

УДК 543.42

## АССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЕЙ И ЕЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ

*В. И. Южаков*

Рассмотрены и обобщены теоретические данные о влиянии ассоциации молекул сложных органических соединений (красителей) в растворах на их электронные спектры и другие оптические характеристики. Описаны условия образования ассоциатов, влияние растворителей, концентрации и температуры на этот процесс. Рассмотрены методы определения констант ассоциации, структура и состав ассоциированных молекул. Приведены результаты работ по изучению люминесцирующих ассоциатов красителей, их триплетных состояний и путей дезактивации электронного возбуждения. Обсуждена природа сил, объединяющих молекулы красителей в ассоциаты. Дан анализ работ по концентрационному тушению люминесценции растворов красителей.

Библиография — 197 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2007
II. Экспериментальное изучение ассоциации. Условия образования и строение ассоциатов	2008
III. Теория спектров ассоциированных молекул	2015
IV. Люминесцирующие ассоциаты	2022
V. Триплетные состояния ассоциатов	2025
VI. Ассоциация и концентрационное тушение люминесценции	2028

### I. ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия появилось большое количество работ, посвященных изучению ассоциации молекул сложных органических соединений. Это вызвано как научным интересом к природе возбужденных электронных состояний и их роли в химических и биологических процессах и в фотохимических реакциях, так и широким использованием органических красителей в лазерной технике, в кинофототехнике и других областях. Например, в процессе фотосинтеза хлорофилл функционирует в ассоциированном состоянии, гемоглобин — в виде четырех субъединиц, причем гемовые группы находятся в тесном взаимодействии. Азотистые основания, входящие в состав нуклеиновых кислот, также взаимодействуют друг с другом, образуя молекулярный агрегат. Изучение различных свойств сложных молекул, находящихся в мономерном состоянии в растворах, осложняется различными видами межмолекулярного взаимодействия, поэтому исследования ассоциации позволяют глубже понять их внутримолекулярную энергетику.

Одним из важнейших и широко применяемым в технике классом соединений со сложным молекулярным строением являются органические красители. Красители — уникальные преобразователи световой энергии. Именно благодаря их фотофизическим свойствам — способности поглощать свет и преобразовывать его в излучение другой частоты, красители находят широкое техническое применение. Эти их свойства зависят от многих причин, в том числе и от межмолекулярного взаимо-

действия. Ассоциация молекул красителей существенным образом влияет на их фотофизические свойства, приводя либо к потере ими люминесцентной способности, либо к значительному перераспределению излучаемой энергии.

Изучение ассоциации молекул сложных органических соединений проводилось в многочисленных работах. Тем не менее до настоящего времени по ряду вопросов, таких, как, например, количественная связь миграции энергии возбуждения в растворах красителей с тушением люминесценции, которые тесно связаны с проблемами ассоциации, в литературе нет единого мнения. Также до конца не ясны все аспекты спектроскопического проявления ассоциации.

Цель данного обзора — изложение вопроса об ассоциации молекул красителей с точки зрения влияния этого процесса на их фотонику и спектральные изменения, возникающие при их агрегации. Рассмотрены ассоциаты молекул красителей, устойчивые в основном состоянии, которые образуются при слабом и промежуточном взаимодействиях; не рассматриваются агрегаты, образованные ковалентными связями (так называемые внутримолекулярные ассоциаты) и вопросы, связанные с образованием эксимеров и комплексов с переносом заряда.

## II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ АССОЦИИИ. УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И СТРОЕНИЕ АССОЦИАТОВ

Приемы, используемые для исследования агрегации сложных органических молекул, весьма разнообразны: методы, основанные на изучении диффузии<sup>1</sup>, проводимости<sup>2</sup>, рассеяния света<sup>3</sup>, методы полярографии<sup>4,5</sup> и электронного парамагнитного резонанса<sup>6</sup>. Наиболее широко применяются и дают наиболее плодотворные результаты спектроскопические методы (спектрофотометрия и люминесцентные методы). В данном обзоре приведены результаты изучения ассоциации с помощью спектроскопии.

Ассоциация молекул красителей обнаружена в различных растворителях, причем ее характер (степень и порядок ассоциации, строение агрегатов) существенно зависит от природы растворителя. Очень хорошо молекулы красителей ассоциируют в воде<sup>7-11</sup>, в смесях полярных и неполярных растворителей<sup>12-15</sup>. В полярных растворителях, где происходит сильная сольватация молекул красителей, их агрегация происходит при больших концентрациях<sup>16,17</sup>. В неполярных растворителях молекулы хлорофилла ассоциируют уже при небольших концентрациях<sup>18,19</sup>, однако красители в таких растворителях обычно не растворяются. Понижение температуры растворов усиливает ассоциацию<sup>20-27</sup>.

В большинстве работ, посвященных изучению ассоциации молекул сложных органических соединений, авторы констатируют наличие агрегации в различных растворителях, вычисляют константы мономер-димерного равновесия и теплоту ассоциации (энергию связи молекул), выделяют спектр ассоциатов, определяют степень (долю ассоциированных молекул) и порядок (число молекул в ассоциате) ассоциации.

Наиболее типичны три вида изменений в спектрах поглощения красителей при ассоциации их молекул: 1) образование узкой полосы (цианиновые красители); 2) падение поглощательной способности (тиазино-вые красители); 3) расщепление полосы поглощения на две и более полос (ксантоновые красители, акридиновые соединения и др.).

На рис. 1 приведены спектры поглощения раствора родамина 6Ж для различных концентраций в смеси этанола и  $\text{CCl}_4$ . Изменения спектров при увеличении концентрации красителя свидетельствуют об образовании ассоциатов родамина.

Наиболее сильно ассоциация проявляется в водных растворах. Шайбе<sup>28, 29</sup> обнаружил образование в воде сложных комплексов цианиновых красителей, получивших название «полимеров Шайбе». Увеличение концентрации таких соединений приводит к появлению в спектрах поглощения при  $c = 4 \cdot 10^{-3}$  г/мл новой очень узкой интенсивной полосы поглощения с  $\lambda_{\text{макс}} = 574$  нм. Полуширина этой полосы оказалась в  $\sim 6$  раз меньше, чем полуширина спектра поглощения разведенного раствора. Вязкость таких концентрированных растворов резко увеличивается; эти явления полностью обратимы при разбавлении или нагревании раствора. Ферстер<sup>30</sup> предложил модель полимеров Шайбе, согласно которой плоские молекулы красителя располагаются в ряд, эквидистантно друг за другом, и обладают свойством трансляционной симметрии. При этом, если осцилляторы отдельных молекул, входящих в полимер, имеют одинаковую амплитуду и фазу колебаний, то последние суммируются, что дает результирующий момент перехода, отличный от момента каждого составляющего осциллятора; это, по мнению Ферстера, и должно привести к появлению новой полосы поглощения и люминесценции. Малая ширина этой полосы связана с тем, что трансляционная симметрия имеется только вдоль оси полимера. В данном случае ширина определяется соответствующими разрешенными правилами отбора переходами. Образование ассоциатов молекул цианинов наблюдалось не только в воде, но и в ряде органических растворителей<sup>31</sup>, в которых узкие полосы в спектре поглощения появлялись не скачкообразно, а постепенно с увеличением концентрации растворов цианинов; при увеличении концентрации ассоциационный процесс лишь сильно ускоряется. Агрегаты цианиновых красителей, которые образуются в водно-этанольных растворах<sup>32, 33</sup>, также имеют слоистую упорядоченную структуру с определенным расположением анионов между отдельными слоями. Этот вывод сделан на основании изучения концентрационных изменений спектров кругового дихроизма и спектров поглощения в ультрафиолетовой области.

Концентрационные и температурные эффекты в водных растворах родаминов 3В и 6Ж изучались в<sup>7</sup>, где исследовано влияние рН на состояние красителя и описан метод определения степени ассоциации растворов. Исследование ассоциации конго красного, метиленового, голубого, кристаллического фиолетового и других красителей в воде и водно-спиртовых растворах проведено в<sup>5, 34, 35</sup> с помощью как спектроскопических, так и полярографических методов. Авторы этих работ получили противоречивые результаты о составе ассоциатов. Так, по их данным ассоциаты кристаллического фиолетового состоят из 5—6 молекул. Однако в<sup>9</sup> отмечалось, что этот краситель образует смесь ассоциатов и с ростом концентрации число молекул в ассоциате растет. Оценка этого числа по результатам измерения диффузии<sup>1</sup> дала 18 молекул, а для веществ, аналогичных изучаемым в<sup>32</sup>, получен порядок ассоциации 2—3.

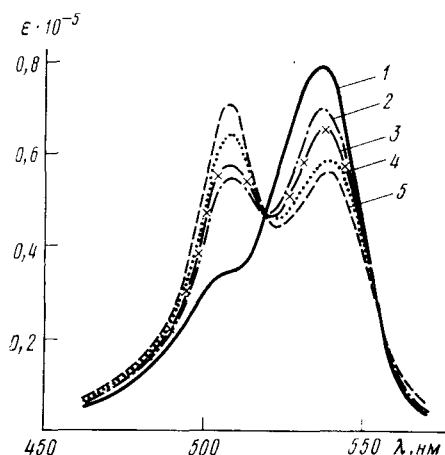


Рис. 1. Спектры поглощения растворов родамина 6Ж в смеси этанола и  $\text{CCl}_4$  в зависимости от концентрации: 1 —  $1,0 \cdot 10^{-4}$ , 2 —  $6,4 \cdot 10^{-4}$ , 3 —  $1,0 \cdot 10^{-3}$ , 4 —  $2,5 \cdot 10^{-3}$ , 5 —  $4,0 \cdot 10^{-3}$  М

При повышении концентрации красителей и понижении температуры равновесие между их мономерными молекулами и ассоциированными сдвигается в сторону ассоциатов. Исследованию указанных вопросов для ксантовых красителей в водных растворах посвящен ряд работ<sup>47, 36-42</sup>. В предположении о том, что ассоциаты этих красителей — димеры, развиты методы выделения их спектров поглощения, рассчитаны константы мономер-димерного равновесия, изучены химические релаксации.

Влияние растворителя на процессы агрегации определяется тем, в какой степени способствует или препятствует объединению молекул красителей окружающая их сольватная оболочка. Добавление органических растворителей в водные растворы оказывает существенное влияние на ассоциационный процесс молекул красителей<sup>8, 43-45</sup>, подавляя их ассоциацию. В спектрах поглощения водно-глицериновых растворов пиронина и фуксина в зависимости от концентрации ( $5 \cdot 10^{-2}$ — $5 \cdot 10^{-6}$  М) при комнатной температуре и при 80 К обнаружены полосы димеров и тримеров<sup>43</sup>; эти спектральные изменения хорошо объясняются в рамках экситонной теории.

Образование ассоциатов в водных растворах обнаружено для тиазиновых красителей<sup>46</sup> (димеры), для акридина оранжевого и метиленового голубого<sup>47</sup> (сложные полимеры), для бонадура красного<sup>48</sup> (димеризация за счет водородной связи с теплотой димеризации  $\sim 6$  ккал/моль).

Образование ассоциатов может происходить и между различными молекулами. Однако вопрос об образовании разнородных ассоциатов сложных органических соединений изучен недостаточно. Имеется небольшое число работ, посвященных этой теме<sup>40, 49-51</sup>. В работе<sup>51</sup> установлено, что при увеличении концентрации акридинового оранжевого и родамина 6Ж в водном растворе метиленового голубого происходит падение поглощательной способности как в полосе метиленового голубого ( $\lambda_{\text{макс}} = 664$  нм), так и в полосе акридинового оранжевого ( $\lambda_{\text{макс}} = 492$  нм) и родамина 6Ж ( $\lambda_{\text{макс}} = 526$  нм); в первом случае новые полосы поглощения не возникают. Такое поведение спектров поглощения указанных систем свидетельствует об образовании разнородных ассоциатов (энергия их связи равна 12 ккал/моль в первом случае и 7 ккал/моль во втором). Изучение таких агрегатов представляет существенный интерес для дальнейшего развития теории ассоциации сложных органических молекул.

Долгое время оставался нерешенным вопрос, могут ли молекулы красителей ассоциировать в растворах полярных органических растворителей. Трудность его решения заключалась в том, что электронные спектры поглощения таких растворов не изменяются в широких пределах концентраций<sup>52</sup>. Однако с помощью измерения концентрационной зависимости среднего значения молекулярной массы родаминовых красителей в спиртовых растворах установлено<sup>46</sup>, что и в этом случае образуются ассоциаты. Косвенным путем это было показано и в<sup>53</sup>. Степень ассоциации в таких высококонцентрированных растворах достигает 16%<sup>46</sup>. Ассоциаты в спиртовых растворах родаминовых красителей обнаружены и при изучении спектров ЭПР<sup>6</sup>. Тем не менее и в последние годы продолжают появляться работы, в которых на основании отсутствия изменений спектров поглощения делается вывод об отсутствии агрегации молекул красителей в спиртовых растворах<sup>37, 54</sup>. Это связано с тем, что степень ассоциации молекул красителей в полярных органических растворителях незначительна<sup>46</sup>, а спектр поглощения образующихся ассоциатов близок к спектру поглощения мономеров.

Изучение роли аниона в ассоциационном процессе<sup>55, 56</sup> для различных растворителей показало, что природа аниона не оказывает существенного влияния на агрегацию молекул красителей. Структура же молекул красителей сильно влияет на развитие ассоциации<sup>57-59</sup>, что будет обсуждено ниже. Влияние температуры на ассоциационный процесс молекул ксантеновых красителей исследовано в<sup>26, 60-62</sup>. Изучение ультрафиолетовых спектров поглощения акридинов в интервале от 20 до  $-140^\circ\text{C}$ <sup>63</sup> позволило сделать вывод, что при охлаждении имеет место димерная ассоциация с участием водородных связей групп NH.

Обычно исследование ассоциации молекул красителей сводится к определению ряда констант, среди которых важное значение имеют число молекул в ассоциатах  $n$  и константа агрегации  $K_n$ . Из спектроскопических данных эти константы трудно определять, так как число неизвестных больше числа уравнений, которые можно составить. В<sup>20</sup> указанные трудности преодолеваются с помощью уравнения:

$$\lg [C_0(\varepsilon - \varepsilon_1)] = n \lg [C_0(\varepsilon - \varepsilon_n/n)] + \lg [K_n n (\varepsilon_1 - \varepsilon_n/n)^{1-n}],$$

где  $\varepsilon$  — наблюдаемое поглощение при определенной длине волны,  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_n$  — поглощение мономера и ассоциата,  $C_0$  — общая концентрация красителя в растворе. Строя зависимость  $\lg C_0(\varepsilon - \varepsilon_1)$  от  $\lg C_0(\varepsilon - \varepsilon_n/n)$ , можно определить порядок агрегации  $n$  из угла наклона полученной прямой к оси абсцисс, а  $K_n$  — из пересечения этой прямой с осью ординат. Трудность этого метода заключается в том, что необходимо точно знать величины  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_n/n$ .

Другие графические методы были предложены в<sup>64</sup>. Эти методы авторы называли «методом максимального наклона» и «методом оптимального отклонения». Указанные методы позволяют установить молярный коэффициент поглощения и число молекул в агрегатах красителей, если существует равновесие между мономерами, ассоциатами и известен спектр поглощения мономеров. Сравнение обоих методов<sup>65</sup> показало, что они дают согласующиеся результаты. В<sup>66</sup> приведен метод определения порядка ассоциации красителей с помощью изучения отклонения от закона Бера.

Большой интерес для теории ассоциации сложных молекул представляет знание геометрического строения агрегатов. В частности, это может способствовать выяснению природы сил, объединяющих молекулы красителей в ассоциаты. Хотя, по-видимому, в различных случаях геометрия ассоциатов может быть самая разнообразная, обычно при теоретических расчетах структуру их предполагают упорядоченной<sup>67-70</sup>. Спектры растворов красителей, в которых их молекулы находятся в ассоциированном состоянии, очень часто также указывают на такую упорядоченность. В случае «сэндвичевой» структуры агрегатов угол между плоскостями ассоциированных молекул  $\varphi$  рассчитывается по формуле<sup>67, 71-76</sup>:

$$\mu_K/\mu_D = (1 + \cos \varphi)/(1 - \cos \varphi), \quad (2)$$

где  $\mu_K$  и  $\mu_D$  — моменты электронного перехода для коротковолновой и длинноволновой полос поглощения димера, которые вычисляются с помощью соотношения  $\mu^2 = 1,09 \cdot 10^{-19} \int \alpha(\nu) d\nu$  ( $\alpha(\nu)$  — спектр поглощения соответствующей полосы). Моменты перехода связаны с силой осциллятора  $f$  следующим соотношением:

$$f = 8\pi^2 m_e c g \nu \mu^2 / 3 h e^2 \quad (3)$$

где  $\nu$  — частота в  $\text{см}^{-1}$ ,  $m_e$  и  $e$  — масса и заряд электрона,  $g$  — вырождение возбужденного состояния,  $\alpha(\nu)$  — спектр поглощения соответствующей

шей полосы. Определенную трудность представляет разделение спектра димера на длинноволновую и коротковолновую полосы. Методы такого разделения в частных, но практически важных случаях, разработаны в <sup>77, 78</sup>.

Для решения указанных выше вопросов необходимо также знание концентрации ассоциатов в растворе. Эту концентрацию можно определить по спектрам поглощения <sup>79</sup>, с помощью измерения среднечисленной молекулярной массы <sup>16</sup>. В <sup>80</sup> предложен метод определения концентрации димеров и констант равновесия процесса их образования, основанный на измерении концентрационной зависимости степени поляризации и квантового выхода люминесценции. Для водно-глицериновых растворов показано хорошее согласие результатов, полученных этим методом и спектрофотометрическим. Указанный метод удобен, когда зависимость спектров поглощения от концентрации незначительна.

Очень часто в работах, посвященных изучению ассоциации, считают образующиеся агрегаты димерами. Однако, когда определяется порядок ассоциации, то опыт показывает, что это далеко не всегда так. Например, при исследовании концентрированных растворов 1,1-диэтил-2,2-цианинбромида при низких температурах <sup>81</sup> удалось разрешить отдельные полосы поглощения, отнесенные к димерам (483 нм), тримерам (465 нм) и тетрамерам (458 нм). При этом на основании спектроскопических данных сделан вывод о существовании нескольких форм агрегатов: агрегаты с перпендикулярным расположением взаимодействующих молекул к длинной оси агрегата и в виде левой и правой геликоидальных структур с восьмью мономерами в витке спирали. Изучение спектров поглощения и люминесценции флуоресцеина, эозина, эритрозина, пиронина и фуксина при различных концентрациях и температурах <sup>43, 82</sup> показало, что по мере увеличения концентрации красителей в спектрах происходят характерные изменения, обусловленные образованием димеров и более сложных агрегатов. Электронные спектры таких агрегатов приобретают частично экситонный характер.

Исследование процесса ассоциации родаминов С, 3В, 6Ж и незамещенного родамина в различных растворителях при 9° и 22° С <sup>17, 83, 84</sup> позволило получить константы агрегации и сделать вывод о геометрическом расположении молекул в димерах («в столу» в воде и «в стык» в этаноле). При изучении азуленов в изопентанметилциклогексановых стеклах при 77 К и  $c \sim 10^{-3}$  М <sup>85</sup> показано, что в них образуются димеры, и рассчитаны их уровни энергии. Люминесценция таких димеров не обнаружена. В <sup>16, 26</sup> установлено, что в концентрированных спиртовых растворах родаминовых красителей при комнатной температуре и при их охлаждении образуются сложные ассоциаты с шестью молекулами красителя в ассоциате. Молекулы расположены «в стык», и угол между ними уменьшается при понижении температуры растворов. В <sup>86</sup> изучена геометрическая структура агрегатов цианиновых красителей в различных растворителях с помощью электронной микроскопии, оптической микроскопии, дифракции рентгеновских лучей и спектров поглощения. Полученные результаты позволяют предполагать, что плоскости молекул в ассоциатах параллельны, т. е. агрегаты имеют «сэндвичевую» структуру. Авторами произведено разделение полос поглощения для небольших агрегатов вплоть до пентамеров.

На основе изучения электронных спектров ряда соединений в ЭПА (смесь эфира, пентана и этанола) в <sup>87</sup> сделано интересное предположение, что спектральные изменения при переходе к димерам обусловлены в основном изменением геометрии самого мономера, а расщепление уровней играет второстепенную роль. Однако это предположение едва ли следует считать достаточно обоснованным.

Знание геометрического строения ассоциатов может оказаться важным для выяснения природы сил, объединяющих молекулы красителей в ассоциаты. Этому вопросу в литературе уделено совершенно недостаточное внимание, что, очевидно, связано с большой сложностью межмолекулярных взаимодействий в растворах органических соединений. Авторы<sup>88</sup> приходят к выводу, что димеры тионина и метиленового голубого образуются за счет сил Ван-дер-Ваальса. Свободная энергия димеризации метиленового голубого в воде при 26,7°С получена равной 4,9 ккал/моль.

Согласно теории межмолекулярных взаимодействий<sup>89, 90</sup>, энергия притяжения двух одинаковых молекул, обладающих длинноволновой полосой поглощения с максимумом при  $\lambda_0$ , пропорциональна  $f^2\lambda_0^3$ , где  $f$  — сила осциллятора. Так как значения  $f$  и  $\lambda_0$  — большие у красителей, то и силы притяжения между молекулами красителей при достаточном их сближении должны быть больше, чем у соответствующих бесцветных форм. Эти силы объединяют молекулы красителей в димеры или более сложные ассоциаты. К диполь-дипольному взаимодействию Лондона<sup>89</sup> в случае красителей могут быть добавлены члены, учитывающие диполь-квадрупольное и квадруполь-квадрупольное взаимодействия, вычисленные в<sup>90</sup>.

Расчеты, выполненные Коулсоном и Девисом<sup>91</sup>, показали, что для больших молекул с мощными  $\pi$ -электронными облаками дисперсионные силы, которые вносят наибольший вклад в энергию взаимодействия молекул за счет сил Ван-дер-Ваальса, могут достигать значительной величины (десятков ккал/моль) при малых межмолекулярных расстояниях. Эти расчеты выполнены для простых по сравнению с красителями молекул.

Теория ван-дер-ваальсовых сил построена на предположении, что расстояния между взаимодействующими молекулами больше их поперечных размеров<sup>92, 93</sup>.

При малых межмолекулярных расстояниях, характерных для высококонцентрированных растворов, вероятно, могут приобрести значение и силы, убывающие быстрее, чем  $1/R^6$ , например, силы, связанные с квадрупольным взаимодействием. Обычно считается, что величина ван-дер-ваальсового взаимодействия для молекул красителей не превышает 2 ккал/моль<sup>10, 11</sup>. Однако, по-видимому, это нельзя считать ни точно установленным теоретическим фактом (для больших молекул типа красителей энергия связи строго не рассчитана), ни точными экспериментальными данными (попытки количественной проверки теории универсальных молекулярных сил не могли дать достаточно убедительных результатов, так как все они основаны на измерении интегральных эффектов, которые зависят от взаимодействия многих молекул, находящихся на различных расстояниях<sup>94</sup>). Точку зрения, согласно которой ассоциация молекул красителей происходит за счет сил Ван-дер-Ваальса, разделяют и другие авторы<sup>30, 31, 95—99</sup>, которые исследовали ассоциацию молекул различных соединений в различных растворителях.

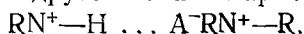
Другая точка зрения заключается в том, что объединение молекул красителей в ассоциаты происходит за счет водородных связей. На примере большого ряда красителей показано, что представлению о дисперсионных силах, играющих основную роль при образовании ассоциатов, противоречат многие экспериментальные факты. Это прежде всего резкая зависимость эффективности ассоциационного процесса от природы используемых растворителей и структуры молекул красителей<sup>13, 93, 100—102</sup>. Концентрационные изменения спектров поглоще-

ния, свидетельствующие о развитии ассоциации молекул красителей в растворах, наблюдаются у соединений, молекулы которых имеют активные N—H-группы. Спектры растворов красителей, молекулы которых не имеют таких групп, не изменяются в тех же растворителях при увеличении их концентрации, что, по мнению авторов перечисленных работ, свидетельствует об отсутствии ассоциации.

Водородные связи могут образовываться либо непосредственно между молекулами красителей, либо объединение последних происходит при помощи молекул воды, выполняющих роль промежуточных мостиков. Наличие межмолекулярных водородных связей  $\text{>N—H...}$

$\text{...O=C<}$  и  $\text{>N—H...O<}$  установлено для родамина 6Ж и по инфракрасным спектрам поглощения<sup>103–105</sup>. В смесях хлороформа с  $\text{CCl}_4$  у этого красителя при увеличении содержания неполярного компонента происходит заметное уменьшение интенсивности полосы свободных N—H-колебаний ( $\nu_{\text{макс}} = 3445 \text{ см}^{-1}$ ) и рост интенсивности широкой полосы, значительно смещенной в сторону длинных волн ( $\nu_{\text{макс}} = 3200 \text{ см}^{-1}$ ). Это указывает на появление N—H-колебаний, возмущенных водородной связью. Аналогичные изменения ИК-спектров растворов происходят при увеличении концентрации красителя и понижении температуры раствора<sup>106</sup>.

Анализ многочисленных экспериментальных данных, полученных для растворов ксантеновых и трифенилметановых красителей<sup>105</sup>, показал, что их ассоциаты образуются при объединении двух ионных пар с помощью водородных связей, возникающих между N—H-группой катиона одной и анионом другой ионной пары:



На основную роль водородных связей при ассоциации молекул красителей в водных и водно-спиртовых растворах, а также в бинарных смесях полярных и неполярных растворителей указывается и в других работах<sup>60, 107, 108</sup>.

Однако следует отметить, что в указанных работах предполагается, что в полярных органических растворителях ассоциации молекул красителей не происходит<sup>109–111</sup> вследствие того, что активные N—H-группы молекул красителей «заняты» молекулами растворителей. Как показало дальнейшее изучение этого вопроса<sup>16</sup>, при больших концентрациях красителей образуются ассоциаты молекул, имеющих активные N—H-группы (родамины Ж, 6Ж и др.) и не имеющих их (родамины С, 3В, S и др.), причем в первом случае ассоциация молекул красителей начинается при меньших концентрациях. По-видимому, это свидетельствует о том, что ассоциация за счет водородных связей в определенной степени имеет место и в спиртовых растворах. Во втором случае ассоциаты, очевидно, образуются за счет сил Ван-дер-Ваальса. На это указывает и то, что ассоциаты в таких растворах являются сложными ( $\sim 6$  молекул в одном агрегате). Энергия связи пары молекул в таких ассоциатах для всех родаминов составляет  $\sim 4 \text{ ккал/моль}$ <sup>26</sup>, т. е. приближается к значению энергии водородной связи.

В некоторых работах предполагается, что за образование ассоциатов красителей ответственны гидрофобные силы<sup>107</sup> и взаимодействие их молекул с сопутствующими анионами<sup>56, 112</sup>. Изучение красителей родаминового ряда показало, что склонность к ассоциации растет с увеличением числа и размера алкильных заместителей<sup>54</sup>.

По-видимому, вопрос о природе сил, объединяющих молекулы красителей в ассоциаты, должен решаться в каждом конкретном случае по-своему. Обобщать несколько примеров на все случаи не имеет



смысла. Силы же Ван-дер-Ваальса, как универсальные силы, всегда действуют между молекулами красителей на достаточно близком расстоянии.

Однако теории, объясняющие спектральные изменения, происходящие при ассоциации молекул красителей, не учитывают природу межмолекулярных взаимодействий.

### III. ТЕОРИЯ СПЕКТРОВ АССОЦИИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ

Теория Ферстера<sup>30, 113</sup>, описывающая спектральные свойства молекулярных агрегатов, разработана только для димеров. Предполагается, что ассоциаты состоят из двух мономерных молекул красителей, плоскости которых расположены параллельно друг другу. Такая димерная молекула, кроме элементов симметрии мономера, имеет дополнительную ось симметрии второго порядка. Моменты переходов (осцилляторы) этих молекул в видимой области спектра поглощения также направлены параллельно друг другу. Вследствие тепловых колебаний или структурной асимметрии параллельность может нарушаться. Для такой модели колебания осцилляторов обеих молекул можно представить в виде двух нормальных колебаний различной частоты, в каждом из которых участвуют отдельные осцилляторы с одинаковыми амплитудами. Однако колебания одних осцилляторов имеют одинаковую фазу, а других — отличающуюся на  $180^\circ$ , т. е. колебания могут быть симметричными и антисимметричными.

Схематически колебания отдельных осцилляторов можно изобразить следующим образом:



Симметричные колебания дают результирующий дипольный момент, отличный от нуля; для антисимметричных колебаний изменения моментов отдельных осцилляторов компенсируют друг друга. Поэтому при поглощении и излучении света возбуждаются только симметричные колебания диполя, в то время как антисимметричные колебания являются неактивными. Оба типа колебаний имеют различную собственную частоту, и разница частот обусловлена электрическим сопряжением обоих осцилляторов. Это сопряжение вызывает в случае симметричного колебания усиление, а в случае антисимметричного колебания — ослабление силы, возвращающей осцилляторы к положению равновесия. В результате по сравнению с колебанием мономерного осциллятора симметричное сопряженное колебание имеет более высокую собственную частоту, а антисимметричное — более низкую.

Таким образом, полоса электронного перехода при сближении двух молекул расщепляется. Однако при антисимметричном колебании суммарный дипольный момент димера не изменяется, и в спектре поглощения проявляется только переход, связанный с симметричными колебаниями осцилляторов, т. е. имеющий более высокую частоту. Это приводит к наблюдаемому на опыте коротковолновому смещению полосы поглощения при димеризации молекул красителей. Так как переход, соответствующий антисимметричным колебаниям, т. е. переход с нижнего возбужденного уровня запрещен, то люминесценция димеров отсутствует.

Такое представление не может объяснить тот факт, что часто спектры димеров красителей состоят из двух полос. По теории Ферстера, наблюдение таких спектров было бы невозможным вследствие метастабильности возбужденного состояния с меньшей энергией. Поэтому

Ферстер предполагает, что в таких случаях энергия связи ассоциатов небольшая, и осцилляторы обеих молекул в основном состоянии не достигают параллельного направления.

Применяя метод свободного электрона к рассмотрению системы, состоящей из двух мономеров, каждый из которых имеет в свободном состоянии два электронных уровня, Никитин<sup>114</sup> получил одинаковое расщепление уровней энергии основного и возбужденного состояний, между которыми возможны четыре электронных перехода. Два из них имеют одинаковую энергию, равную энергии перехода в мономере. Два других перехода смещены — частота одного из этих переходов меньше, а другого — больше частоты переходов в мономере. Вероятности двух последних переходов оказались гораздо больше суммы вероятностей переходов с одинаковой частотой. Таким образом, расчет Никитина качественно предсказывает расщепление полосы поглощения мономеров на две компоненты при образовании димеров. Теория Ферстера и Никитина объясняют только факт смещения и расщепления спектра поглощения при ассоциации молекул красителей. Количественных соотношений для расчета величины расщепления они не дают.

Симпсон с сотр.<sup>115, 116</sup> выполнили квантовомеханический расчет димеров красителей, предполагая, что молекулярные плоскости их катионов в димере параллельны («сэндвич»), и пренебрегая взаимодействием между соответствующими мономерам частям электронной волновой функции для основного состояния и дважды вырожденного первого возбужденного состояния. Таким образом, предполагается, что волновая функция основного состояния димера имеет вид  $\psi_1\psi_2$ , а возбужденного состояния —  $\psi_1^*\psi_2$  и  $\psi_1\psi_2^*$ , где  $\psi_1$  и  $\psi_2$  — волновые функции отдельных молекул 1 и 2, образующих димер, а звездочка означает электронное возбуждение.

При расчетах в качестве потенциала взаимодействия молекул Симпсон и сотр. использовали выражение:

$$V = (-2\Sigma z_1\Sigma z_2 + \Sigma x_1\Sigma x_2 + \Sigma y_1\Sigma y_2) e^2/R^3, \quad (4)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $R$  — расстояние между молекулами,  $x$ ,  $y$  и  $z$  — координаты электронов соответствующих молекул. Точная волновая функция для возбужденного состояния будет иметь вид:

$$\Psi_{\pm} = 2^{-1/2} (\psi_1^*\psi_2 \pm \psi_1\psi_2^*). \quad (5)$$

Авторы<sup>115, 116</sup> показали, что в случае сильного взаимодействия молекул красителей 1 и 2 в димере энергия взаимодействия в дипольном приближении равна:

$$W_{\pm} = \pm \bar{m}_1\bar{m}_2/R^3, \quad (6)$$

где, например,  $x$ -компонента дипольного момента перехода  $\bar{m}_1$  может быть записана

$$(m_1)_x = e \int \psi_1 \Sigma x_1 \psi_1^* d\tau_1. \quad (7)$$

Момент перехода для поглощения димера дается выражением

$$\bar{m}_{\pm} = 2^{-1/2} (\bar{m}_1 \pm \bar{m}_2). \quad (8)$$

Если расположение молекул таково, что  $\bar{m}_1 = -\bar{m}_2$ , то момент перехода при поглощении кванта света на нижний из возбужденных расщепленных уровней с энергией  $W_+$  равен нулю, а момент перехода на более высокий из этих уровней с энергией  $W_-$  равен  $2^{1/2}\bar{m}_1$ , что соответ-

ствует увеличению интенсивности поглощения в два раза по сравнению с мономерной молекулой.

Авторы<sup>115, 116</sup> обосновывают согласие своей модели с опытом тем, что обычно в спектре димера коротковолновая полоса поглощения более интенсивна, чем длинноволновая; появление же последней объясняется нестрогой параллельностью плоскостей молекул красителей в агрегате. В их модели расстояние между одинаковыми молекулами в димере выражается через энергию расщепления уровней по формуле:

$$\Delta W = W_- - W_+ = 2 |\bar{m}_1|_2 / R^3. \quad (9)$$

Де-Во<sup>117, 118</sup> была развита полуклассическая теория электронных спектров поглощения ассоциатов со слабой связью, в которой в качестве нулевого приближения волновой функции каждого мономера использовалось приближение Борна — Оппенгеймера в электронной и колебательной частях. Используя первый порядок теории возмущения, Де-Во вывел уравнения, связывающие коэффициент экстинкции полосы ассоциата с параметрами спектров образующих его мономеров.

Основное предположение Де-Во заключается в том, что оптические свойства каждого мономера можно описать одной или несколькими одномерными комплексными поляризуемостями с различными направлениями поляризации и частотной зависимостью. Ассоциат характеризуется  $M$  различными поляризуемостями  $\alpha_i^0(\nu)$ , принадлежащими  $N$  мономерам ( $M \geq N$ ), а направление их поляризации — единичными векторами  $\mathbf{e}_i$ , где  $i$  изменяется от 1 до  $M$ . В квантовой теории поляризуемость соответствует дипольному моменту перехода из основного в возбужденное электронное состояние. Вектор  $\mathbf{e}_i$  имеет то же направление, что и электронный момент перехода  $\mu_i^0$ .

Предполагается, что ассоциат состоит из  $N$  мономеров, и его размеры малы по сравнению с длиной волны падающего света. Поэтому можно пренебречь эффектом запаздывания и считать электрическое поле падающего света в пределах ассоциата одинаковым. Поляризуемость каждого мономера определяется величиной локального поля, в котором находится мономер (поле падающего света плюс поле других мономеров). Действительная часть поляризуемости описывает поляризацию в фазе с электрическим полем падающего света, а мнимая — сдвинутую по фазе поляризацию, вызывающую поглощение света.

Если  $\epsilon_i(\nu)$  — молярный коэффициент экстинкции изолированного мономера, то действительная и мнимая части  $\alpha_i^0(\nu)$  даются уравнениями:

$$\operatorname{Re} \alpha_i^0(\nu) = \frac{6 \cdot 2303c}{8\pi^3 N_0} \int \frac{r_i(x) dx}{x^2 - \nu^2} \equiv R_i(\nu), \quad (10)$$

$$\operatorname{Im} \alpha_i^0(\nu) = - \frac{3 \cdot 2303c}{8\pi^2 N_0} \cdot \frac{\epsilon_i(\nu)}{\nu} \equiv I_i(\nu), \quad (11)$$

где  $c$  — скорость света,  $N_0$  — число Авогадро. Здесь используется главное значение интеграла.

Если агрегат находится в поле  $\mathbf{E}$  плоскополяризованного света частоты  $\nu$ , то каждый из  $N$  мономеров испытывает поляризацию, зависящую от падающего поля и поля других мономеров. Комплексная амплитуда индуцированного момента поляризуемости отдельного мономера записывается в виде:

$$m_i(\nu) = \alpha_i^0(\nu) \left[ \mathbf{e}_i \mathbf{E} - \sum_{j=1}^M G_{ij} m_j(\nu) \right]. \quad (12)$$

Выражение в скобках — амплитуда локального поля вдоль  $\mathbf{e}_i$ . Это уравнение выражает индуцированный момент поляризуемости  $i$ -того мономера как линейную функцию от индуцированных моментов всех других мономеров, входящих в агрегат. Коэффициент взаимодействия  $G_{ij}$  интерпретируется как энергия кулоновского взаимодействия между двумя точечными диполями с дипольными моментами, ориентированными вдоль  $\mathbf{e}_i$  и  $\mathbf{e}_j$ . В точечно-дипольном приближении эти коэффициенты даются выражениями:

$$G_{ij} = r_{ij}^{-3} [\mathbf{e}_i \mathbf{e}_j - 3(\mathbf{e}_i \mathbf{e}_{ij}) \mathbf{e}_j \mathbf{e}_{ij}], \quad (13)$$

где  $\mathbf{e}_{ij}$  — единичный вектор вдоль линии, соединяющей  $i$ -тый и  $j$ -тый мономеры,  $r_{ij}$  — расстояние между ними.

Для агрегатов со значительным взаимодействием между мономерами автор<sup>117, 118</sup> использует выражение плотности перехода:

$$G_{ij} = V_{ij} / |\mu_i| |\mu_j|, \quad (14)$$

где  $V_{ij}$  — энергия кулоновского взаимодействия между плотностями заряда двух молекул.

Решая  $M$  уравнений типа (12), записанных в матричной форме, можно рассчитать оптические свойства агрегата. Для димера с одной поляризуемостью у каждого мономера ( $N=M=2$ ) коэффициент экстинкции равен

$$\varepsilon_d(\nu) = \sum_i \sum_{j \neq i} \varepsilon_i(\nu) \frac{1 - 2G_{12} R_j \mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2 + G_{12}^2 (I_1 I_2 + R_j^2)}{[1 - G_{12}^2 (R_1 R_2 - I_1 I_2)]^2 + [G_{12}^2 (R_2 I_1 + R_1 I_2)]^2} \quad (15)$$

В работе Де-Во<sup>118</sup> получена формула, позволяющая выразить  $G_{12}$  через экспериментально измеряемые величины. Для димера  $G_{12}$  можно определить из уравнения:

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon^0(\nu) [1 - 2R(\nu) G_{12} (\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2)],$$

где  $\varepsilon^0(\nu)$  и  $\varepsilon(\nu)$  — коэффициенты поглощения мономера и димера. Зная коэффициент поглощения мономера и димера для определенного значения  $\nu$  и вычислив  $R(\nu)$ , можно определить  $G_{12}$ .

Экспериментальное изучение оптических характеристик мономеров, димеров и более сложных ассоциатов красителей<sup>119–121</sup> показало, что между теорией Де-Во и экспериментом имеется только качественное согласие.

В настоящее время основной теорией, объясняющей спектральные закономерности, возникающие при агрегации молекул красителей, является экситонная теория. Экситонная модель, разработанная Давыдовым<sup>122</sup> для молекулярных кристаллов, была использована рядом авторов<sup>67–70</sup> для разработки теоретического метода исследования спектров ассоциатов. Для агрегата из  $N$  молекул экситонная зона состоит из  $N$  дискретных уровней. Дипольные переходы в такой системе разрешены лишь для одного или нескольких (небольшого числа, равного числу молекул в ассоциате) экситонных состояний. Энергия и волновая функция основного состояния агрегата такие же, что и у мономеров.

Волновая функция основного состояния димера имеет вид

$$\Psi_0 = \psi_1 \cdot \psi_2, \quad (16)$$

где  $\psi_1$  и  $\psi_2$  — волновые функции основного состояния свободных мономеров. Гамильтониан для димера:

$$H = H_1 + H_2 + V_{12}, \quad (17)$$

где  $H_1$  и  $H_2$  — гамильтонианы для изолированных молекул 1 и 2,  $V_{12}$  — потенциал межмолекулярного взаимодействия (кулоновский потенциал, аппроксимированный точечно-дипольными членами в точечно-мультипольном разложении). Энергия основного состояния димера получается из уравнения Шредингера:

$$E_0 = \iint \psi_1 \psi_2 H \psi_1 \psi_2 d\tau_1 d\tau_2 \quad (18)$$

или

$$E_0 = E_1^0 + E_2^0 + \iint \psi_1 \psi_2 (V_{12}) \psi_1 \psi_2 d\tau_1 d\tau_2. \quad (19)$$

Последний член соответствует энергии взаимодействия Ван-дер-Ваальса между основными состояниями молекул 1 и 2,  $E_1^0$  и  $E_2^0$  — энергии основного состояния изолированных молекул.

Волновые функции возбужденного состояния димера записываются в виде:

$$\Psi_E = r\psi_1^*\psi_2 + s\psi_1\psi_2^*, \quad (20)$$

где  $\psi_1^*$  и  $\psi_2^*$  — волновые функции возбужденного состояния (с энергией  $E_1^*$  и  $E_2^*$ ),  $r$  и  $s$  — коэффициенты, которые надо определить. Уравнение Шредингера для возбужденного состояния:

$$H(r\psi_1^*\psi_2 + s\psi_1\psi_2^*) = E_E(r\psi_1^*\psi_2 + s\psi_1\psi_2^*). \quad (21)$$

Умножая обе части этого уравнения на  $\psi_1^*\psi_2$ , интегрируя по координатам молекул 1 и 2 и повторяя этот процесс для  $\psi_1\psi_2^*$ , приходим к двум уравнениям, содержащим члены, симметричные относительно индексов 1 и 2:

$$H_{11}(=H_{22}) = \iint \psi_1^*\psi_2 H \psi_1^*\psi_2 d\tau_1 d\tau_2, \quad (22)$$

$$H_{12}(=H_{21}) = \iint \psi_1^*\psi_2 H \psi_1\psi_2^* d\tau_1 d\tau_2.$$

Детерминант из коэффициентов  $r$  и  $s$  в этих уравнениях для нетривиальных решений равен нулю:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E_E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E_E \end{vmatrix} = 0. \quad (23)$$

Корни  $E_E$  ввиду эквивалентности членов (22) будут равны:

$$\begin{aligned} E_E' &= H_{11} + H_{12} \text{ для } \Psi_E = 2^{-1/2}(\psi_1^*\psi_2 + \psi_1\psi_2^*), \\ E_E'' &= H_{11} - H_{12} \text{ для } \Psi_E = 2^{-1/2}(\psi_1^*\psi_2 - \psi_1\psi_2^*). \end{aligned} \quad (24)$$

Вычисляя  $E_E'$  и  $E_E''$  мы имеем, благодаря условию ортонормированности для волновых функций для каждой молекулы:

$$E_E' = E_1^* + E_2 + \iint \psi_1^*\psi_2 (V_{12}) \psi_1^*\psi_2 d\tau_1 d\tau_2 + \iint \psi_1^*\psi_2 (V_{12}) \psi_1\psi_2^* d\tau_1 d\tau_2, \quad (25)$$

$$E_E'' = E_1^* + E_2 + \iint \psi_1^*\psi_2 (V_{12}) \psi_1^*\psi_2 d\tau_1 d\tau_2 - \iint \psi_1^*\psi_2 (V_{12}) \psi_1\psi_2^* d\tau_1 d\tau_2.$$

Последний член в уравнениях (25) есть член, описывающий экситонное расщепление:

$$\mathcal{E} = \iint \psi_1^*\psi_2 (V_{12}) \psi_1\psi_2^* d\tau_1 d\tau_2, \quad (26)$$

который в точечно-дипольном приближении становится равным

$$\mathcal{E} = \mathbf{M}_1 \mathbf{M}_2 / r^3 - 3 (\mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{r}) (\mathbf{M}_2 \cdot \mathbf{r}) / r^5 \quad (27)$$

и представляет собой энергию взаимодействия, обусловленную обменом энергией возбуждения между молекулами 1 и 2, находящихся на расстоянии  $r$ . Третий член в уравнениях (25) аналогичен соответствующему члену в уравнении (19) и соответствует ван-дер-ваальсовскому взаимодействию между возбужденной молекулой 1 и основным состоянием молекулы 2.  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$  — моменты перехода в молекулах 1 и 2,  $\mathbf{r}$  — вектор, направленный от молекулы 1 к молекуле 2.

Экситонная модель описывает резонансное расщепление возбужденных состояний сложных молекул. Основное состояние только смещено благодаря ван-дер-ваальсовскому взаимодействию по сравнению с основным состоянием исходных молекул.

При этом рассматриваются различные предельные случаи межмолекулярной связи. Практически критерием оценки межмолекулярной связи является соотношение между силой межмолекулярного электронного взаимодействия между возбужденными состояниями и силой внутримолекулярной электронно-колебательной связи<sup>116</sup>. Для случая сильной связи в качестве критерия используется соотношение

$$2U/\Delta\epsilon \gg 1, \quad (28)$$

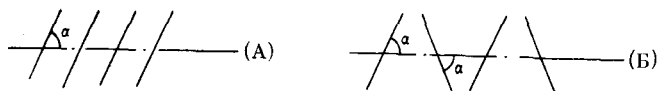
где  $2U$  — ширина экситонной полосы,  $\Delta\epsilon$  — ширина полосы Франка — Кондона соответствующего молекулярного электронного перехода в мономере. В качестве критерия слабой связи предложено обратное неравенство:

$$2U/\Delta\epsilon \ll 1. \quad (29)$$

В случае сильной связи электронная и колебательная волновые функции разделяются по Борну — Оппенгеймеру. Спектр поглощения димеров будет расщепляться, хотя одна из компонент электронного перехода может быть запрещена, и тогда она не проявляется в спектре. Для линейного полимера из  $N$  молекул в результате их взаимодействия возникает экситонная зона, состоящая из  $N$  дискретных экситонных состояний. Правила отбора для линейных полимеров разработали Мак-Ра и Каша<sup>67</sup>. Ширина полосы разрешенных компонент становится в этом случае очень узкой, так как возбуждение здесь «размазано» по многим молекулам, а каждая молекула обладает приблизительно такой же электронной структурой, как и молекула в основном состоянии, т. е. принцип Франка-Кондона разрешает здесь лишь бесколебательный электронный переход  $0 \rightarrow 0$ .

Слабая связь соответствует нарушению делимости волновых функций молекул по Борну — Оппенгеймеру. В предельном случае слабой связи изменения формы спектральных полос не наблюдается, но могут проявляться такие эффекты, как гипохромизм или гиперхромизм. Нерешенной проблемой экситонной теории является случай промежуточной связи. В этом случае может наблюдаться общее искажение контура полосы.

В<sup>67</sup> рассмотрены ассоциаты молекул красителей, имеющих следующие структуры:



Приведенный авторами теоретический расчет предсказывает расщепление уровней энергии возбужденных состояний для состоящего из  $N$  молекул ассоциата на  $N$  уровней. Величина расщепления для структуры (А):

$$\mathcal{E} = 4 [(N - 1)/N] (m^2/r^3) (1 - 3 \cos^2 \alpha), \quad (30)$$

для (Б):

$$\mathcal{E} = 4 [(N - 1)/N] (m^2/r^3) (1 + \cos^2 \alpha), \quad (31)$$

где  $m$  — момент перехода для мономера. В работе<sup>67</sup> предсказано и увеличение вероятности интеркомбинационных переходов при ассоциации молекул красителей.

В более поздних работах экситонная теория уточнялась и подвергалась экспериментальной проверке. Так, на примере стабильных димеров антрацена были проверены теоретические расчеты их спектральных характеристик и показано хорошее согласие с экспериментом<sup>123, 124</sup>. В<sup>125</sup> методом теории экситонов для случая сильного взаимодействия сложных молекул получено асимптотическое выражение для формы полос поглощения димеров. Учет межмолекулярных колебаний в димерах<sup>126</sup> позволил внести некоторые уточнения в форму их спектров поглощения. Колебательные состояния мономеров, составляющих молекулярный агрегат, также были учтены в экситонной теории<sup>127</sup>. В<sup>128–131</sup> рассмотрены электронно-колебательные взаимодействия в агрегатах. В этом случае в теорию входит параметр, учитывающий внутримолекулярные колебания мономеров, и параметр, характеризующий величину взаимодействия между мономерами. Теория, учитывающая такие взаимодействия, детально проверялась в экспериментальных работах<sup>132–134</sup>, результаты обобщены в обзоре<sup>135</sup>. Экспериментальная проверка показала, что предсказания теории строго выполняются только при определенных значениях используемых в теории параметров, которые не всегда соответствуют реальным системам.

С использованием молекулярной экситонной теории в<sup>136</sup> теоретически исследованы электронно-колебательные взаимодействия в спиральных агрегатах и изучено влияние внутримолекулярных колебаний мономеров на их электронные спектры поглощения.

Более тонкие опыты<sup>137</sup> по исследованию спектров поглощения и поляризационных спектров люминесценции димерных форм родамина С при комнатной температуре и при 77 К (при этом добавлялся LiCl для лучшего стеклования растворов) показали, что теория экситонов не может объяснить измеренные поляризационные характеристики димеров, интерпретация которых требует учета вибронных взаимодействий в молекулах исследуемого соединения. Эти идеи в дальнейшем были развиты в<sup>138</sup> и экспериментально подтверждены для ассоциатов родаминовых и акридиновых красителей.

Таким образом, существующие теории качественно объясняют многие закономерности, возникающие в электронных спектрах сложных органических соединений при ассоциации их молекул, а также описывают ряд количественных эффектов. Однако указанные теории касаются только димеров и более сложных агрегатов с определенной конфигурацией. Сложные ассоциаты с произвольной структурой, которые могут образовываться в концентрированных растворах, не описываются этими теориями.

Следует отметить, что использующийся в экситонной теории полный гамильтониан для димера (17) не учитывает возмущающего поля молекул растворителя на ассоциированные молекулы красителя.

Кроме того, как показано в<sup>139</sup>, прочность ассоциатов зависит от солевой оболочки, состоящей из молекул растворителя, т. е. теория должна учитывать и этот вид межмолекулярного взаимодействия.

#### IV. ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ АССОЦИАТЫ

Объединение молекул красителей в ассоциаты, как правило, приводит к потере ими люминесцентной способности. Однако при некоторых условиях ассоциаты флуоресцируют. Изучение люминесцирующих ассоциатов представляет как научный, так и спектроскопический интерес. Так, выяснение причин безызлучательной деградации электронной энергии возбуждения ассоциированных молекул может привести к разрешению более общей задачи, которую С. И. Вавилов сформулировал так<sup>140</sup>: «Главный и до сего времени не решенный даже в общих чертах вопрос фотолюминесценции растворов состоит в том, почему одни молекулы светятся, другие нет». Исследование условий образования люминесцирующих ассоциатов может позволить выяснить пути, по которым происходит обмен электронной энергии возбуждения в них, природу их электронных спектров.

При образовании нелюминесцирующих ассоциатов обычно происходят изменения спектров поглощения растворов красителей, спектры же их люминесценции по форме не изменяются. Изменяющиеся спектры люминесценции при неизменных спектрах поглощения свидетельствуют об образовании эксимеров<sup>141</sup>. Образование люминесцирующих ассоциатов в растворах красителей сопровождается деформациями как спектров поглощения, так и спектров люминесценции растворов.

Изучая влияние концентрации на электронные спектры, Левшин обнаружил<sup>142</sup>, что увеличение концентрации флуоресцеина и родулина оранжевого в сахарных леденцах приводит к значительным изменениям их спектров люминесценции. Им же было показано, что акридин оранжевый в сахарных леденцах при 20 и  $-183^{\circ}\text{C}$  образует люминесцирующие ассоциаты<sup>143</sup>. При  $20^{\circ}\text{C}$ , начиная с  $c=10^{-3}$  г/г в спектрах люминесценции леденцов, активированных акридином, происходит постепенное ослабление зеленой полосы свечения ( $\lambda_{\text{макс}}=534$  нм), обусловленной люминесценцией мономеров, и одновременное развитие полосы свечения ассоциатов ( $\lambda_{\text{макс}}=575$  нм). В<sup>144</sup> изучено влияние концентрации этого соединения на электронные спектры, длительность и выход люминесценции в замороженных спиртовых растворах и показано, что при увеличении концентрации акридина от  $1,6 \cdot 10^{-6}$  до  $1,3 \cdot 10^{-2}$  М максимум спектра суммарного свечения сдвигается на 110 нм в красную область, и вид спектра сильно изменяется. Тот факт, что ассоциация молекул акридина оранжевого приводит к сильному ослаблению интенсивности длинноволновой полосы поглощения и к усилению коротковолновой полосы, позволил предположить, что ассоциированные молекулы имеют некоторый запрет для перехода в верхнее электронное состояние, т. е. что ассоциаты обладают более высокой симметрией, чем мономеры.

В отличие от спектров водных растворов акридина оранжевого в спектре люминесценции сахарных леденцов формирование новой полосы идет крайне медленно, хотя деформации спектров поглощения в обоих случаях начинают проявляться с приблизительно одинаковых концентраций<sup>143</sup>, причем положения максимумов в спектрах люминесценции совпадают. Однако из деформаций спектров поглощения и люминесценции акридина оранжевого в леденцах следует, что ассоциатов в них меньше, чем в водных растворах тех же концентраций.



Измерение зависимости рН растворов от концентрации акридинов показало, что изменения спектров не связаны с ионизацией их молекул в растворах, как это наблюдалось в<sup>145</sup>. Концентрационные изменения спектров акридинов происходили в области существования их молекул в виде однозарядных ионов и должны быть отнесены за счет их ассоциации. Вместе с тем в работах<sup>20, 143, 144</sup> показано, что ассоциаты акридинового оранжевого проявляют значительную фосфоресценцию. Это вызывается относительно большей вероятностью перехода димеров в триплетное состояние, чем в случае мономеров.

При увеличении концентрации акридина оранжевого выше  $10^{-3}$  М в этиловом спирте в спектре люминесценции возникают и растут по интенсивности полосы при 600 и 629 нм<sup>146</sup>. Они приписываются свечению ассоциированной формы акридина оранжевого. Эозин, имеющий максимум люминесценции мономерной формы при 568 нм, при образовании ассоциатов в спиртах флуоресцирует с  $\lambda_{\text{макс}} = 603$  нм<sup>147</sup>.

Исследование флуоресценции ассоциатов акрифлавина и родамина 3В в различных растворителях<sup>148</sup> показало, что при образовании димеров, тримеров и более сложных агрегатов максимум их люминесценции все более сдвигается в красную область. Анализ спектроскопических данных показывает, что спектры свечения ассоциатов более широкие, и степень поляризации их люминесценции меньше, чем для мономеров<sup>62, 149</sup>.

Как было отмечено выше, к люминесцирующим ассоциатам принадлежат полимеры Шайбе. Свечение полимеризованных растворов цианиновых красителей оказалось очень чувствительным к присутствию различных тушителей люминесценции. Так, добавление  $\sim 10^{-5}$  М пирокатехина к раствору, содержащему 0,2% псевдоизоцианинхлорида<sup>150, 151</sup>, приводит к резкому уменьшению интенсивности свечения этого красителя. Это означает, что испускание света всем комплексом нарушается, когда хотя бы одна из молекул красителя, образующих цепь, вступает в контакт с молекулой тушителя. Было установлено<sup>152</sup>, что благодаря миграции энергии возбуждения вдоль всей полимерной цепи для заметного тушения достаточно одной молекулы тушителя на  $10^5$ — $10^6$  молекул красителя. Это позволило предположить, что в таких полимерах электроны отдельных молекул образуют единое электронное облако.

Другой вид люминесцирующих ассоциатов молекул красителей обнаружен в<sup>153, 154</sup> и подробно изучен Морозовым с сотр.<sup>21, 22</sup>. В водных и водно-спиртовых растворах при их охлаждении до  $\sim -30^\circ\text{C}$  люминесценция родаминов практически исчезает. Дальнейшее охлаждение приводит к появлению новой полосы люминесценции, смещенной в сторону длинных волн. Интенсивность этой «красной» полосы люминесценции увеличивается при последующем охлаждении растворов. Добавление в раствор глюкозы, тиамингидрохлорида и др. приводит к росту интенсивности «красной» полосы, причем «желтая» полоса полностью не исчезает. Добавление в раствор полярных растворителей (спирта, пиридина, ацетона и др.) в значительной степени ослабляет указанные эффекты. В этом случае при понижении температуры раствора интенсивность «желтой» полосы меняется незначительно, и лишь при  $\sim -100^\circ\text{C}$  появляется слабая «красная» полоса люминесценции.

В<sup>152</sup> данные результаты объяснены тем, что при замораживании водных растворов снимается запрет с синглет-триплетных переходов, и «красная» полоса обусловлена фосфоресценцией ассоциированных молекул красителей. Введение в раствор различных добавок вызыва-

ет, по мнению автора<sup>152</sup>, изменение вероятностей  $S^* \rightarrow T_1$ - и  $T_1 \rightarrow S_0$ -переходов. Однако сильная зависимость наблюдаемых эффектов от концентрации красителя в растворе<sup>22</sup> указывает на их связь с межмолекулярными процессами. Кроме того, длительности люминесценции для обеих полос в случае родамина С одного порядка:  $\tau_{\text{ж}} \sim 10^{-8}$  сек,  $\tau_{\text{к}} \sim 4,5 \cdot 10^{-9}$  сек.

С другой стороны, различие величин  $\tau_{\text{ж}}$  и  $\tau_{\text{к}}$  для замороженных растворов указывает на то, что за возникновение этих полос ответственны различные центры свечения.

В<sup>21, 22</sup> наблюдаемое явление объясняется тем, что кристаллизация растворителя при замерзании приводит к нарушению гомогенности раствора, который распадается на твердую фазу замерзшего раство-

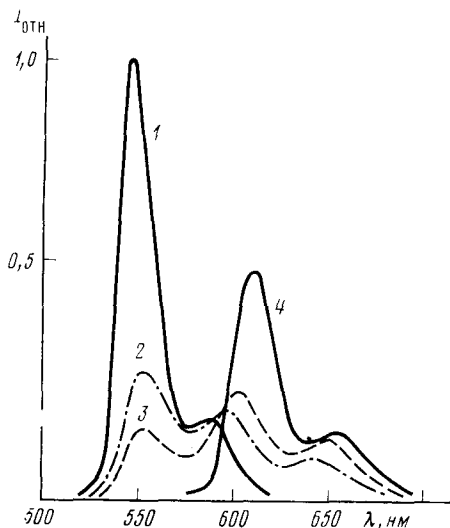


Рис. 2. Спектры люминесценции растворов родамина 6Ж в этаноле при  $-180^\circ\text{C}$  в зависимости от концентрации: 1 —  $1 \cdot 10^{-5}$  (уменьшено по  $I_{\text{отн}}$  в 2 раза), 2 —  $5 \cdot 10^{-3}$ , 3 —  $1 \cdot 10^{-2}$ , 4 —  $5 \cdot 10^{-2}$  М

рителя, не содержащую молекул красителя, и жидкую фазу, в которую переходит практически весь краситель и добавленные к раствору полярные растворители. Состав жидкой фазы отличается от состава первоначального раствора резко возросшей концентрацией красителя. Охлаждение таких растворов приводит к постепенному вымерзанию воды из жидкой фазы и увеличению в ней концентрации красителя. Это создает благоприятные условия для образования люминесцирующих ассоциатов исследуемых красителей. Авторы<sup>21, 22</sup> считают, что образующиеся при этом ассоциаты являются димерами, и «красная» полоса свечения обусловлена их флуоресценцией.

В дальнейшем было показано<sup>8, 24-26, 62</sup>, что люминесцирующие ассоциаты родаминовых красителей образуются и в чисто полярных растворителях без нарушения гомогенности растворов при их замораживании. При этом в таких растворах образуются не димеры, а сложные ассоциаты, состоящие из шести молекул. По-видимому, и в случаях, описанных в<sup>21, 22</sup>, ассоциаты являются сложными.

Спектр люминесценции таких ассоциатов родамина 6Ж в этаноле при  $-180^\circ\text{C}$  изображен на рис. 2. Он состоит из двух максимумов люминесценции: основного  $\lambda_{\text{макс}} = 620$  нм и побочного  $\lambda_{\text{макс}} = 670$  нм, который, возможно, является проявлением колебательной структуры. В<sup>155</sup> в смесях полярных и неполярных растворителей при комнатной температуре максимум люминесценции при  $\lambda = 620$  нм приписывается фосфоресценции ассоциированных молекул родаминовых красителей.

Люминесцирующие ассоциаты родаминовых красителей при комнатных температурах обнаружены в смесях полярных и неполярных растворителей<sup>156-161</sup>. В этом случае полоса свечения ассоциированных молекул сдвинута либо в коротковолновую, либо в длинноволновую сторону по отношению к спектрам люминесценции их мономерных молекул. «Красное» свечение ассоциатов ( $\lambda_{\text{макс}} = 610 \text{ нм}$ ) наблюдалось для родаминов в смеси хлороформа (10%) и  $\text{CCl}_4$  (90%) при концентрациях  $\sim 5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ . «Синее» свечение ассоциатов этих красителей возникает, когда красители переведены в неполярную среду путем их экстракции из водных растворов неполярными растворителями ( $\text{CCl}_4$ ). При этом в первом случае в спектрах поглощения растворов возникает коротковолновый, во втором — длинноволновый максимум. Образование в рассмотренных выше случаях ассоциированных молекул красителей, люминесцирующих при комнатной температуре, происходит, как правило, в растворах, гомогенность которых нарушена. Их структура и фотоэнергетика требуют дальнейшего изучения.

#### V. ТРИПЛЕТНЫЕ СОСТОЯНИЯ АССОЦИАТОВ

Для многих органических соединений триплетные состояния их молекул играют основную роль в процессах безызлучательного размена энергии электронного возбуждения и в различных фотохимических превращениях. Поэтому понятен интерес к изучению триплетных состояний сложных молекул. Однако триплетные состояния ассоциированных молекул изучены пока совершенно недостаточно.

Из теории электронных состояний молекулярных агрегатов<sup>87, 115, 116, 122</sup> известно, что при ассоциации молекул синглетные возбужденные уровни претерпевают значительные изменения, триплетные уровни — лишь незначительные смещения в силу спин-интеркомбинационных запретов.

Первые экспериментальные работы, касающиеся триплетных состояний ассоциированных молекул красителей<sup>162, 163</sup>, подтвердили эти выводы теории. Подробное исследование фосфоресценции ассоциатов акридина оранжевого и родамина С, растворенных в воде и в смеси глюкозы с водой, показало<sup>162</sup>, что максимум спектра фосфоресценции димеров акридина смещается в сторону длинных волн на  $\sim 100 \text{ \AA}$  по отношению к линии фосфоресценции его мономерной формы. При этом значения  $\tau$  фосфоресценции мономеров и димеров отличаются незначительно. Например, при комнатной температуре  $\tau_{\text{фосф}} = 10^{-2} \text{ сек}$  для мономеров и  $6,3 \cdot 10^{-2} \text{ сек}$  для димеров акридина оранжевого, причем соотношение между этими величинами при охлаждении растворов практически не изменяется. Это свидетельствует о том, что для мономеров и димеров вероятности излучения с триплетных уровней и тушения на них близки между собой. Выход фосфоресценции димеров акридина оранжевого значительно больше, чем его мономерной формы, и сильнее зависит от температуры. Это объясняется сближением  $S_1^*$ - и  $T_1$ -уровней и увеличением вследствие этого вероятности  $S_1^* \rightarrow T_1$ -перехода.

Спектр фосфоресценции димеров родамина С в воде с добавкой глюкозы состоит из двух полос с максимумами при  $\sim 620$  и  $690 \text{ нм}$ . С понижением температуры интенсивность коротковолновой полосы уменьшается, а длинноволновой растет. Так как максимум первой полосы близок к максимуму спектра флуоресценции димеров, то автор<sup>162</sup> считает, что она относится к  $\alpha$ -фосфоресценции, а вторая полоса — к  $\beta$ -фосфоресценции димеров.

В<sup>163</sup> дано экспериментальное доказательство существования фосфоресценции димеров трех органических соединений. Для эозина, родамина С и акридина оранжевого в воде при 77 К форма спектров фосфоресценции оказалась одинаковой, но спектр фосфоресценции димеров сдвинут в красную область на 100—200 Å по отношению к спектру фосфоресценции мономеров. Авторы<sup>163</sup> пришли к выводу, что как для основного состояния ассоциатов, так и для триплетного межмолекулярное расстояние одно и то же и что сопровождающее димеризацию понижение энергии на 300—500  $\text{см}^{-1}$  больше для триплетного состояния, чем для основного.

Спектроскопические методы позволяют устанавливать величины вероятностей различных переходов или константы скорости ряда процессов — излучения и тушения люминесценции и интеркомбинационных переходов в органических молекулах. Для ассоциированных молекул красителей таких измерений проведено еще очень мало, а между тем они важны не только для многих практических задач, но и для теории ассоциации. В связи с этим особый интерес представляет изучение перераспределения вероятностей излучательных и безизлучательных переходов, которое происходит при ассоциации молекул красителей. Такое перераспределение, в частности, обусловлено изменением взаимного расположения синглетно-возбужденных и триплетных уровней при ассоциации молекул.

Так, влияние ассоциации молекул эозина и эритрозина при 80 К на процессы заселения и дезактивации триплетного состояния приводит к росту квантового выхода фосфоресценции по отношению к флуоресценции и уменьшению  $\tau_{\text{фосф}}$  растворов<sup>164</sup>. Увеличение концентрации растворов этих красителей в полярных средах приводит к изменению вероятности интеркомбинационного перехода и процесса тушения фосфоресценции и практически не влияет на вероятность излучательного процесса.

Новые возможности для изучения триплетных состояний ассоциированных молекул органических соединений открылись с созданием метода импульсного фотолиза<sup>165</sup>. Однако в отличие от многочисленных исследований этим методом мономерных молекул, изучение ассоциатов только начинается. Так, в<sup>166—168</sup> изучены триплетные состояния и процессы деградации энергии электронного возбуждения в ассоциатах родамина 6Ж — наиболее широко применяемого в лазерах красителя\*.

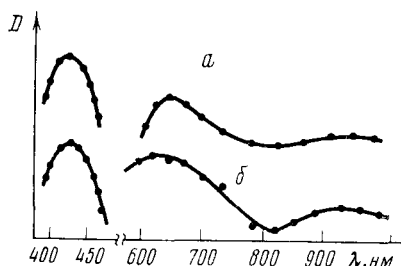
Ассоциаты родамина 6Ж получали двумя способами: (I) — концентрированные растворы красителя в полярной среде (алифатические спирты, ацетонитрил, диметилсульфоксид и др.) разбавлялись неполярным растворителем ( $\text{CCl}_4$ , толуол, циклогексан и т. п.) так, что полярная составляющая не превышала 0,2% объема раствора; (II) — к водному раствору красителя добавлялась полиметакриловая кислота в концентрации, оптимальной для образования ассоциатов<sup>169</sup>.

Результаты исследования ассоциированных молекул родамина 6Ж сводятся к следующему. В бинарных смесях происходит образование димеров и сложных ассоциатов красителя, содержащих 15—20 молекул. Ассоциаты, полученные вторым способом, образуются из  $\sim 10$  мономерных молекул родамина. При этом величина  $S_1^* - T$ -расщепления зависит от порядка ассоциации. Например, у димеров родамина 6Ж триплетный уровень лежит выше ( $14\,930 \text{ см}^{-1} < E_T < 18\,400 \text{ см}^{-1}$ ), чем у сложных ассоциатов ( $14\,930 \text{ см}^{-1} < E_T < 16\,800 \text{ см}^{-1}$ ); в то же время положения триплетных уровней мономеров и сложных ассоциатов

\* См. также работу: А. К. Chibisov, Т. Д. Slavnova, J. Photochem., 8, 285 (1978).

практически одинаковы<sup>166</sup>. Величина  $S_1^* \rightarrow T$ -расщепления непосредственно связана с эффективностью различных путей размена электронного возбуждения. В случае димеров, которые образуются в растворах с содержанием неполярного компонента до 80%, существует прямое заселение их триплетных уровней при импульсном возбуждении. Квантовый выход люминесценции димеров близок к нулю, и деградация энергии их синглетного возбуждения происходит безызлучательным путем в результате внутренней конверсии, имеющей квантовый выход  $B_{вк} \sim 0,7$  и интеркомбинационной конверсии, квантовый выход которой  $B_T \sim 0,3$ .

Рис. 3. Спектры триплет-триплетного поглощения: *a* — ассоциатов родамина 6Ж в смесях  $CCl_4$  и бутанола, *б* — мономеров родамина 6Ж в воде (рН 6)



В отличие от димеров сложные ассоциаты родамина 6Ж обоих типов являются люминесцирующими, с квантовым выходом флуоресценции  $\sim 0,02$ <sup>167</sup>. Квантовый выход интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние  $B_T$  имеет значение  $\leq 0,2$  для ассоциатов типа (I) и 0,5 — для типа (II). При импульсном освещении обескислороженных растворов сложные ассоциаты типа (I) способны к прямому переходу в триплетное состояние, и у таких растворов появляется  $T \rightarrow T$ -поглощение в красной области спектра с  $\lambda_{\max} = 620$  нм. На рис. 3а приведен полный спектр  $T \rightarrow T$ -поглощения ассоциатов типа (I). Имеется большое сходство между этим спектром и спектром  $T \rightarrow T$ -поглощения мономеров родамина 6Ж (рис. 3б). Изучение триплетных состояний ассоциатов родамина 6Ж показывает, что они характеризуются рядом свойств, типичных для мономеров этого красителя: большое время жизни триплетного состояния, существование бимолекулярных процессов его дезактивации, реакции переноса электрона. Поэтому представления о высокой реакционной способности триплетных состояний мономерных молекул могут быть перенесены на триплетные состояния ассоциатов.

Измерения кинетики дезактивации триплетного состояния ассоциатов родамина 6Ж показали, во-первых, что их образование в растворах приводит к росту эффективности интеркомбинационной деградации  $T \rightarrow S_0$  (это соответствует представлениям об усилении спин-орбитального взаимодействия в ассоциатах красителя) и, во-вторых, что время жизни триплетного состояния ассоциатов практически не зависит от концентрации красителя, т. е. процесс концентрационного тушения триплетных состояний, характерный для мономеров родамина 6Ж<sup>168</sup>, практически не имеет места для ассоциатов. Последнее противоречит выводам работы<sup>164</sup>, где ассоциаты эозина и эритрозина изучались при низкой температуре.

В последние годы фотоника молекул красителей исследуется в многокомпонентных растворах. Изучение ассоциатов производных дифенила при различных температурах в трехкомпонентных растворах показало<sup>170</sup>, что безызлучательная дезактивация их синглетного возбужденного состояния происходит без заметного участия триплетного

уровня. Внутримолекулярная безызлучательная дезактивация флуоресцирующих молекул, объединяющихся в ассоциаты, происходит преимущественно путем конверсии в основное состояние.

Изучение триплетных состояний и путей дезактивации энергии электронного возбуждения ассоциированных молекул красителей может привести к выяснению причин потери ими люминесцентной способности.

## VI. АССОЦИАЦИЯ И КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Явление концентрационного тушения люминесценции (КТЛ) заключается в том, что, начиная с некоторой пороговой концентрации раствора красителя, выход люминесценции падает. Концентрационное тушение люминесценции обычно сопровождается сокращением времени жизни возбужденного состояния молекул красителей и деполяризацией свечения. Количественно КТЛ для растворов ксантеновых красителей исследовали Вавилов<sup>171</sup> и Левшин<sup>172-174</sup>, а позднее Душинский<sup>175, 176</sup> и Пекерман<sup>177, 178</sup>. Характерным для КТЛ является ярко выраженная зависимость от природы люминесцирующих веществ — у ряда органических соединений в широком интервале концентраций КТЛ не было обнаружено<sup>177</sup>.

Для объяснения КТЛ выдвигались физико-химические и физические представления ударов второго рода<sup>171</sup>, индукционного тушения<sup>179</sup> и т. п. В дальнейшем наметились два подхода в объяснении природы КТЛ. Первый основывался на возможности индукционной резонансной миграции энергии электронного возбуждения между мономерными молекулами красителей<sup>180</sup>. Эти представления затем были положены в основу миграционной теории КТЛ, развитой в<sup>181-183</sup>. Согласно данной теории, тушение люминесценции при больших концентрациях люминесцирующих веществ происходит за счет резонансной передачи электронного возбуждения от одной молекулы красителя, находящейся в мономерной форме, к другой такой же молекуле. При этом часть таких переходов сопровождается тушением. Однако причина развития безызлучательных переходов при миграции возбуждения не уточнялась. Предполагалась, что тушение может происходить и при переносе энергии между молекулами, находящимися на значительных расстояниях, но вероятность тушения возбуждения при миграции возрастает быстрее с уменьшением расстояния, чем вероятность переноса без тушения. Однако нет ни теоретических, ни экспериментальных данных, указывающих на то, что время жизни флуоресценции, а следовательно, и выход люминесценции при этом должны уменьшаться. Эта теория количественно описывала изменения выхода свечения, длительности возбужденного состояния молекул красителей и поляризации их свечения в зависимости от концентрации растворов.

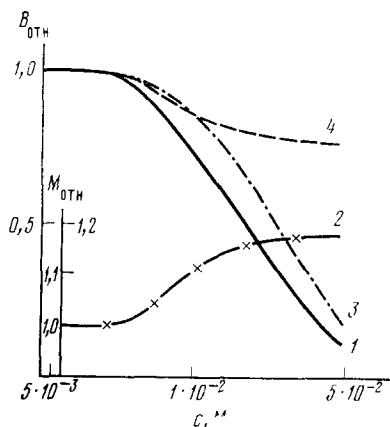
Экспериментальным обоснованием миграционной теории КТЛ служили исследования спиртовых растворов красителей, электронные спектры поглощения которых не изменяются в широком интервале концентраций, а КТЛ при этом получает развитие<sup>177, 178</sup>. Отсутствие концентрационных изменений в спектрах поглощения, по мнению авторов миграционной теории КТЛ, указывало на отсутствие физико-химических взаимодействий в растворах, т. е. ассоциации молекул красителей.

Чтобы объяснить тот факт, что деполяризация свечения наступает значительно раньше тушения, было условно принято, что в растворах имеется два сорта молекул: перенос возбуждения на одни молекулы

идет без тушения, на другие — с тушением. Дополнительное предположение о сфере мгновенного тушения вокруг возбужденной молекулы позволило<sup>52</sup> объяснить непараллелизм хода концентрационных зависимостей выхода люминесценции и  $\tau$ , который наблюдается на опыте.

Другой подход в объяснении КТЛ подчеркивал важность обратной ассоциации молекул люминесцирующих веществ. В первых работах по изучению КТЛ это явление объяснялось неактивным поглощением нелюминесцирующих ассоциатов. В<sup>184</sup> была развита теория тушения люминесценции за счет миграции энергии возбуждения с мономеров на ассоциаты, но в этой работе не учтено неактивное поглоще-

Рис. 4. Зависимость выхода люминесценции (1) и среднечисленной молекулярной массы (2) родамина 6Ж в этаноле от концентрации; 3 — тушение за счет миграции энергии, 4 — тушение вследствие неактивного поглощения ассоциатов



ние ассоциатов, а также сделан ряд упрощений в расчетах; поэтому правильный ход концентрационных эффектов получить не удалось. Ассоциационная теория КТЛ, созданная Левшиным<sup>185, 186</sup>, предусматривает собственное неактивное поглощение ассоциатов и миграцию возбуждения с мономеров на эти ассоциаты. Положения этой теории были подвергнуты всесторонней экспериментальной проверке. Так, исследование природы КТЛ в растворах родаминов 6Ж и 3В в различных растворителях<sup>79, 187</sup> позволило произвести разделение различных видов тушения люминесценции. В<sup>61</sup> была доказана ассоциационная природа КТЛ водных и глицериновых растворов Na-флуоресцеина. В этих, а также в ряде других работ<sup>60, 109</sup> показано, что, если миграция электронного возбуждения между мономерными молекулами и приводит к безызлучательным процессам в них, то это в общем КТЛ занимает весьма незначительное место.

Изучение концентрационных эффектов в спиртовых растворах родаминовых красителей<sup>16</sup>, для которых не наблюдается заметных изменений спектров поглощения даже в случае концентрированных растворов, показало, что КТЛ, наблюдаемое в них, связано с возникновением ассоциированных молекул красителей. Это установлено с помощью измерения среднечисленной молекулярной массы. На рис. 4 приведены концентрационные зависимости выхода люминесценции (кривая 1) и относительной среднечисленной молекулярной массы родамина 6Ж (кривая 2) в этаноле. Разделение КТЛ на миграционное (кривая 3) и тушение за счет неактивного поглощения ассоциатами (кривая 4) показало, что ход миграционного тушения люминесценции и ход  $\tau$  в зависимости от концентрации совпадают. Это свидетельствует о том, что несовпадение зависимостей выхода и  $\tau$  от concentra-

ции растворов связано с неактивным поглощением ассоциатов и что так называемая сфера мгновенного тушения равна нулю.

Измерение дифференциальных спектров спиртовых растворов родаминовых красителей<sup>188</sup> также показало, что при высоких концентрациях в них образуются ассоциаты.

В последние годы как теоретические, так и экспериментальные вопросы КТЛ в растворах органических красителей разрабатывают Боярский с сотр. и другие исследователи<sup>189-193</sup>, которые исходят из ассоциационных представлений. Они учитывают возможность многоступенчатого, охватывающего несколько молекул, переноса энергии возбуждения на ассоциаты, в результате которого происходит превращение электронного возбуждения в тепло<sup>194</sup>. Такая более общая теория КТЛ приводит к следующей зависимости относительного квантового выхода  $B$  люминесценции от концентрации:

$$B/B_0 = [1 - f(\gamma)]/[1 - \alpha f(\gamma)], \quad (32)$$

где

$$f(\gamma) = \pi^{1/2} \gamma e^{\gamma^2} \left[ 1 - 2\pi^{-\frac{1}{2}} \int_0^{\gamma} e^{-t^2} dt \right],$$

$$\gamma = \gamma_m + \gamma_a = (c_m/c_{0m} + c_a/c_{0a}) (\pi B_0)^{1/2} / 2,$$

$$\alpha = \gamma_m / (\gamma_m + \gamma_a),$$

$c_m$  и  $c_a$  — концентрации мономеров и ассоциатов,  $c_{0m}$  и  $c_{0a}$  — критические концентрации безызлучательного переноса энергии возбуждения между мономерами и между мономерами и ассоциатами,  $B_0$  — квантовый выход люминесценции раствора красителя в отсутствии тушения. Это выражение при  $\gamma_m \ll \gamma_a$  переходит в выражение, полученное Ферстером<sup>195</sup>. Экспериментальная проверка, выполненная на водных и водно-глицериновых растворах ксантоновых красителей<sup>191</sup>, в том числе и для антистоксовой области<sup>196</sup>, свидетельствует о хорошем согласии с теорией. При этом значение параметра, учитывающего тушение люминесценции при переносе электронного возбуждения между мономерами, таково, что указанный перенос практически не приводит к КТЛ. В<sup>197</sup> теоретически показано, что при диполь-дипольном взаимодействии между люминесцирующими молекулами с увеличением их концентрации изменяется угловая зависимость вероятности поглощения и излучения света. В миграционной теории КТЛ<sup>52</sup> такое изменение учитывается с помощью предположения о мгновенном переносе. Оценка<sup>197</sup> размеров «сферы мгновенного переноса» показала, что угловой эффект может влиять на анизотропию излучения только при наличии ассоциатов в растворе.

Таким образом, теоретические и экспериментальные исследования полностью подтверждают, что концентрационное тушение люминесценции в растворах органических красителей связано с образованием в них ассоциированных молекул.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. B. R. Craven, A. Dwyer, J. Soc. Dyers Col., 79, 515 (1963).
2. C. Robinson, Y. L. Moilliet, Proc. Roy. Soc., A143, 630 (1934).
3. P. Alexander, K. A. Stacey, Proc. Roy. Soc., A, 212, 274 (1952).
4. W. U. Malic, P. Chand, J. Electroanal. Chem., 19, 431 (1968).
5. P. Y. Hilson, R. B. McKay, Trans. Faraday Soc., 61, 374 (1965).
6. Ю. В. Глазков, Н. И. Зотов, Е. К. Круглик, Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1500 (1968).
7. В. Л. Левшин, Е. Г. Баранова, Там же, 20, 424 (1956).
8. Х. Л. Арван, Там же, 20, 443 (1956).



9. Л. В. Левшин, В. К. Горшков, *Опт. и спектр.*, 10, 401 (1961).
10. Е. Г. Баранова, В сб. *Физические проблемы спектроскопии*, т. 1, Изд-во АН СССР, М., 1962, стр. 328.
11. Л. В. Левшин, В. К. Горшков, Там же, стр. 325.
12. Х. Л. Арван, Н. Е. Зайцева, *Опт. и спектр.*, 10, 272 (1961).
13. Л. В. Левшин, И. С. Лонская, Там же, 11, 278 (1961).
14. В. Г. Бочаров, Л. В. Левшин, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 27, 590 (1963).
15. Л. В. Левшин, Д. М. Акбарова, *Вестн. МГУ*, 1964, № 2, 16.
16. Л. В. Левшин, Е. Ю. Бехли, Т. Д. Славнова, В. И. Южаков, *Опт. и спектр.*, 36, 503 (1974).
17. M. M. Wong, Z. A. Schelly, *J. Phys. Chem.*, 78, 1891 (1974).
18. Л. В. Левшин, Т. Д. Славнова, В. И. Южаков, *Биофизика*, 20, 150 (1975).
19. S. S. Brody, S. B. Brody, *Biophys. J.*, 8, 1511 (1968).
20. V. Zanker, *Z. Phys. Chem.*, 200, 250 (1952).
21. Л. А. Тумерман, Ю. В. Морозов, Ю. И. Наберухин, *Биофизика*, 6, 556 (1961).
22. Ю. В. Морозов, Ю. И. Наберухин, Г. В. Гурский, *Опт. и спектр.*, 12, 599 (1962).
23. Е. Г. Баранова, В. Л. Левшин, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 27, 554 (1963).
24. Л. В. Левшин, Т. Д. Славнова, В. И. Южаков, *Ж. прикл. спектр.*, 16, 90 (1972).
25. Л. В. Левшин, Т. Д. Славнова, В. И. Южаков, *Вестн. МГУ*, 1973, № 4, 441.
26. Л. В. Левшин, Т. Д. Славнова, В. И. Южаков, *Ж. прикл. спектр.*, 24, 985 (1976).
27. C. Bojarsci, G. Obermueller, *Acta Phys. Pol.*, A50, 389 (1976).
28. G. Scheibe, A. Maries, H. Ecker, *Naturwiss.*, 25, 474 (1937).
29. G. Sciebe, *Kolloid. Z.*, 82, 1 (1938).
30. Th. Förster, *Fluoreszenz organischer Verbindungen*, Vandenhoeck and Ruprecht, Göttingen, 1951.
31. Л. Д. Деркачева, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 20, 410 (1956).
32. H. Hiroshi, H. Chika, T. Hatsumi, *Photogr. Sci. Eng.*, 21, 83 (1977).
33. H. Hiroshi, H. Chika, T. Hatsumi, Там же, 21, 91 (1977).
34. R. B. McKay, Там же, 61, 1787 (1965).
35. R. B. McKay, P. J. Hilson, Там же, 61, 1800 (1965).
36. M. Jun'ichiro, *Japan Appl. Phys.*, 11, 1247 (1972).
37. J. E. Selwyn, J. I. Steinfeld, *J. Phys. Chem.*, 76, 762 (1972).
38. M. M. Wong, R. A. Heckman, Z. A. Schelly, Там же, 77, 1317 (1973).
39. C. Bojarski, J. Domsta, *Acta Phys. Hung.*, 30, 145 (1971).
40. E. D. Owen, Q. Sultang, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 22, 1043 (1972).
41. K. K. Rohatgi, A. K. Mukhopadhyay, *Photochem. Photobiol.*, 14, 551 (1971).
42. Z. A. Schelly, R. D. Farina, E. M. Eyring, *J. Phys. Chem.*, 74, 617 (1970).
43. D. D. Pant, K. Pant, N. B. Joshi, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 11, 507 (1973).
44. P. Crozet, Y. Meyer, *Compt. rend.*, 271, 718 (1970).
45. K. H. Drexhage, *Laser Focus*, 9, 35 (1973).
46. Р. В. Ефремов, Л. А. Кравцов, В. П. Победимский, *Ж. прикл. спектр.*, 16, 995 (1972).
47. M. K. Pal, M. Schubert, *J. Phys. Chem.*, 67, 1821 (1963).
48. A. R. Monahan, D. F. Blossay, Там же, 74, 4014 (1970).
49. D. K. Lemmin, T. Vicherstaff, *Trans. Faraday Soc.*, 72, 268 (1956).
50. Х. Л. Арван, *ДАН СССР*, 121, 123 (1958).
51. Л. В. Левшин, Б. Д. Рыжиков, В. П. Савельев, *Вестн. МГУ*, 1974, № 2, 156.
52. С. И. Вавилов, *Собр. соч.*, т. 2. Изд-во АН СССР, М., 1952.
53. Е. Г. Баранова, *Опт. и спектр.*, 13, 801 (1976).
54. *Лазеры на красителях*, ред. Ф. П. Шефер, «Мир», М., 1976.
55. Л. В. Левшин, А. П. Головина, Е. А. Бобровская, *Вестн. МГУ*, 1967, № 3, 67.
56. R. Larsson, V. Norden, *Acta Chem. Scand.*, 24, 2583 (1970).
57. Л. В. Левшин, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 29, 1295 (1965).
58. Л. В. Левшин, А. З. Каримова, *Вестн. МГУ*, 1966, № 4, 270.
59. Л. В. Левшин, Т. Д. Славнова, *Ж. прикл. спектр.*, 7, 234 (1967).
60. Е. Г. Баранова, В. Л. Левшин, *Опт. и спектр.*, 10, 362 (1961).
61. Л. В. Левшин, Л. В. Кротова, Там же, 13, 809 (1962).
62. Л. В. Левшин, Т. Д. Славнова, В. И. Южаков, *Ж. прикл. спектр.*, 25, 89 (1976).
63. N. Malgue, G. Nouchi, *Compt. rend.*, 270, 1559 (1970).
64. M. Hida, A. Jabe, H. Murayama, M. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 1776 (1968).
65. M. Hida, T. Sanuki, Там же, 43, 2291 (1970).
66. D. Pugh, C. H. Giles, D. G. Duff, *Trans. Faraday Soc.*, 67, 563 (1971).
67. E. G. McRae, M. Kasha, *J. Chem. Phys.*, 28, 721 (1958).
68. M. Kasha, *Rev. Mod. Phys.*, 31, 162 (1959).
69. M. Kasha, *Radiation Research*, 20, 55 (1963).
70. M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayomi, *Pure Appl. Chem.*, 11, 371 (1965).
71. М. Д. Франк-Каменецкий, *Физические методы исследования белков и нуклеиновых кислот*, «Наука», М., 1967, стр. 115.
72. S. Brody, M. Brody, *Nature*, 189, 547 (1961).

73. S. Brody, M. Brody, *Biochim. Biophys. Acta*, **54**, 495 (1961).
74. K. B. Bergmann, C. T. O'Konski, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2169 (1963).
75. K. Saner, J. L. Smith, A. Schultz, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2681 (1966).
76. K. K. Rohatgi, *J. Mol. Spectr.*, **27**, 545 (1968).
77. В. Г. Тяжелова, *Ж. прикл. спектр.*, **10**, 22 (1969).
78. М. В. Фок, *Труды ФИАН*, **59**, 3 (1972).
79. В. Л. Левшин, Е. Г. Баракова, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **22**, 1038 (1958).
80. C. Bojarski, *J. Luminescence*, **5**, 372 (1972).
81. W. Cooper, *Chem. Phys. Letters*, **7**, 73 (1970).
82. D. D. Pant, C. L. Bhagchandani, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, **11**, 824 (1971).
83. Л. В. Левшин, М. Г. Рева, Б. Д. Рыжиков, *Ж. прикл. спектр.*, **28**, 66 (1977).
84. M. Jun'ichiro, *J. Phys. Chem.*, **80**, 1342 (1976).
85. J. Ferguson, A. W.-H. Mau, J. M. Morris, *Austral. J. Chem.*, **27**, 713 (1974).
86. E. S. Emerson, M. A. Conlin, A. E. Rosenoff, K. S. Norland, H. Rodriguez, D. Chin, G. R. Bird, *J. Phys. Chem.*, **71**, 2396 (1967).
87. M. Novakowska, J. Najbar, *Acta Phys. Pol.*, **A45**, 593 (1974).
88. E. Rabinowitch, L. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 69 (1941).
89. F. London, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 8 (1937).
90. H. Margenau, *Rev. Mod. Phys.*, **11**, 1 (1939).
91. P. H. Davies, C. A. Coulson, *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 777 (1952).
92. Д. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд, *Молекулярная теория газов и жидкостей*, ИЛ, М., 1961.
93. A. D. Buckingham, *Adv. Chem. Phys.*, **12**, 107 (1967).
94. Б. В. Дерягин, Ш. И. Абрикосова, Е. М. Лифшиц, *Успехи физ. наук*, **64**, 493 (1958).
95. G. Kortum, *Z. Phys. Chem., Abt. B*, **34**, 255 (1936).
96. G. Scheibe, *Z. Angew. Chem.*, **52**, 631 (1939).
97. В. Х. Штокмайер, в сб. *Современные проблемы биофизики*, т. 1, ИЛ, М., 1961, стр. 132.
98. F. Feichtmayer, I. Schlag, *Ber. Bunsen. Phys. Chem.*, **68**, 95 (1964).
99. P. Avis, G. Porter, *J. Chem. Soc., Faraday Trans., II*, **70**, 1057 (1974).
100. Л. В. Левшин, Т. Д. Славнова, *Вестн. МГУ*, **1962**, № 6, 24.
101. Л. В. Левшин, Л. З. Каримова, Там же, **1966**, № 4, 27.
102. Л. А. Изнатьева, Л. В. Левшин, *Опт. и спектр.*, **13**, 396 (1962).
103. Л. В. Левшин, Т. Д. Славнова, *Вестн. МГУ*, **1967**, № 4, 73.
104. Л. В. Левшин, Т. Д. Славнова, Ю. А. Митцель, *Ж. прикл. спектр.*, **17**, 893 (1967).
105. Л. В. Левшин, Т. Д. Славнова, Ю. А. Митцель, Там же, **8**, 284 (1968).
106. Л. В. Левшин, Е. А. Бобровская, Т. Д. Славнова, *Ж. прикл. спектр.*, **5**, 648 (1966).
107. K. K. Rohatgi, G. S. Singhal, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1695 (1966).
108. Л. В. Левшин, Н. Низамов, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **34**, 599 (1970).
109. Л. В. Левшин, Н. Низамов, *Ж. прикл. спектр.*, **5**, 745 (1966).
110. Л. В. Левшин, Н. Низамов, *Вестн. МГУ*, **1969**, № 3, 42.
111. Л. В. Левшин, Н. Низамов, *Ж. прикл. спектр.*, **12**, 102 (1970).
112. M. E. Lamm, D. M. Neville, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3872 (1965).
113. Th. Förster, E. König, *Z. Electrochem.*, **61**, 344 (1957).
114. S. Nikitine, *J. chem. Phys.*, **50**, 407 (1953).
115. G. S. Levinson, W. T. Simpson, N. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4314 (1957).
116. N. T. Simpson, D. L. Peterson, *J. Chem. Phys.*, **25**, 588 (1957).
117. H. De Voe, Там же, **37**, 1534 (1962).
118. H. De Voe, Там же, **41**, 393 (1964).
119. Т. Б. Бабаев, Л. И. Альперович, *Опт. и спектр.*, **29**, 488 (1970).
120. Л. И. Альперович, Т. Б. Бабаев, Там же, **33**, 779 (1972).
121. Л. И. Альперович, Т. Б. Бабаев, Тезисы докладов XI Европейского конгресса по молекулярной спектроскопии, Таллин, 1973, № 231.
122. А. С. Давыдов, *ЖЭТФ*, **18**, 210 (1948).
123. E. A. Chandross, J. Ferguson, E. G. McRae, *J. Chem. Phys.*, **45**, 3546 (1966).
124. E. A. Chandross, J. Ferguson, Там же, **45**, 3554 (1966).
125. J. S. Briggs, A. Herzenberg, *Mol. Phys.*, **23**, 203 (1972).
126. M. Z. Zgurski, *J. Chem. Phys.*, **59**, 1052 (1973).
127. E. G. McRae, *Austral. J. Chem.*, **14**, 329, 344, 354 (1961).
128. A. Witkowski, N. Moffit, *J. Chem. Phys.*, Там же, **33**, 872 (1960).
129. R. Fulton, M. Gouterman, Там же, **35**, 1059 (1961).
130. R. Fulton, M. Gouterman, Там же, **41**, 2280 (1964).
131. M. Garcia Sucre, F. Geny, R. Lefebvre, Там же, **49**, 458 (1968).
132. А. А. Иванов, А. А. Пурецкий, А. В. Лукашин, В. И. Пермогоров, М. Д. Франк-Каменецкий, *Письма в ЖЭТФ*, **14**, 419 (1971).
133. А. А. Иванов, А. А. Пурецкий, А. В. Лукашин, В. И. Пермогоров, М. Д. Франк-Каменецкий, *Опт. и спектр.*, **32**, 481 (1972).
134. А. А. Иванов, А. А. Пурецкий, В. И. Пермогоров, Там же, **25**, 453 (1973).
135. М. Д. Франк-Каменецкий, А. В. Лукашин, *Успехи физ. наук*, **116**, 193 (1975).

136. M. R. Philpott, J. Chem. Phys., 55, 2039 (1971).
137. T. Kajiwara, R. W. Chamber, D. R. Kearns, Chem. Phys. Letters, 22, 37 (1973).
138. R. W. Chambers, T. Kajiwara, D. R. Kearns, J. Phys. Chem., 78, 380 (1974).
139. Л. В. Левшин, Б. Д. Рыжиков, В. П. Савельев, Ж. прикл. спектр., 20, 912 (1974).
140. С. И. Вавилов, Изв. АН СССР, сер. физ., 9, 283 (1945).
141. B. Stewens, E. Hutton, Nature, 186, 1045 (1960).
142. В. Л. Левшин, Z. Phys., 26, 274 (1924).
143. В. Л. Левшин, Ю. А. Клюев, Изв. АН СССР, сер. физ., 23, 15 (1959).
144. Л. А. Кузнецова, Б. Я. Свешиников, Там же, 20, 433 (1956).
145. Л. В. Левшин, Там же, 20, 419 (1956).
146. S. F. Mason, J. Soc. Dyers Col., 84, 604 (1968).
147. S. S. Rathi, M. K. Machwe, Acta Phys. Hung., 23, 449 (1967).
148. D. D. Pant, H. C. Pant, K. C. Pant, Indian J. Pure Appl. Phys., 7, 182 (1969).
149. D. N. De Vries Reilingh, J. Chem. Phys., 54, 2722 (1971).
150. G. Scheibe, Kolloid. Z., 92, 95 (1940).
151. G. Scheibe, Z. Electrochem., 47, 73 (1941).
152. G. Scheibe, Kolloid. Z., 93, 28 (1940).
153. А. Сент-Дьердьи, Биоэнергетика, Физматгиз, М., 1960.
154. А. Szent-Györgui, Science, 3227, 873 (1956).
155. В. Г. Брюханов, Г. А. Кеңле, Л. В. Левшин, Ж. прикл. спектр., 28, 74, 1978.
156. Л. В. Левшин, Н. Низамов, Вестн. МГУ, 1969, № 2, 120.
157. Л. В. Левшин, Ю. А. Митцель, Н. Низамов, Ж. прикл. спектр., 11, 509 (1969).
158. Л. В. Левшин, Н. Низамов, Вестн. МГУ, 1971, № 3, 252.
159. Л. В. Левшин, Н. Низамов, Там же, 1976, № 5, 612.
160. Н. Низамов, Л. В. Левшин, Р. Х. Джумадинов, А. К. Атахотжаев, Ж. прикл. спектр., 24, 270 (1976).
161. Л. В. Левшин, Н. Низамов, Тезисы докладов XVIII Всес. совещания по люминесценции, Киев, 1969, стр. 66.
162. Ю. В. Морозов, Биофизика, 8, 331 (1963).
163. R. W. Chambers, D. R. Kearns, J. Phys. Chem., 72, 4718 (1968).
164. N. B. Joshi, D. D. Pant, J. Luminescence, 14, 1 (1976).
165. А. К. Чибицов, Успехи химии, 39, 1886 (1970).
166. Г. А. Кеңле, Л. В. Левшин, Т. Д. Славнова, А. К. Чибицов, Изв. АН СССР, сер. физ., 36, 1078 (1972).
167. А. К. Чибицов, Г. А. Кеңле, Опт. и спектр., 38, 83 (1975).
168. В. Л. Пугачев, Т. Д. Славнова, А. К. Чибицов, А. В. Карякин, Изв. АН СССР, сер. физ., 39, 2363 (1975).
169. Л. В. Левшин, Т. Д. Славнова, И. В. Пенова, Там же, 34, 604 (1970).
170. А. В. Аристов, Е. Н. Викторова, Там же, 32, 1460 (1968).
171. С. И. Вавилов, Z. Phys., 31, 750 (1925).
172. В. Л. Левшин, Там же, 43, 230 (1927).
173. В. Л. Левшин, Ж. физ. химии, 6, 1 (1931).
174. В. Л. Левшин, ДАН СССР, 2, 405 (1934).
175. Ф. А. Душинский, Ж. физ. химии, 11, 112 (1938).
176. Ф. А. Душинский, ДАН СССР, 23, 618 (1939).
177. Ф. М. Пекерман, Там же, 52, 409 (1946).
178. Ф. М. Пекерман, Там же, 52, 773 (1946).
179. J. Perrin, Compt. rend., 184, 1097 (1927).
180. J. Perrin, Ann. phys., 17, 283 (1932).
181. С. И. Вавилов, Ж. эксп. теор. физики, 13, 13 (1943).
182. Th. Förster, Ann. Phys., 2, 55 (1948).
183. М. Д. Галанин, Ж. эксп. теор. физики, 28, 435 (1955).
184. Ф. А. Душинский, ДАН СССР, 14, 73 (1937).
185. В. Л. Левшин, Изв. АН СССР, сер. физ., 20, 397 (1956).
186. В. Л. Левшин, Там же, 27, 540 (1963).
187. В. Л. Левшин, Е. Г. Баранова, Опт. и спектр., 6, 55 (1959).
188. В. З. Пащенко, В. И. Южаков, Тезисы XXIV Всес. совещания по люминесценции, Минск, 1977, стр. 73.
189. C. Bojarski, F. Domsta, Z. Naturforsch., 25a, 1760 (1970).
190. C. Bojarski, F. Kusba, G. Obermüller, Там же, 26a, 255 (1971).
191. C. Bojarski, Z. Phys. Chem., 75, 242 (1971).
192. C. Bojarski, J. Dudkiewicz, Z. Naturforsch., 27a, 1751 (1972).
193. A. Zweig, K. R. Huffman, J. Am. Chem. Soc., 96, 1449 (1974).
194. C. Bojarski, Acta Phys. Polon., 33, 573 (1968).
195. Th. Förster, Z. Naturforsch., 4a 321 (1949).
196. C. Bojarski, A. Bujko, J. Dudkiewicz, R. Twardowski, Там же, 30a, 1091 (1975).
197. В. А. Гайсенюк, А. М. Саржевский, Изв. АН СССР, сер. физ., 39, 2441 (1975).

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова, физический факультет