиляции и самотушения. Формально эти процессы могут быть также рассмотрены как тушение триплетного состояния в результате соударения трип-

* Тушение кислородом, обладающим парамагнитными свойствами, показано для ароматических углеводородов^{59, 63, 142, 143}, красителей^{25, 89, 96, 178—180} и пигментов¹⁸¹.

летной молекулы с подобной ей или с невозбужденной (k_2 и k_3). В ряде случаев тушение триплета триплетной или невозбужденной молекулой приводит к образованию радикалов — продуктов электронного переноса, и в связи с этим тушение может быть классифицировано как химическое:



Процессы (7) и (8) были обнаружены на водных растворах ксантеновых^{25, 88, 158, 185}, тиазиновых^{91, 98, 186} и феназиновых⁹³ красителей. Значения констант k_7 и k_8 определяют по скорости накопления радикалов R^{\cdot} и \dot{R}^+ . Для флуоресцеина (рН 12) в частности $k_7 = 6 \cdot 10^8$ г-моль⁻¹ л. · сек⁻¹ и $k_8 = 5 \cdot 10^7$ г-моль⁻¹ л. · сек⁻¹²⁵. Результаты указывают на то, что перенос электрона наиболее вероятен между двумя триплетными молекулами.

Тушение триплетного состояния донорами или акцепторами электрона является следствием окислительно-восстановительной фотохимической реакции, протекающей с участием триплетных молекул. Однако тушение триплетного состояния восстановителя (ДН₂) или окислителями (А) не всегда приводит к образованию ион-радикалов:



Наряду с процессами (9) и (10) химического тушения триплетных молекул, имеет место физическое тушение, экспериментально проявляющееся в несоответствии между скоростью тушения триплетного состояния и скоростью накопления R^{\cdot} и \dot{R}^+ ,



В табл. 6 приведены значения констант скоростей тушения триплетных молекул красителей и пигментов различными донорами и акцепторами электрона. Механизм тушения триплетных состояний донорами и акцепторами электрона, вероятно, может включать образование КПЗ,

ТАБЛИЦА 6

Значения констант скоростей тушения триплетного состояния донорами и акцепторами электрона

Объект	Среда	Тушитель	$k_9 + k_{11}$, г-моль ⁻¹ л. · сек ⁻¹	k_9 , г-моль ⁻¹ л. · сек ⁻¹	$k_{10} + k_{12}$, г-моль ⁻¹ л. · сек ⁻¹	k_{10} , г-моль ⁻¹ л. · сек ⁻¹
Флуоресцеин	Н ₂ O ¹⁸⁵	Этилендиаминтетраацетат	1,5 · 10 ⁵	—	—	—
Флуоресцеин	Н ₂ O ¹⁸⁵	Fe ^{III} этилендиаминтетраацетат	—	—	8 · 10 ⁸	1 · 10 ⁸
Флуоресцеин	Н ₂ O ²⁵	p-Фенилендиамин	—	5 · 10 ⁹	—	—
Эозин	Н ₂ O ¹⁵⁸	K ₃ Fe(CN) ₆	—	—	2,5 · 10 ⁸	1,5 · 10 ⁸
Эозин	Н ₂ O ⁸⁹	Фенол	1,5 · 10 ⁵	—	—	—
Хлорофилл «а»	Пиридин ¹⁸⁷	Аскорбиновая кислота	≈ 10 ⁴	—	—	—
Хлорофилл «а»	Этанол ¹⁸⁸	Метилвиологен	—	—	2,0 · 10 ⁹	—
Феофитин «а»	Этанол ¹⁸⁹	Фенилгидразин	3,0 · 10 ⁷	—	—	—
Феофитин «а»	Этанол ¹⁸⁹	Метиловый красный	—	—	1,7 · 10 ⁸	—

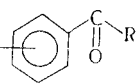
как промежуточной стадии переноса электрона. В таком случае вероятность конверсии КПЗ в состояние ион-радикалов при тушении триплета зозина феррицианидом калия составляет 0,6¹⁵⁸.

7. Свойства триплетных состояний и их роль в фотохимических реакциях

В отличие от синглетно-возбужденной молекула в триплетном состоянии обладает парамагнитными свойствами, позволившими отождествить триплетное состояние с фосфоресцентным^{3, 4}, основываясь, в частности, на данных по кинетике фосфоресценции и фотомagnetизма¹⁹⁰. Наряду с оптическими свойствами триплетных молекул, парамагнитные свойства триплетных состояний обуславливают способность триплетных молекул поглощать микроволновую радиацию (спектр ЭПР)¹⁹¹.

Кроме рассмотренных выше спектрально-кинетических свойств и характеристик триплетных состояний, триплетные молекулы обладают определенным средством к протону (кислотно-основные свойства триплетов). Средство молекулы к протону в возбужденном состоянии может существенно отличаться от средства в основном состоянии. В ряде работ^{192, 193} этот эффект был исследован на примере ароматических кислот и оснований по данным изменений спектров поглощения и флуоресценции с кислотностью растворителя. Было показано, что диссоциации ароматических кислот происходит в синглетно-возбужденном состоянии за время $< 10^{-9}$ сек. При этом изменения в pK составляют ≈ 6 . Измерения, проведенные с целью определения pK_T молекул в триплетном состоянии с применением импульсного фтосовозбуждения, выявили существенное отличие pK_s (для синглетно-возбужденного состояния) от pK_T ^{85, 194} и вместе с тем близость значений pK_g (для основного синглетного состояния) и pK_T . Сходные значения pK_g и pK_T получены для ряда ароматических спиртов, кислот и аминов^{85, 194}. Однако для красителей тиазинового (метиленовый голубой, метиленовый зеленый, новометиленовый голубой, азур) и азинового (сафранин, феносафранин) классов значение pK_g отличается от pK_T более, чем на шесть единиц^{93, 94, 98, 100, 186}. Следовательно, для тиазиновых и азиновых красителей средство к протону в триплетном состоянии существенно отличается от средства в основном и синглетно-возбужденном состояниях.

Свойства и реакционная способность молекул в триплетном состоянии во многом зависят от характера распределения электронной плотности при возбуждении. Для ароматических карбонильных соединений типа

па  нижним триплетным возбужденным состоянием (T_1) могут

быть n, π^* , π, π^* и состояние переноса заряда (СПЗ)⁸⁷. Для n, π^* -триплетного состояния карбонильных соединений характерным является высокий квантовый выход Y реакции отрыва атома водорода от спиртов, углеводородов и родственных соединений ($Y=1$), что приводит в конечном итоге к образованию пинаколов, а также участие в реакции присоединения по месту двойной связи олефинов и других ненасыщенных соединений¹⁹⁵. Кроме того, n, π^* -триплетный уровень характеризуется короткоживущей фосфоресценцией в твердой матрице при 77° К (10^{-3} сек.)¹⁹⁶, небольшим синглет-триплетным расщеплением ($< 3000 \text{ см}^{-1}$) и дефицитом электронной плотности на атоме кислорода карбонильной группы ($> \text{C}=\overset{+\delta}{\text{O}}$)⁸⁷. Значительно меньшая реакционная способность π, π^* -трип-

летного состояния проявляется в малом квантовом выходе реакции пинаколизации ($Y=0,1$). При этом π, π^* -триплетный уровень характеризуется большим синглет-триплетным расщеплением ($10\,000\text{ см}^{-1}$), а также отсутствием дефицита электронной плотности в карбонильной группе ($>C=O$)⁸⁷. Таким образом, реакционная способность молекул в триплетном состоянии и в частности карбонильных соединений зависит от распределения электронной плотности в нижнем триплетном состоянии.

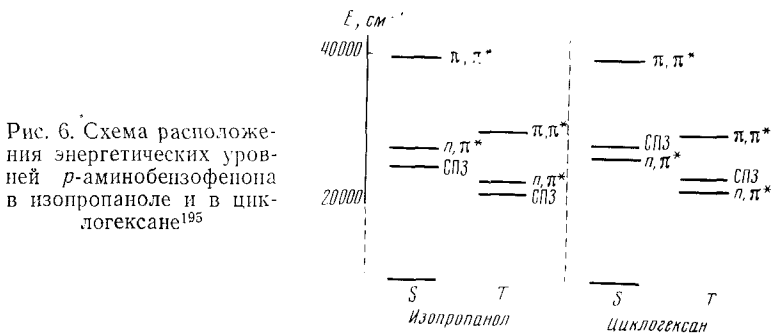
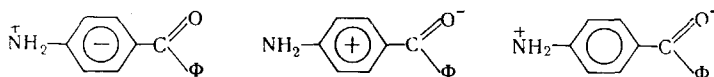


Рис. 6. Схема расположения энергетических уровней *p*-аминобензофенона в изопропанол и в циклогексане¹⁹⁵

В свою очередь, распределение электронной плотности зависит от природы заместителей (X , R) и влияния растворителя. Для замещенных бензофенонов ($R \equiv C_6H_5$ и $X \equiv$ галоген-, фенил-, amino-, гидроксид-, метоксигруппы в мета, и пара-положениях) квантовый выход Y зависит от природы и положений X заместителей, а также полярности растворителя. Для бензофенона и его галоген-замещенных в пара-положении $Y \approx 1$ (изопропанол, циклогексан), что указывает на n, π^* -характер T_1 . Мета- и пара-фенилбензофеноны имеют низкий квантовый выход пинаколизации ($Y=0,1$), что обусловлено инверсией расположения n, π^* - и π, π^* -триплетных уровней, где нижним триплетным уровнем является π, π^* . Введение электронно-донорных (амино-, гидроксид-) заместителей в пара-положение бензофенона приводит к зависимости Y от природы растворителя. Для amino- и гидроксид-производных бензофенона наблюдали длинноволновое поглощение, обусловленное СПЗ, наряду с $n \rightarrow \pi^*$ - и $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами¹⁹⁵. Для *p*-аминобензофенона с конфигурацией СПЗ



$Y=0,00$ в изопропанол, однако в неполярном растворителе (циклогексан) $Y=0,02$. Аналогично для *p*-гидроксibenзофенона наблюдали возрастание Y с $0,02$ (изопропанол) до $0,9$ (циклогексан). Возрастание Y при переходе от полярного растворителя к неполярному связано с инверсией СПЗ и n, π^* -триплетных уровней (рис. 6).

Используя прямое или сенсibilizированное (триплет-триплетный перенос энергии) импульсное возбуждение, было экспериментально доказано участие триплетных молекул органических и биологически важных веществ во многих фотохимических реакциях. Большая информация по химии триплетных состояний получена также с привлечением импульсных методов возбуждения¹⁹⁷. Несомненно, что триплетные состояния участвуют в различных фотохимических превращениях, однако следует иметь в виду, что реальный путь протекания фотореакции определяется не только реакционной способностью возбужденного состояния. Существенным фактором, определяющим первичную фотохимическую стадию, являются условия возбуждения (импульсное или стационарное,

плотность и длительность излучения), влияние окружения (наличие посторонних молекул — добавок, природа растворителя) и т. п. При рассмотрении реального пути протекания фотохимической реакции с участием синглетно-возбужденной или триплетной молекулы следует иметь ввиду величину вероятности интерконверсии в триплет, время жизни на триплетном уровне, а также концентрации реагирующих (возбужденных) молекул.

* * *

Метод импульсного фотолиза бесспорно является одним из мощных современных методов исследования быстропротекающих реакций, инициируемых светом. Рассмотренное выше применение этого метода для исследования триплетных состояний является иллюстрацией одной из возможностей импульсного фотолиза в изучении фотохимических и фотобиологических процессов. В настоящее время состояние экспериментальной техники позволяет значительно расширить возможности в исследовании свойств первичных продуктов воздействия радиации на вещество (импульсный радиоллиз, лазеры). Это создает предпосылки для интенсивных исследований в области химии возбужденных состояний, короткоживущих продуктов и быстропротекающих процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Теренин, ЖФХ., 18, 1 (1944).
2. G. Lewis, M. Kasha, J. Am. Chem. Soc., **66**, 2100 (1944).
3. G. Lewis, M. Calvin, Там же, **67**, 1232 (1945).
4. G. Lewis, M. Calvin, M. Kasha, J. Phys. Chem., **17**, 804 (1949).
5. P. Pringsheim, Fluorescence and Phosphorescence, Interscience, N. Y., 1949.
6. А. В. Карякин, В. И. Дуженков, Усп. химии, **31**, 1511 (1962).
7. L. I. Grossweiner, Adv. Rad. Biol., **2**, 83 (1966).
8. S. K. Lower, M. A. El-Sayed, Chem. Rev., **66**, 199 (1966).
9. И. С. Маршак, Импульсные источники света, Госэнергоиздат, М., 1963.
10. J. W. Boag, Photochem. Photobiol., **8**, 565 (1968).
11. S. Claesson, L. Lindqvist, Arkiv Kemi, **12**, 1 (1958).
12. E. Niemann, M. Klenert, Appl. Optics, **7**, 295 (1968).
13. L. Lindqvist, C. r., **C263**, 852 (1966).
14. J. A. Giordmaine, P. M. Rentzepis, S. L. Shapiro, K. W. Wecht, Appl. Phys. Letters, **11**, 216 (1967).
15. P. M. Rentzepis, M. A. Duguay, Там же, **9**, 219 (1967).
16. C. J. Hochanadel, J. A. Ghormley, J. W. Boyle, J. R. Riley, Rev. Sci. Instr., **39**, 1144 (1968).
17. G. Porter, E. R. Wooding, Intern. Congress High Speed Photogr., Cologne, 1958.
18. T. A. Gover, G. Porter, Proc. Roy. Soc., **A262**, 476 (1961).
19. L. Lindqvist, Rev. phys. appl., **3**, 15 (1968).
20. S. S. Brody, Rev. Sci. Instr., **28**, 1021 (1957).
21. С. И. Андреев, М. П. Ванюков, В. Е. Гаврилов, Ж. прикл. спектроск., **6**, 27 (1967).
22. S. Claesson, G. Wettermark, Arkiv Kemi., **11**, 561 (1957).
23. Ф. А. Чарная, Светотехника, **1964**, № 6, 22.
24. В. М. Подгаецкий, А. Н. Чернец, Оптика и спектроск., **14**, 424 (1963).
25. L. Lindqvist, Arkiv. Kemi, **16**, 79 (1960).
26. P. G. Bowers, G. Porter, Proc. Roy. Soc., **A299**, 348 (1967).
27. G. Porter, Там же, **A200**, 284 (1950).
28. H. T. Witt, R. Moraw, A. Müller, Ztschr. phys. Chem. (N. F.), **20**, 193 (1959).
29. B. Ke, R. W. Trehanne, C. McKibben, Rev. Sci. Instr., **35**, 296 (1964).
30. Н. О. Чечик, С. И. Файнштейн, Т. М. Лифшиц, Электронные умножители, Технико-теор. лит., М., 1957.
31. G. Döring, H. H. Stiehl, H. T. Witt, Naturforsch., **22b**, 639 (1967).
32. J. Koczewski, Z. R. Grabowski, Bull. l'acad. polon. Scien., (serie chim.), **10**, 165 (1963).
33. K. C. Herr, G. Pimental, Appl. Optics, **4**, 25 (1965).

34. О. Д. Дмитриевский, Сб. Элементарные фотопроцессы в молекулах, «Наука», М.-Л., 1966, стр. 176.
35. О. Д. Дмитриевский, Оптико-мех. пром., 1967, № 4, 17.
36. G. Porter, Ztschr. Elektrochem., **64**, 59 (1960).
37. H. Rüppel, H. T. Witt, Ztschr. phys. Chem. (N. F.), **15**, 321 (1958).
38. T. H. Wilmshurst, T. J. Bennett, R. C. Smith, Proc. Roy. Soc., **A302**, 305 (1968).
39. С. Рид, Возбужденные электронные состояния в химии и биологии, ИЛ, М., 1960.
40. Н. Турро, Молекулярная фотохимия, «Мир», М., 1967.
41. А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей, «Наука», Л., 1967.
42. Дж. Калверт, Дж. Питтс, Фотохимия, «Мир», М., 1968.
43. H. Labhart, Abstr. of papers VIII European Congress on Molecular Spectroscopy, Denmark, 1965.
44. P. G. Bowers, G. Porter, Proc. Roy. Soc., **A296**, 435 (1967).
45. Г. П. Гуринович, А. И. Пацко, А. Н. Севченко, ДАН, **174**, 873 (1967).
46. Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений, Наука и техника, Минск, 1968.
47. T. Medinger, F. Wilkinson, Trans. Faraday Soc., **61**, 620 (1965).
48. A. R. Horrocks, A. Kearvell, K. Tickle, F. Wilkinson, Там же, **62**, 3393 (1966).
49. M. Kasha, S. P. McGlynn, Ann. Rev. Phys. Chem., **7**, 403 (1956).
50. D. S. McClure, J. Chem. Phys., **17**, 905 (1949).
51. M. Kasha, Там же, **20**, 71 (1952).
52. A. R. Horrocks, T. Medinger, F. Wilkinson, Photochem. Photobiol., **6**, 21 (1967).
53. L. Lindqvist, G. W. Lundeen, J. Chem. Phys., **44**, 1711 (1966).
54. А. Т. Градюшко, В. А. Машенков, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко, ДАН, **182**, 64 (1968).
55. S. P. McGlynn, T. Azumi, M. Kasha, J. Chem. Phys., **40**, 507 (1964).
56. A. A. Lamola, G. S. Hammond, Там же, **44**, 1711 (1966).
57. А. Т. Градюшко, В. А. Машенков, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко, Ж. прикл. спектроск., **9**, 514 (1968).
58. G. Porter, M. W. Windsor, J. Chem. Phys., **21**, 2058 (1953).
59. G. Porter, M. W. Windsor, Proc. Roy. Soc., **A245**, 238 (1958).
60. T. S. Godfrey, G. Porter, Trans. Faraday Soc., **62**, 7 (1966).
61. U. Wild, H. H. Günthard, Helv. chim. acta, **48**, 1843 (1965).
62. M. Z. Hoffman, G. Porter, Proc. Roy. Soc., **A268**, 46 (1962).
63. G. Jackson, R. Livingston, A. C. Pugh, Trans. Faraday Soc., **56**, 1635 (1960).
64. R. Livingston, D. W. Tanner, Там же, **54**, 765 (1958).
65. D. S. McClure, P. S. Hanst, J. Chem. Phys., **23**, 1772 (1955).
66. R. S. Mulliken, C. A. Riecke, Rep. Progr. Phys., **8**, 231 (1941).
67. А. К. Чибисов, А. В. Карякин, Оптика и спектроск., **15**, 636 (1963).
68. A. M. North, Quart. Rev., **20**, 421 (1966).
69. E. J. Land, Proc. Roy. Soc., **A305**, 457 (1968).
70. R. Astier, Y. H. Meyer, The triplet state, Cambridge, 1967, стр. 447.
71. R. Pariser, J. Chem. Phys., **24**, 250 (1956).
72. G. G. Hall, Proc. Roy. Soc., **A213**, 113 (1952).
73. G. Porter, F. Wilkinson, Trans. Faraday Soc., **57**, 1686 (1961).
74. J. Bell, H. Linschitz, J. Am. Chem. Soc., **85**, 528 (1963).
75. W. A. Melhuish, Trans. Faraday Soc., **62**, 3384 (1966).
76. F. S. Dainton, T. J. Kemp, G. A. Salmon, J. P. Keene, Nature, **203**, 1050 (1964).
77. H. L. J. Bäckström, K. Sandros, Acta Chim. Scand., **14**, 48 (1960).
78. T. S. Godfrey, J. W. Hilpern, G. Porter, Chem. Phys. Letters, **1**, 490 (1967).
79. H. Tsubomura, N. Yamamoto, S. Tanaka, Там же, **1**, 309 (1967).
80. P. J. Wagner, Molec. Photochem., **1**, 71 (1969).
81. G. Porter, P. Suppan, Trans. Faraday Soc., **62**, 3375 (1966).
82. N. C. Yang, Pure Appl. Chem., **9**, 591 (1964).
83. F. Bergmann, Y. Hirschberg, J. Am. Chem. Soc., **65**, 1429 (1943).
84. W. A. Bryce, C. H. J. Wells, Canad. J. Chem., **41**, 2722 (1963).
85. G. Jackson, G. Porter, Proc. Roy. Soc., **A260**, 13 (1961).
86. A. V. Buettner, J. Phys. Chem., **68**, 3253 (1964).
87. G. Porter, P. Suppan, Pure Appl. Chem., **9**, 499 (1964).
88. L. Lindqvist, J. Phys. Chem., **67**, 1701 (1963).
89. E. F. Zwicker, L. I. Grosweiner, Там же, **67**, 549 (1963).
90. L. I. Grossweiner, E. F. Zwicker, J. Chem. Phys., **34**, 1411 (1961).
91. T. Ohno, S. Kato, M. Koizumi, Bull. Chem. Soc., Japan, **39**, 232 (1966).
92. G. Blauer, H. Linschitz, J. Phys. Chem., **66**, 453 (1962).

93. А. К. Чиби́сов, Б. В. Скворцов, А. В. Карякин, Н. Н. Швиндт, *Химия высоких энергий*, **1**, 529 (1967).
94. А. К. Чиби́сов, Б. В. Скворцов, А. В. Карякин, Л. Н. Рыгалов, *Там же*, **3**, 210 (1969).
95. C. G. Hatchard, C. A. Parker, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1093 (1961).
96. H. Fischer, *Ztschr. phys. Chem. (N. F.)*, **43**, 177 (1964).
97. S. Matsumoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 491 (1964).
98. S. Kato, M. Morita, M. Koizumi, *Там же*, **37**, 117 (1964).
99. А. К. Чиби́сов, Г. П. Ройтман, А. В. Карякин, *Химия высоких энергий*, **4**, 273 (1970).
100. А. К. Чиби́сов, В. А. Кузьмин, Г. П. Ройтман, И. И. Левкоев, А. В. Карякин, XVIII Всес. совещ. по люминесценции, Киев, 1969, тезисы, стр. 95.
101. R. Livingston, G. Porter, M. Windsor, *Nature*, **173**, 485 (1954).
102. R. Livingston, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2179 (1955).
103. S. Claesson, L. Lindqvist, *Arkiv Kemi*, **11**, 535 (1957).
104. R. Livingston, E. Fujimori, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5610 (1958).
105. H. Linschitz, K. Sarkanen, *Там же*, **80**, 4826 (1958).
106. S. Claesson, L. Lindqvist, B. Holmstrom, *Nature*, **183**, 661 (1959).
107. L. Pekkarinen, H. Linschitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2407 (1960).
108. А. К. Чиби́сов, Исследование фотореакций пигментов методом импульсного фотолиза и кинетической спектроскопии, канд. диссерт., ГЕОХИ, М., 1965.
109. А. В. Карякин, А. К. Чиби́сов, Сб. *Элементарные фотопроцессы в молекулах*, «Наука», М.-Л., 1966, стр. 296.
110. G. Zieger, H. T. Witt, *Ztschr. Phys. Chem. (N. F.)*, **28**, 273 (1961).
111. П. А. Шахвердов, *Оптика и спектроск.*, **10**, 933 (1965).
112. П. А. Шахвердов, Сб. *Элементарные фотопроцессы в молекулах*, «Наука», М.-Л., 1966, стр. 283.
113. А. Н. Теренин, Е. Б. Любомудров, А. В. Шабля, *АН СССР, сер. хим.*, **1961**, 1206.
114. Г. П. Гуринович, А. И. Пацко, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **27**, 772 (1963).
115. J.-G. Villar, L. Lindqvist, *С. г.*, **B264**, 1807 (1967).
116. П. А. Шахвердов, А. Н. Теренин, *ДАН*, **150**, 1311 (1963); **160**, 1141 (1965).
117. А. К. Чиби́сов, *Photochem. Photobiol.*, **10**, 331 (1969).
118. R. Livingston, *Quart. Rev.*, **14**, 174 (1960).
119. J. Frank, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **44**, 941 (1958).
120. R. Livingston, W. F. Watson, J. McArdle, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1542 (1949).
121. J. Fernandez, R. S. Becker, *J. Chem. Phys.*, **31**, 467 (1959).
122. M. Kasha, *Dis. Faraday Soc.*, **1950**, № 9, 14.
123. R. Platt, *Radiation Biology*, **3**, 94 (1956).
124. В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, А. А. Красновский, *ДАН*, **70**, 261 (1950).
125. R. L. Amster, G. Porter, *Proc. Roy. Soc.*, **A296**, 38 (1966).
126. E. W. Abrahamson, R. G. Adams, V. J. Wulfi, *J. Phys. Chem.*, **63**, 441 (1959).
127. E. W. Abrahamson, J. Marquisee, P. Gavuzzi, J. Roubie, *Ztschr. Elektrochem.*, **64**, 177 (1960).
128. W. Dawson, E. W. Abrahamson, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2542 (1962).
129. K.-H. Grellmann, R. Memming, R. Livingston, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 546 (1962).
130. Е. Рабинович, *Фотосинтез*, т. 3, ИЛ, М., 1959.
131. А. Н. Теренин, *Фотохимия хлорофилла и фотосинтез*, Изд. АН СССР, М., 1951.
132. Energy conversion by the photosynthetic apparatus, *Brookhaven Symposia in Biology*, № 19, N. Y., 1967.
133. J. L. Rosenberg, S. Takashima, R. Lumry, *Res. in Photosynthesis*, N. Y., 1957, стр. 85.
134. R. Moraw, H. T. Witt, *Ztschr. Phys. Chem. (N. F.)*, **29**, 25 (1961).
135. H. T. Witt, *Nobel Symposium 5, Interscience*, N. Y., 1967, стр. 261.
136. G. W. Robinson, *Energy conversion by the photosynthetic apparatus*, № 19, N. Y., 1967, стр. 16.
137. H. T. Witt, R. Moraw, *Ztschr. Phys. Chem. (N. F.)*, **20**, 253 (1959).
138. P. Mathis, *International Congress of Photosynthesis Research*, 1968, thesis, стр. 91.
139. G. Zieger, H. T. Witt, *Ztschr. Phys. Chem. (N. F.)*, **28**, 273 (1961).
140. R. Reich, G. Döring, H. T. Witt, *Там же*, **53**, 1 (1967).
141. G. Porter, M. W. Windsor, *Disc. Faraday Soc.*, **1954**, № 17, 178.
142. G. Porter, M. P. Wright, *Там же*, **1959**, № 27, 18.
143. R. Livingston, D. W. Tanner, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 765 (1958).
144. G. E. Heppell, *Photochem. Photobiol.*, **4**, 7 (1965).
145. R. Livingston, W. R. Ware, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2593 (1963).

146. G. Jackson, R. Livingston, Там же, **35**, 2182 (1961).
147. J. W. Hilpern, G. Porter, L. J. Stief, Proc. Roy. Soc., **A277**, 437 (1964).
148. H. Linschitz, C. Steel, J. Bell, J. Phys. Chem., **66**, 2574 (1962).
149. R. Livingston, P. J. McCartin, Там же, **67**, 2511 (1963).
150. А. К. Чибисов, А. В. Карякин, ДАН, **153**, 1132 (1963).
151. P. J. McCartin, Trans. Faraday Soc., **60**, 1 (1964).
152. W. H. Melhuish, R. Hardwick, Там же, **58**, 1908 (1962).
153. J. T. Dubois, F. Wilkinson, Appl. Spectr., **18**, 27 (1964).
154. L. Lindqvist, J. Phys. Chem., **67**, 1701 (1963).
155. G. Porter, P. West, Proc. Roy. Soc., **A279**, 302 (1964).
156. C. A. Parker, Adv. Photochem., **2**, 305 (1964).
157. K. Kikuchi, H. Kokubun, M. Koizumi, Ztschr. phys. Chem. (N. F.), **62**, 75, 79 (1968).
158. V. Kasche, L. Lindqvist, Photochem. Photobiol., **4**, 923 (1965).
159. В. Л. Ермолаев, А. Н. Теренин, Сб. Памяти Сергея Ивановича Вавилова, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 137.
160. А. Н. Теренин, В. Л. Ермолаев, ДАН, **85**, 547 (1952).
161. H. L. J. Bäckström, K. Sandros, Acta Chim. Scand., **12**, 823 (1958).
162. G. Porter, F. Wilkinson, Proc. Roy. Soc., **A264**, 1 (1961).
163. S. Kusunara, R. Hardwick, J. Chem. Phys., **41**, 3943 (1964).
164. G. Herkstroeter, G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4769 (1966).
165. A. Kellmann, L. Lindqvist, The triplet state, Cambridge, 1967, стр. 439.
166. A. Beckett, G. Porter, Trans. Faraday Soc., **59**, 2038 (1963).
167. M. Chessin, R. Livingston, T. G. Truscott, Там же, **62**, 1519 (1966).
168. А. К. Чибисов, А. В. Карякин, М. Е. Зубрилина, ДАН, **177**, 226 (1967).
169. А. К. Чибисов, А. В. Карякин, М. Е. Зубрилина, Биофизика, **14**, 739 (1969).
170. А. К. Chibisov, A. V. Karyakin, Progress in Photosynthesis Research, **2**, 575 (1969).
171. K. Sandros, H. L. J. Bäckström, Acta Chim. Scand., **16**, 958 (1962).
172. B. Stevens, M. P. Walker, Proc. Chem. Soc., **1964**, 26, 109.
173. H. E. A. Kramer, M. Hafner, Naturforsch., **24b**, 452 (1969).
174. F. Wilkinson, G. M. Seddon, K. Tickle, Ber. Bunsen. Phys. Chem., **72**, 315 (1968).
175. N. K. Bridge, G. Porter, Proc. Roy. Soc., **A244**, 259, 276 (1958).
176. B. Holmström, Bull. soc. chim. Belg., **71**, 869 (1962).
177. H. Linschitz, L. Pekkarinen, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2411 (1960).
178. V. Kasche, L. Lindqvist, J. Phys. Chem., **68**, 817 (1964).
179. A. Kira, S. Kato, M. Koizumi, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 122 (1966).
180. V. Kasche, Photochem. Photobiol., **6**, 643 (1967).
181. E. Fujimori, R. Livingston, Nature, **180**, 1036 (1957).
182. C. Steel, H. Linschitz, J. Phys. Chem., **66**, 2577 (1962).
183. В. А. Дагаев, Катализ безызлучательных переходов в антрацене некоторыми комплексными соединениями кобальта (II), никеля (II) и меди (II), Канд. диссертация, ИОНХ АН УССР, Киев, 1968.
184. A. J. Fry, R. S. H. Liu, G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4781 (1966).
185. L. Lindqvist, Acta Chim. Scand., **20**, 2067 (1966).
186. А. К. Чибисов, Б. И. Барашков, Г. П. Ройтман, А. В. Карякин, Сочетание по фотохимии растворов, «Наукова Думка», Киев, 1969, тезисы, стр. 4.
187. R. Livingston, P. J. McCartin, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1571 (1963).
188. А. К. Чибисов, А. В. Карякин, В. Б. Евстигнеев, Биофизика, **11**, 983 (1966).
189. А. К. Чибисов, А. В. Карякин, В. Б. Евстигнеев, И. Г. Назарова Там же, **10**, 1098 (1965).
190. D. F. Evans, Nature, **176**, 777 (1955).
191. C. A. Hutchison, B. W. Mangum, J. Chem. Phys., **29**, 952 (1958).
192. T. Förster, Ztschr. Elektrochem., **54**, 42, 531 (1950).
193. A. Weller, Ztschr. Phys. Chem. (N. F.), **3**, 238 (1955).
194. G. Porter, Science, **160**, 1299 (1968).
195. G. Porter, P. Suppan, Trans. Faraday Soc., **61**, 1664 (1965).
196. G. Porter, P. Suppan, Там же, **62**, 3375 (1966).
197. P. J. Wagner, G. S. Hammond, Adv. Photochem., **5**, 21 (1968).

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
АН СССР,
Москва