

УДК 535.37:541.143

## ПЕРВИЧНЫЕ ФОТОПРОЦЕССЫ В МОЛЕКУЛАХ КРАСИТЕЛЕЙ

*Коробов В. Е., Чибисов А. К.*

Рассмотрены первичные фотопроецессы в молекулах красителей в растворе: фотофизические процессы в возбужденном синглетном и триплетном состояниях (поглощение с возбужденного уровня, колебательная и вращательная релаксация, время жизни, квантовые выходы флуоресценции, интеркомбинационной и внутренней конверсии, процессы дезактивации и тушения триплетного состояния и др.) и первичные фотохимические реакции (цис — транс-изомеризация, перенос электрона и др.).

Библиография — 309 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	43
II. Фотофизические процессы в молекулах в синглетном возбужденном состоянии	43
III. Фотофизические процессы в молекулах в триплетном состоянии	52
IV. Первичные фотохимические реакции красителей	59

## I. ВВЕДЕНИЕ

Органические красители широко применяются в различных областях науки и техники — в текстильной промышленности, цветной и черно-белой фотографии, полиграфии и др. Они являются эффективными приемниками световой радиации, трансформирующими затем энергию электронного возбуждения в различные виды энергии. Исследование взаимодействия интенсивных световых импульсов с растворами красителей привело к созданию оптических квантовых генераторов с перестраиваемой частотой генерации (лазеры на красителях). Как ловушки энергии электронного возбуждения красители могут быть использованы для фотостабилизации полимерных материалов. Наконец, значительный интерес представляет изучение фотополупроводниковых свойств красителей с целью «очувствления» электрографических слоев.

Существенному расширению исследований фотопроецессов в молекулах красителей способствовало развитие экспериментальной техники. Лазерные источники излучения позволили получать импульсы света высокой интенсивности ( $\sim 10^{13}$  Вт/см<sup>2</sup>) и малой длительности ( $10^{-9}$  —  $10^{-12}$  с). Использование таких импульсов для возбуждения молекул сделало возможным исследовать первичные фотопроецессы, протекающие за времена до  $10^{-12}$  с.

Последний (опубликованный в 1967 г.) обзор состояния исследований фотофизических и фотохимических свойств молекул органических красителей представлен в монографии [1]. За прошедшее с момента его публикации время появилось огромное число работ, в которых рассматриваются вопросы фотоники молекул красителей. В настоящем обзоре приведены основные результаты исследований первичных фотопроецессов в молекулах красителей в растворах, опубликованные за последние 10 лет.

II. ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В МОЛЕКУЛАХ  
В СИНГЛЕТНОМ ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ

Процессы, протекающие в молекулах красителей в синглетном возбужденном состоянии (имеется в виду нижнее возбужденное состояние), весьма разнообразны. При поглощении кванта света молекула переходит обычно на верхние колебательные подуровни электронного

возбужденного состояния. Процессы, следующие за поглощением, включают колебательную и вращательную релаксацию. Из возбужденного синглетного состояния молекула может перейти в основное состояние с излучением кванта света (флуоресценция) и безызлучательно (внутренняя конверсия), а также в триплетное состояние (интеркомбинационная конверсия) (рис. 1). Электромагнитное излучение опреде-

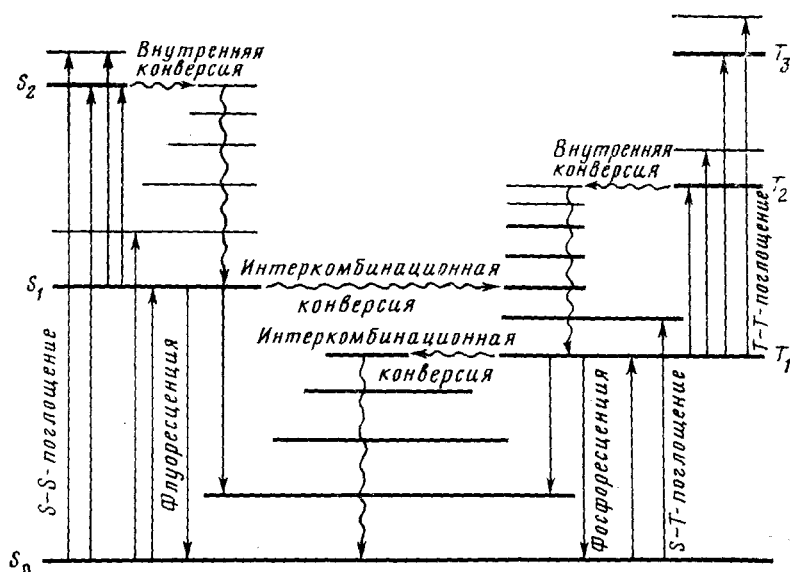


Рис. 1. Схема энергетических уровней в молекулах красителей и переходов между ними

ленной частоты индуцирует вынужденные переходы либо в основное состояние (усиление света), либо в высшее возбужденное состояние (поглощение света). Эти мономолекулярные процессы дезактивации синглетного возбужденного состояния могут конкурировать с бимолекулярными, а именно с переносом энергии или электрона, стимулированными переходами в основное и триплетное состояние, образованием эксимеров и эксиплексов и др.

### 1. Синглет-синглетное поглощение

Поглощению с возбужденного синглетного уровня соответствуют  $S_1 \rightarrow S_n$ -переходы в молекуле красителя (рис. 1). Их экспериментальное исследование стало возможным в последние годы благодаря развитию пикосекундной лазерной спектроскопии. В настоящее время измерены спектры или эффективное сечение  $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощения некоторых родаминовых [2—7] и цианиновых красителей [8—14], крезил виолета [15, 16], акридинового красного [17], нильского голубого [6] и др. Так, в спектре  $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощения родаминов 6Ж и 3Б в этаноле имеется максимум при 430 нм, а в спектре нильского голубого — при 540 нм [6] (рис. 2). В спектре  $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощения криптоцианина обнаружена полоса с максимумом при 550 нм [8, 9], соответствующая разности энергий уровней  $S_2$  и  $S_1$ . Крезил виолет имеет максимум в спектре  $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощения в метаноле при 490—500 нм [6, 15], а в глицерине — при 430 нм [16]. При этом энергия  $S_1 \rightarrow S_n$ -перехода не соответствует какому-либо конечному состоянию, участвующему в поглощении с основного  $S_0$ -уровня в молекуле крезил виолета. Авторы [15] объясняют это различием симметрии  $S_0$ - и  $S_1$ -состояний, что накладывает ограничения на вероятность электронных переходов. Спектры поглощения молекул в возбужденном синглетном состоянии дают новую информацию о структуре энергетических уровней молекул красителей.

## 2. Колебательная и вращательная релаксация в синглетном возбужденном состоянии

Впервые колебательная релаксация была зарегистрирована в родамине 6Ж методом пикосекундного лазерного возбуждения [18]. Время колебательной релаксации составляло  $\tau_{кр} \approx 6$  пс, близкое значение  $\tau_{кр} = 8 \pm 3$  пс было получено в [19]; для родамина В получено  $\tau_{кр} < 2$  пс. В следующих работах [20—24] было показано, что время колебательной релаксации родаминов 6Ж и В в этаноле, мстаноле, воде меньше 1 пс, и, по-видимому, это значение  $\tau_{кр}$  является наиболее достоверным.

В [25] исследовано влияние температуры и вязкости растворителя на  $\tau_{кр}$  родамина 6Ж. Показано, что в растворах в глицерине в интервале температур  $20 \div 40^\circ \text{C}$   $\tau_{кр}$  увеличивается лишь на 50%, тогда как вязкость возрастает более чем на три порядка. Отсутствие корреляций между  $\tau_{кр}$  и вязкостью растворителей указывает прежде всего на то, что колебательная релаксация обусловлена взаимодействием молекул растворенного вещества и растворителя. В «изолированных» молекулах время «чистой» колебательной релаксации составляет  $\sim 10^{-8}$  с [26, 27]. Обнаружена также связь между  $\tau_{кр}$  и квантовым выходом флуоресценции [25]. На примере родамина В показано, что при переходе от глицерина к этанолу происходит падение квантового выхода до 0,5 и уменьшение значения  $\tau_{кр}$  с  $4 \pm 1,4$  до  $0 \pm 1,4$  пс. Влияние растворителя на величину  $\tau_{кр}$  связывают с различием в подвижности концевых диэтиламиногрупп молекулы родамина В в этаноле и глицерине [25]. Важная роль в процессе колебательной релаксации родаминовых красителей принадлежит водородным связям между молекулами красителей и растворителя. Для ксантеновых красителей группы флуоресцеина (флуоресцеин, эозин, эритрозин) в воде  $\tau_{кр} < 10$  пс [28].

Применение пикосекундных лазеров позволило исследовать также вращательную, или ориентационную, релаксацию в молекулах красителей [29—39]. Большинство измерений времени вращательной релаксации выполнено на родамине 6Ж в различных растворителях. Установлено [29], что значение  $\tau_{вр}$  прямо пропорционально вязкости растворителя (как это следует из гидродинамической модели Дебая—Стокса—Эйнштейна) и гидродинамическому объему. Так, для родамина 6Ж значение  $\tau_{вр}$  в этаноле по данным разных авторов [29, 33, 34] колеблется от 70 до 300 пс. В вязких растворителях  $\tau_{вр}$  возрастает до 2800 пс [29, 31] (или даже до 6500 пс [32]) в ундеканале и до 2100 пс в этиленгликоле [29, 31]. Время вращательной релаксации измерено для родамина 4С в этаноле (250 пс [38]), розы бенгальской в ряде органических растворителей различной вязкости (в ацетоне 70 пс, в этаноле 450 пс [37]) и для 3,3'-диэтилоксидикарбоцианина (160 пс в этаноле [35]). Несмотря на некоторое расхождение значений  $\tau_{вр}$ , можно считать, что для исследованных молекул красителей ориентационное равновесие с растворителем при комнатной температуре в маловязких средах устанавливается раньше акта испускания.

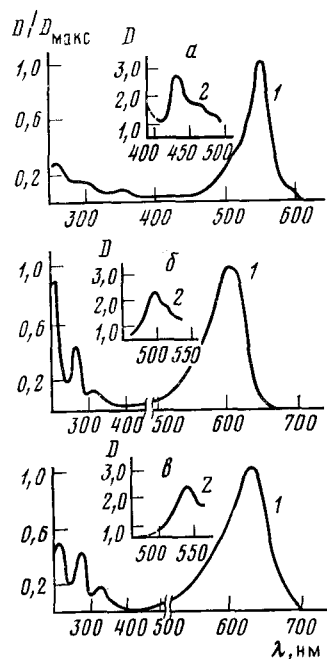


Рис. 2. Спектры поглощения растворов а—родамина 3Б, б—крезил виолета, в—нильского голубого в этаноле, соответствующие переходам  $S_0 \rightarrow S_1$  (1) и  $S_1 \rightarrow S_n$  (2) [6]. Оптическая плотность  $D$  выражена в относительных единицах

### 3. Время жизни и квантовый выход флуоресценции

Время жизни синглетного возбужденного состояния  $\tau_s^*$  является важным параметром, который определяется совокупностью процессов дезактивации возбужденных молекул. Использование пикосекундных лазеров позволило измерить  $\tau_s^*$  как по убыли интенсивности  $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощения (для нефлуоресцирующих молекул), так и по затуханию интенсивности флуоресценции. Измерены  $\tau_s^*$  для родаминовых [32, 33, 40—44, 47, 49], ксантовых [28, 32, 41, 54—57], тиазиновых [58, 129, 149], азиновых [44, 110], трифенилметановых [57, 62, 63], индигонидных [64—67], кумариновых [68, 69], полиметиновых (цианиновых) [13, 35, 70—84, 110] и других красителей. Значения  $\tau_s^*$  для ряда красителей приведены в табл. 1.

Для родаминовых красителей в различных растворителях (вода, метанол, этанол, глицерин и др.) значения  $\tau_s^*$  лежат в интервале  $2 \div 6$  нс. Вариации в значениях  $\tau_s^*$  определяются экспериментальными условиями. Например, при увеличении концентрации родамина 6Ж в воде от  $10^{-5}$  до  $10^{-2}$  моль/л значение  $\tau_s^*$  падает с 4 до 2 нс [44], что можно объяснить синглет-синглетным переносом энергии с мономеров на не-люминесцирующие ассоциаты [40]. Отмечено уменьшение  $\tau_s^*$  родаминовых красителей при нагревании [85] за счет температурного тушения флуоресценции [86]. Однако позднее авторы работы [87] пришли к выводу об отсутствии температурной зависимости  $\tau_s^*$ . Изменение  $\tau_s^*$  наблюдали в присутствии детергентов [88, 89], а также при изменении кислотности раствора [47, 90].

Ксантовые красители группы флуоресцеина имеют значения  $\tau_s^*$  того же порядка, что и  $\tau_s^*$  родаминовой группы [28, 32, 41, 54], за исключением эритрозина и розы бенгальской, у которых  $\tau_s^*$  на порядок меньше [28, 54—57]. Такое различие обусловлено не только внутренним эффектом тяжелого атома [54], но и специфическим влиянием растворителя. Так, значение  $\tau_s^*$  розы бенгальской в протонодонорных растворителях в пять раз меньше, чем в апротонных [91]; предполагается, что это различие вызвано влиянием Н-связей на безызлучательные переходы.

Наименьшее значение  $\tau_s^*$ , составляющее несколько пикосекунд, характерно для молекул триарилметановых красителей (малахитовый зеленый, кристаллический фиолетовый) [62, 63]. Определяющая роль в сверхбыстрых процессах электронной релаксации в таких молекулах принадлежит внутренней конверсии и конформационным изменениям [16, 63].

Малые времена жизни синглетных возбужденных состояний найдены также у многих полиметиновых красителей, что связано, по-видимому, с их способностью к *цис-транс*-фотоизомеризации. Время жизни зависит от вязкости растворителя, увеличиваясь в вязких средах [70, 71, 78]. Значение  $\tau_s^*$  зависит от длины цепи  $-(CH=CH)_n-$  молекул полиметинового ряда [92] и изменяется приблизительно на порядок при увеличении  $n$  от 1 до 3. Дальнейшее увеличение  $n$  приводит к падению  $\tau_s^*$  и для  $n=5$  получено  $\tau_s^*=50$  пс. Уменьшение  $\tau_s^*$  при удлинении полиметиновой цепи объясняют уменьшением энергетической щели между  $S_0$ - и  $S_1$ -состояниями и возрастанием вероятности безызлучательных переходов.

Важной характеристикой синглетных возбужденных состояний молекул является квантовый выход флуоресценции  $\Phi_{fl}$ , который определяется через  $\tau_s^*$  и константу скорости флуоресценции  $k_{fl}$  соотношением  $\Phi_{fl} = k_{fl} \tau_s^*$ .

Интенсивной флуоресценцией обладают родаминовые красители, для большинства которых квантовый выход более 0,5 [42] (см. табл. 1), что объясняют благоприятным взаимным расположением синглетных и триплетных уровней энергии [93]. На  $\Phi_{fl}$  оказывают влияние структурные особенности молекул родаминов [94], а также условия проведения эксперимента — растворитель [47, 90], длина волны возбуждаю-

Время жизни  $\tau_S^*$  и квантовый выход  $\Phi_{\text{фл}}$  флуоресценции красителей

Краситель	Растворитель	$\tau_S^*$ , нс	$\Phi_{\text{фл}}$
Родамин 6Ж	метанол	3,7 [40]; 6,5 [41]	—
	этанол	3,7 [33]; 4,5 [42, 44]	0,88 [42, 46]
	вода	4,0 [44]	0,89 [46]; 0,96 [45]
	ацетон	—	0,78 [46]
Родамин В	этанол	3,4 [42]	0,81 [111]; 0,61 [42]; 0,72 [50]
	этанол+HCl	2,5 [47]	0,49 [48]
	этанол+KOH	3,1 [47]	0,71 [48]
Родамин 3Б	этанол	3,4 [42]	0,7 [111]; 0,68 [42]; 0,42 [46]
	вода	—	0,37 [46]
N,N'-диэтилро- дамин	этанол	—	0,94 [42]
Флуоресцеин	этанол	—	0,97 [54]
	вода	4,0 [41]	—
	вода (нейтральная фор- ма красителя)	—	0,14 [51]; 0,20—0,25 [52]
	вода (моноанион)	—	0,26 [51]; 0,25—0,35 [52]
	вода (катион красителя)	—	0,9—1,0 [52]
	вода, pH 9	—	0,92 [53]
	вода, 0,05 N NaOH	4,4 [32]; 3,9 [28]	—
Эозин	метанол	3,3 [54]	0,60 [54]
	этанол	3,6 [54]	0,53 [111]; 0,69 [54]
	вода, pH 7	0,90 [28]	0,19 [28]
	вода, pH 9	—	0,19 [53]
	вода, pH 9,2	1,4 [54]	0,20 [54]
Эритрозин	метанол	0,14 [55, 56]	0,08 [54]
	этанол	0,56 [54]; 0,11 [28]	0,08 [54]; 0,02 [28]
	вода	0,078 [57]	—
	ацетон	2,4 [57]	—
Роза бенгаль- ская	метанол	0,66 [54]	0,08 [54]
	этанол	0,82 [54]	0,11 [54]
	вода, pH 9,2	0,095 [54]	0,018 [54]
Феносафранин	этанол	2,7 [44]	—
Метиленовый голубой	метанол	0,3 [58]	—
	вода, pH 9	—	0,01 [59]
	вода, pH 2,5	0,37 [149]	0,1 [60]
Тиовин	вода, pH 9	—	0,1 [60]
	вода, pH 2,5	0,36 [129]	0,047 [129]
Акридиновый оранжевый	этанол+0,01 M KOH	—	0,2 [61]
	вода	1,7 [158]	—
Малахитовый зеленый	метанол	0,002 [63]	—
	глицерин	0,090 [57]; 0,010 [62]	—
	вода, pH 9	—	0,01 [59]
Кристалличе- ский фиолето- вый	этанол	0,005 [62]	—
	глицерин	0,010 [62]	—
Тиоиндиго	толуол	13,0 [64]	—
	бензол	13,4 [66]	0,56 [66]
Индиго	бензол	< 1 [67]	—
Кумарин 7	метанол	3,4 [68]	—
	этанол	3,9 [68]	—
Кумарин 102	метанол	5,2 [68]	—
	этанол	6,5 [68]	—
Кумарин 120	метанол	3,5 [69]	—
	этанол	3,1 [69]	—

ТАБЛИЦА 1 (окончание)

Краситель	Растворитель	$\tau_s^*$ , нс	$\Phi_{\text{фл}}$
Пинацианол (1,1'-диэтил- 2,2'-карбо- цианин)	метанол	0,004 [71]	—
	этанол	0,009 [71]	—
	глицерин	0,33 [70]	—
Криптоцианин (1,1'-диэтил- 4,4'-карбоциа- нин)	метанол	0,016 [76]	—
	этанол	0,037 [71]; 0,080 [72]	0,017 [75]
	глицерин	0,075 [76]; 0,037 [77]	0,007 [77]
1,1'-Диэтил- 2,2'-дикарбо- цианин	метанол	0,007 [71]	—
	этанол	0,011 [77]	0,003 [77]
	глицерин	0,145 [71]	—
3,3'-Диэтилок- сацикарбо- цианин	этанол	1,24 [80]; 1,2 [81, 84]	0,49 [80]; 0,42 [84]
	изопропанол	1,6 [35]	—
	вода	0,56 [84]	—
3,3'-Диэтил- 2,2'-тетра- карбоцианин	метанол	0,090 [13]	—

щего света [95, 96] и др. Установлена зависимость  $\Phi_{\text{фл}}$  родаминовых красителей от температуры. Так, значение  $\Phi_{\text{фл}}$  для родамина В в спирте возрастает от 0,4 до 1,0 при охлаждении раствора и падает до нескольких процентов при нагревании до 78°С [97].

Квантовый выход  $\Phi_{\text{фл}}$  ксантовых красителей группы флуоресцен-на изменяется в широких пределах вследствие как ионизации молекулы (при изменении рН раствора), так и влияния тяжелых атомов, входящих в ее состав (см. табл. 1). Установлено, что на  $\Phi_{\text{фл}}$  ксантовых красителей влияет образование Н-связи между молекулой красителя и растворителя [98], температура [99], дейтерирование [100].

Квантовый выход флуоресценции триарилметановых красителей в невязких средах мал ( $\approx 10^{-4}$ ); однако  $\Phi_{\text{фл}}$  резко возрастает с увеличением вязкости  $\eta$  среды, подчиняясь эмпирическому соотношению  $\Phi_{\text{фл}} = c\eta^{1/2}$  [112], где  $c$  — величина, постоянная для данного красителя.

Спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей исследованы в работах [75, 77, 80, 84, 101, 102, 110]. Отмечена зависимость  $\Phi_{\text{фл}}$  от длины полиметиновой цепи, аналогичная зависимости  $\tau_s^*$ , рассмотренной выше [92]. Присутствие заместителей в мезо-положении полиметиновой цепи, как правило, снижает значение  $\Phi_{\text{фл}}$ . Установлено [102], что введение тяжелого атома в гетероцикл мало влияет на  $\Phi_{\text{фл}}$ . Поскольку полиметиновые красители способны к *цис* — *транс*-фотизомеризации, то влияние ряда факторов на  $\Phi_{\text{фл}}$  в большинстве случаев является следствием изменения способности к фотизомеризации.

Характеристическим для каждого красителя является его спектр флуоресценции. Почти у всех красителей спектр излучения расположен у длинноволнового края основной полосы поглощения. Кроме обычной флуоресценции, возникающей при переходе из нижнего возбужденного синглетного состояния в основное, возможен излучательный переход из высших возбужденных состояний. Спектр этого излучения сдвинут в коротковолновую область (коротковолновая люминесценция, КЛ). Низкие значения квантового выхода и времени жизни коротковолновой люминесценции затрудняют ее экспериментальное обнаружение. Поэтому наблюдение КЛ красителей стало возможным после создания мощных лазерных источников возбуждения. Коротковолновая люминесценция исследовалась в растворах родамина 6Ж [103—108], родамина 3Б [109], родамина В [104, 109], криптоцианина [78] и др. Характерными для КЛ этих красителей являются низкие значения  $\Phi_{\text{фл}} \approx 10^{-4} \div 10^{-6}$  и малые времена жизни ответственных за КЛ возбужденных состояний, составляющие  $\approx 20 \div 0,03$  пс.

#### 4. Интеркомбинационная и внутренняя конверсии

В отсутствие процессов тушения флуоресценции и фотохимических реакций, протекающих через синглетное возбужденное состояние, безызлучательными процессами, конкурирующими с флуоресценцией, являются интеркомбинационная конверсия в триплетное состояние и внутренняя конверсия (см. рис. 1). Знание квантовых выходов или констант скоростей этих процессов необходимо главным образом в связи с участием триплетных состояний красителей в различных фотореакциях. Были разработаны методы определения квантового выхода  $\Phi_{ик}$  [59], что позволило найти значения  $\Phi_{ик}$  для родаминовых [111, 114, 119, 121—125], ксантеновых [53, 60, 61, 126], тиазиновых [60, 127], полиметиновых [77, 80, 110, 131—134] и других красителей [59, 61, 128] в жидких растворах; квантовые выходы  $\Phi_{ик}$  и константы скорости  $k_{ик} = \Phi_{ик} \cdot \tau_s^{*-1}$  для ряда красителей приведены в табл. 2.

Для определения  $\Phi_{ик}$  родамина 6Ж использованы методы, основанные на измерениях генерационных характеристик [135, 136], триплет-триплетного поглощения [114, 120—123, 137], фосфоресценции [111, 117] и выходов фотохимических реакций [138]. Однако результаты, полученные различными методами, в ряде случаев сильно различались. Наиболее близкими к истинным, по-видимому, следует считать значения, полученные на основе прямых актинометрических измерений [114] и методом сравнения со стандартом [121—124] (см. табл. 2). Значения  $\Phi_{ик}$  практически не меняются при переходе от спирта к воде [114, 123, 124], однако они заметно меньше в кислых средах (рН 1,4) [122]. Существенное возрастание  $\Phi_{ик}$  наблюдается в средах, содержащих тяжелые атомы [119], а также при ассоциации молекул красителя [120, 139, 140]; в последнем случае значение  $\Phi_{ик}$  возрастало до 0,5. Оба эффекта обусловлены усилением спин-орбитального взаимодействия.

Внутренний эффект тяжелого атома, проявляющийся в увеличении  $\Phi_{ик}$ , особенно нагляден в ряду ксантеновых красителей группы флуоресцеина (см. табл. 2). Так, переход от флуоресцеина к эозину (тетрабромфлуоресцеину) и эритрозину (тетраиодфлуоресцеину) приводит к возрастанию  $\Phi_{ик}$  в  $\sim 35$  и  $\sim 50$  раз соответственно [60].

Низкие значения  $\Phi_{ик} \approx 10^{-2} - 10^{-4}$  характерны для многих полиметиновых красителей в невязких растворах. Установлено, что с процессом интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние эффективно конкурирует процесс *цис* — *транс*-фотоизомеризации [131—134]. Квантовый выход  $\Phi_{ик}$  существенно возрастает для красителей, имеющих заместители в *мезо*-положении полиметиновой цепи [131—134], что связано со стерическими трудностями конкурирующей *цис* — *транс*-фотоизомеризации. Заметное увеличение  $\Phi_{ик}$  наблюдали в вязких средах, где также затруднена *цис* — *транс*-изомеризация [131].

Процесс внутренней конверсии конкурирует с интеркомбинационным переходом в триплетное состояние. В отсутствие фотохимических реакций, протекающих через  $S^*$ -состояние, в процессе тушения флуоресценции для квантовых выходов справедливо соотношение:

$$\Phi_{фл} + \Phi_{ик} + \Phi_{вк} = 1 \quad (1)$$

Значение квантового выхода внутренней конверсии  $\Phi_{вк}$  находят из экспериментальных данных по измеренным  $\Phi_{фл}$  и  $\Phi_{ик}$  и соотношению (1). В табл. 2 приведены значения  $\Phi_{вк}$  и  $k_{вк}$  для ксантеновых, тиазиновых, полиметиновых и других красителей. Видно, что для ксантеновых красителей группы флуоресцеина в полярных средах внутренняя конверсия практически отсутствует; заметный вклад  $\Phi_{вк}$  наблюдали лишь для флуоресцеина в диметилсульфоксиде, диметилформамиде и формамиде [98]. Установлено, что константа скорости внутренней конверсии  $k_{вк}$  экспоненциально возрастает с уменьшением энергии  $\Delta E$ , отвечающей  $0 \rightarrow 0$ -полосе в  $S_0 \rightarrow S_1$ -переходе, а величина  $\Delta E$  определяется межмолекулярным взаимодействием в системе растворенное вещество — растворитель [54, 98]. В родаминовых красителях внутренняя

ТАБЛИЦА 2

Значения квантовых выходов  $\Phi_{\text{ИК}}$  и  $\Phi_{\text{ВК}}$  и констант скоростей внутренней  $k_{\text{ВК}}$  и интеркомбинационной конверсии  $k_{\text{ИК}}$  красителей

Краситель	Растворитель	$\Phi_{\text{ИК}}$	$k_{\text{ИК}}, \text{с}^{-1}$	$\Phi_{\text{ВК}}$	$k_{\text{ВК}}, \text{с}^{-1}$
Родамин 6Ж	этанол	$2 \cdot 10^{-3}$ [114]; $5,5 \cdot 10^{-4}$ [111] *	$6,5 \cdot 10^6$ [42]; $1,6 \cdot 10^6$ [113] $4,2 \cdot 10^5$ [114]; $3,2 \cdot 10^6$ [115] $1 \cdot 10^5$ [111, 117] * $6 \cdot 10^5$ [116] $3,4 \cdot 10^6$ [118]	0,17 [119, 120]	$3,1 \cdot 10^7$ [119, 120]
	метанол	—	$2,2 \cdot 10^7$ [119]	—	—
	бромформ + + бутанол (1 : 3)	0,12 [119]	—	0,08 [119]	$1,4 \cdot 10^7$ [119]
	пропанол	$3 \cdot 10^{-3}$ [121]	—	—	—
	вода	$8 \cdot 10^{-3}$ [125]	—	—	—
	вода, pH 1,4	$4 \cdot 10^{-4}$ [122]	—	—	—
	вода, pH 5,2	$3 \cdot 10^{-3}$ [122]	—	—	—
	вода, pH 7	$2 \cdot 10^{-3}$ [123, 124]	—	—	—
Родамин В	этанол + HCl	—	—	—	$9,7 \cdot 10^7$ [47]
	этанол + КОН	—	—	—	$2,06 \cdot 10^8$ [47]
	этанол	$3 \cdot 10^{-3}$ [111] *	$2,8 \cdot 10^6$ [115]; $6,7 \cdot 10^5$ [111] *	0,39 [119]	$1,1 \cdot 10^8$ [119]
	вода	$6 \cdot 10^{-3}$ [123]	—	—	—
Родамин 3Б	этанол	$3,5 \cdot 10^{-3}$ [111] *	$1 \cdot 10^6$ [111] *	0,32 [119]	$9,4 \cdot 10^7$ [119]
N,N'-Диэтил- родамин	этанол	$1,5 \cdot 10^{-3}$ [111] *	$3,3 \cdot 10^5$ [111] *	0,06 [119]	$1,3 \cdot 10^7$ [119]
Флуоресцеин	вода, pH 9	0,07 [53]	—	0,05 [98]	$1,4 \cdot 10^7$ [98]
	вода, pH 7,2	0,02 [60]	—	—	—
	этанол + 0,1 M KOH	0,035 [61]	—	0,00 [61]	—
Эозин	вода, pH 9	0,68 [53]	—	—	—
	вода + 0,01 M NaOH	0,76 [61]	$7,9 \cdot 10^8$ [118]	0,02 [61]	—
	этанол	0,34 [126]	—	—	—
Эритрозин	вода, pH 9	0,95 [53]	—	—	—
	этанол	1,05 [60]; 1,0 [126]	—	—	—
Нейтральный красный	вода, pH 9	$< 0,01$ [59]	—	—	—
Метиленовый голубой	вода, pH 9	0,54 [60, 127]	—	0,45—0,36 [59, 60, 127]	—
Тионин	вода, pH 7,2	0,55 [60]	—	0,35 [60]	—
Акридиновый оранжевый	этанол + 0,01 M HCl	0,10 [61]	$6,8 \cdot 10^7$ [118]	0,44 [61]	—
	этанол + 0,01 M KOH	0,37 [61]; 0,30 [128]	—	0,43 [61]	—
	—	—	—	—	—
Пинацианол	метанол	$2,9 \cdot 10^{-3}$ [130]	—	—	—
	глицерин	$1,1 \cdot 10^{-2}$ [130]	—	—	$5,1 \cdot 10^8$ [71]
Криптоциа- нин	этанол	$6,3 \cdot 10^{-4}$ [77]	—	—	—
	глицерин	—	—	—	$6,9 \cdot 10^8$ [71]
1,1'-Диэтил- 2,2'-дикар- боцианин	этанол	$2,6 \cdot 10^{-4}$ [77]	—	—	—
	глицерин	—	—	—	$9,6 \cdot 10^8$ [71]
3,3'-Диэтил- оксадикар- боцианин	этанол	$5 \cdot 10^{-3}$ [80]	—	0,43 [80]	—
3,3'-Диэтил- тиакорбо- цианин	этанол	$1 \cdot 10^{-2}$ [80]	—	0,52—0,64 [80]	—
	пропанол	$1 \cdot 10^{-3}$ [131]	—	0,00—0,30 [131]	—

\* При 77 К.



конверсия возрастает, что, по-видимому, также можно объяснить с позиций энергетики межмолекулярных водородных связей [54].

Существенный вклад внутренней конверсии в процесс деградации энергии синглетных возбужденных молекул установлен для тиазиновых, акридиновых, триарилметановых и полиметиновых красителей. Особенно эффективно происходит внутренняя конверсия у триарилметановых красителей (малахитовый зеленый, кристаллический фиолетовый), для которых  $\Phi_{\text{вк}} \approx 1$ , и  $k_{\text{вк}} = 5 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$  (малахитовый зеленый в метаноле [63]) и  $2 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$  (кристаллический фиолетовый в этаноле [62]).

## 5. Тушение возбужденного синглетного состояния

Динамическое тушение флуоресценции может происходить главным образом в результате переноса энергии, переноса электрона, внутренней или интеркомбинационной конверсии под влиянием тушителя, образования эксимеров и других причин.

Тушение синглетного возбужденного состояния молекул красителей соединениями, имеющими более низко расположенный  $S_1$ -уровень, происходит в результате переноса энергии по индуктивно-резонансному механизму. Так, в работах [141, 142] установлен перенос энергии между флуоресцеином и эозином и соответственно эритрозином и розой бенгальской. Пикосекундная лазерная техника позволила исследовать перенос энергии между родамином 6Ж и 3,3'-диэтилтиакарбоцианином [143], а также малахитовым зеленым [144—146]. Для системы родамин 6Ж — малахитовый зеленый критический радиус переноса энергии  $R_0$  равен 53 Å, а константа скорости переноса  $k = 3,1 \cdot 10^{11} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ; для системы родамин 6Ж — 3,3'-диэтилродамин в воде  $R_0 = 59 \text{ Å}$ . Эффективность переноса энергии возрастает в присутствии поверхностно-активного вещества — лаурилсульфата натрия [143].

Эффективное тушение флуоресценции красителей (акридиновый желтый, магдаловый красный, феносафранин, родулиновый красный и др.) за счет индуктивно-резонансного переноса энергии происходит в присутствии редкоземельных элементов (неодим, эрбий, празеодим и др.) [147, 148]; радиус переноса  $R_0$  составляет 10—13 Å.

Для многих красителей при увеличении их концентрации характерно образование ассоциатов [1]. Установлено, что тушение флуоресценции мономерных молекул красителей происходит в результате переноса энергии синглетного возбуждения на нелюминесцирующие ассоциаты (концентрационное тушение люминесценции, КТЛ). Подробно концентрационное тушение люминесценции исследовано на родаминовых красителях [150—152].

Тушение флуоресценции, сопровождающееся образованием комплекса с переносом заряда, предполагается при взаимодействии синглетных возбужденных молекул родаминовых красителей с антраценом и его алкилпроизводными [153], а также ксантовых красителей, акридинового оранжевого и 7-оксикумарина с кислородом [154]. При тушении флуоресценции оксонина аллилтиомочевинной наблюдали возрастание квантовой эффективности интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние [155], тогда как тушение флуоресценции родамина 6Ж диэтиланилином увеличивало вероятность внутренней конверсии [156]. Образование синглетного эксиплекса предполагается при тушении флуоресценции пиронина иодистым калием [157].

## 6. Влияние ассоциации на свойства молекул в синглетном возбужденном состоянии

При увеличении концентрации красителей возможна их ассоциация, которая влияет на свойства синглетных возбужденных состояний [1]. Так, с увеличением концентрации акридинового оранжевого до  $10^{-1} \text{ моль/л}$  происходит возрастание  $\tau_s^*$  от  $1,7 \cdot 10^{-9} \text{ с}$  до  $1,6 \cdot 10^{-8} \text{ с}$  [158]. Для псевдоцианина образование J-агрегатов ведет к сокращению  $\tau_s^*$

до  $3,5 \cdot 10^{-11}$  с, что связано с миграцией энергии возбуждения в агрегате [159]. Уменьшение  $\tau_s^*$  наблюдали также при агрегации родаминовых красителей [40, 160].

Для ассоциированных молекул красителей возможен перенос энергии по индуктивно-резонансному механизму. Такой перенос обнаружен между  $N,N'$ -диоктадецилоксаанином и  $N,N'$ -диоктадецилтиацианином [161]. Зарегистрировано также образование эксимеров для полиметиновых красителей [162, 163].

### III. ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ МОЛЕКУЛ В ТРИПЛЕТНОМ СОСТОЯНИИ

Триплетные состояния молекул красителей играют важную роль в процессах деградации энергии электронного возбуждения и принимают участие в различных фотохимических реакциях. Для заселения триплетного уровня молекул с низким значением  $\Phi_{\text{тк}}$  часто используют триплет-триплетный перенос энергии. В отличие от синглетно возбужденных молекул красителей молекулы в триплетном состоянии имеют существенно большее время жизни, что позволяет применять для их регистрации метод импульсного фотовозбуждения [164]. Триплетные состояния красителей детектируют также по спектрам фосфоресценции [1, 111, 165] и спектрам ЭПР [165—171].

#### 1. Триплет-триплетное поглощение

Триплет-триплетное ( $T-T$ ) поглощение соответствует разрешенным переходам между триплетными состояниями (см. рис. 1). В ранних работах по импульсному фотолизу подробно исследованы спектры  $T-T$ -поглощения ксантеновых красителей группы флуоресцеина [172]. В последние годы большой интерес вызвало исследование триплетных состояний красителей группы родамина в связи с их широким использованием в лазерной технике. Первые прямые измерения спектра  $T-T$ -поглощения родамина 6Ж при сенсibilизированном заселе-

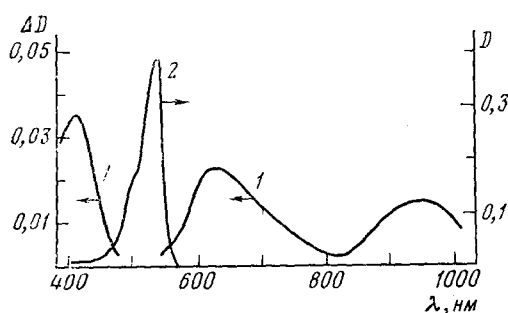


Рис. 3. Спектры поглощения раствора родамина 6Ж в воде, соответствующие переходам  $T_1 \rightarrow T_n$  (1) и  $S_0 \rightarrow S_n$  (2) [123]

нии триплетного уровня молекул красителя в бутаноле проведены в работе [137] и подтверждены в [120, 173]. Были измерены спектры  $T-T$ -поглощения родамина 6Ж в водных и спиртовых растворах при прямом импульсном фотовозбуждении [114, 116, 122—124, 140, 174]. Кроме полосы  $T-T$ -поглощения с максимумом при 600—620 нм, где расположен спектр генерации излучения родамина 6Ж, установлено наличие двух дополнительных полос  $T-T$ -поглощения в синей и ИК-областях спектра (рис. 3).

Подробно исследованы спектры  $T-T$ -поглощения полиметиновых красителей в связи с их применением в качестве активных сред для оптических квантовых генераторов [11, 130, 131, 133, 175—181]. Из-за низких значений  $\Phi_{\text{тк}}$  для большинства полиметиновых красителей измерения спектров  $T-T$ -поглощения проводили при сенсibilизированном возбуждении. Измерены спектры  $T-T$ -поглощения тиазиновых красителей — тионина [182—185], метиленового голубого [186—190], метиленового зеленого [187], акридиновых (акридиновый оранжевый,

акридиновый желтый) [191—194], индигонидных (тиониндиго, 6,6'-диэтокситиониндиго) [195, 196], кумариновых (кумарин, 7-гидроксикумарин, 7-диэтиламино — 4-метилкумарин) [197—199] и других красителей.

## 2. Процессы дезактивации триплетных состояний

В фотореакциях красителей, протекающих через триплетное состояние, квантовый выход первичного продукта прямо пропорционален времени жизни молекул красителя в  $T$ -состоянии. Следовательно, знание характеристик процессов дезактивации триплетных состояний молекул красителей весьма важно для оценки эффективности протекания фотохимических реакций.

Следует различать моно- и бимолекулярные процессы дезактивации. К первым относятся фосфоресценция, интеркомбинационная конверсия и термически активированная замедленная флуоресценция (замедленная флуоресценция типа  $E$  [200]); ко вторым относятся триплет-триплетная аннигиляционная флуоресценция (замедленная флуоресценция типа  $P$  [200]), концентрационное тушение, процессы переноса электрона при диспропорционировании двух триплетных молекул и взаимодействия триплетной молекулы с невозбужденной, а также дезактивация триплетного состояния различными тушителями.

**Мономолекулярные процессы дезактивации.** Время жизни молекул в  $T$ -состоянии определяется совокупностью всех процессов дезактивации. В отсутствие триплет-триплетной аннигиляции, концентрационного и других процессов тушения время жизни триплетного состояния  $\tau_T$  определяется как  $\tau_T = (k_{\text{фосф}} + k_e + k_0 + k_q[Q])^{-1}$  с учетом мономолекулярных (псевдомономолекулярных) процессов дезактивации:



В жидких растворах при комнатной температуре в подавляющем большинстве случаев не удается зарегистрировать фосфоресценцию красителей (процесс (2)) вследствие быстрой безызлучательной дезактивации  $T$ -состояния (процессы (4) и (5)). Фосфоресценция в растворах зарегистрирована для родаминовых красителей в присутствии бромформа (20—30 об. %), облегчающего переход в  $T$ -состояние [209, 212, 229]; квантовый выход фосфоресценции составляет  $(2 \div 6) \cdot 10^{-5}$  [209]. Систематические измерения фосфоресценции выполнены для ксантеновых красителей при 77 К [203, 208, 230]. Наибольшее значение  $\tau_T$  имеет место в твердых матрицах: растворах при низких температурах или пленках (например, поливинилового спирта). Время жизни молекул в триплетном состоянии в твердых матрицах определяют по кинетике затухания фосфоресценции [203, 208],  $T \rightarrow T$ -поглощения [198] и сигнала ЭПР [166, 169, 202, 231, 232]. Значения  $\tau_T$  для большинства красителей в этих условиях составляют 0,1—1,0 с (табл. 3).

Ряд красителей (например, ксантеновые) обнаруживают замедленную флуоресценцию типа  $E$ . Этот процесс (3) включает колебательное возбуждение  $T_1$  до изознергетического уровня  $S_1$  с последующим интеркомбинационным переходом на  $S_1$  и потерей возбуждения путем флуоресценции (см. рис. 1). Замедленная флуоресценция этого типа наблюдается для соединений, имеющих малую величину синглет-триплетного расщепления ( $2000\text{—}3000\text{ см}^{-1}$ ), а также при повышенных температурах.

В жидких обескислороженных растворах основными процессами дезактивации  $T$ -состояния являются безызлучательная деградация (про-

ТАБЛИЦА 3

Времена жизни  $\tau_T$  и константы скорости дезактивации триплетного состояния красителей

Краситель	Растворитель	$\tau_T$ , с	$k_0$ , с <sup>-1</sup>	$k_0 + k_q [Q]$ , с <sup>-1</sup>	$2k_{TT}$ , л/моль·с	$k_{TS}$ , л/моль·с	Ссылки
Флуоресцеин	вода, pH 12	—	—	5·10	1,7·10 <sup>9</sup>	1·10 <sup>8</sup>	[59]
	поливиниловый спирт (ПВС)	—	7,6	—	—	—	[59]
	этанол (77 К)	0,18	—	—	—	—	[202]
Эозин	вода, pH 9,1	—	—	5,4·10 <sup>2</sup> ;	1,1·10 <sup>9</sup>	3·10 <sup>8</sup>	[59]
	вода, pH 9,1	—	—	4,2·10 <sup>2</sup>	—	4·10 <sup>8</sup>	[204]
	ПВС	—	2,3·10 <sup>2</sup>	—	—	—	[59]
	этанол (77 К)	0,10	—	—	—	—	[202]
Эритрозин	вода, pH 7,0	—	—	4,06·10 <sup>2</sup>	—	—	[205]
	вода, pH 10	—	—	3·10 <sup>3</sup>	—	—	[59]
	ПВС	—	1,6·10 <sup>3</sup>	—	—	—	[59]
	вода, pH 9,3	—	—	5,2·10 <sup>3</sup>	—	2,2·10 <sup>8</sup>	[204]
Родамин 6Ж	этанол	—	—	10 <sup>3</sup> —10 <sup>4</sup>	4,1·10 <sup>9</sup>	—	[114]
	этанол (77 К)	1,7	—	—	—	—	[202]
	этанол+O <sub>2</sub>	0,45·10 <sup>-6</sup>	—	—	—	—	[114]
	этанол+O <sub>2</sub>	0,33·10 <sup>-6</sup>	—	—	—	—	[115]
	бутанол	—	—	1,7·10 <sup>2</sup>	—	—	[210]
	бутанол+20% бромформа	—	—	1,5·10 <sup>3</sup>	—	—	[120]
	пропанол+20% бромформа	—	—	—	—	—	[120]
	вода, pH 6	—	5·10	—	—	—	[209]
	вода, pH 6	—	4·10*	4·10 <sup>2</sup>	2,8·10 <sup>9</sup>	5·10 <sup>7</sup>	[140]
	бутанол+30% бромформа	—	—	1,6·10 <sup>3</sup>	—	—	[119]
Родамин В	этанол (77 К)	1,0	—	—	—	—	[202]
	этанол+O <sub>2</sub>	0,33·10 <sup>-6</sup>	—	—	—	—	[115]
	этиленгликоль (90 К)	0,86	—	—	—	—	[169]
	этиленгликоль (90 К)	—	—	—	—	—	[169]
Родамин 3Б	бутанол+30% бромформа	—	—	2,2·10 <sup>3</sup>	—	—	[119]
	бутанол+30% бромформа	—	—	2,2·10 <sup>3</sup>	—	—	[119]
Тионин	метанол+20% воды (98 К)	3,5·10 <sup>-3</sup>	—	—	—	—	[171]
	вода, pH 1—8	—	—	8,5·10 <sup>4</sup>	—	—	[215]
	вода, pH 1,7	—	—	1,5·10 <sup>5</sup>	—	—	[188]
	вода, pH 2,5	1,6·10 <sup>-5</sup>	—	—	—	—	[183]
Оксонин	метанол+20% воды (98 К)	3·10 <sup>-2</sup>	—	—	—	—	[171]
	вода	—	—	8,3·10 <sup>3</sup>	—	—	[217]
	вода	—	—	8,3·10 <sup>3</sup>	—	—	[217]
Метиленовый голубой	метанол+20% воды (98 К)	2·10 <sup>-3</sup>	—	—	—	—	[171]
	вода	(4÷6)·10 <sup>-5</sup>	—	1,52·10 <sup>4***</sup>	—	—	[219]
	вода, pH 5	—	—	2,3·10 <sup>5</sup>	—	—	[190]
	вода, pH 9	—	—	1,2·10 <sup>4</sup>	—	—	[187]
	вода, pH 9	—	—	0,3·10 <sup>5***</sup>	—	—	[187]
	ацетонитрил	—	—	6,5·10 <sup>3</sup>	—	9·10 <sup>8</sup>	[189]
Акридиновый оранжевый	метанол	—	—	3,5·10 <sup>3</sup>	5,5·10 <sup>9</sup>	—	[194]
	метанол+хлоруксусная к-та	—	—	—	1,6·10 <sup>9</sup>	—	[194]
	вода, pH 12	—	—	3·10 <sup>2</sup>	5,5·10 <sup>9</sup>	3·10 <sup>8</sup>	[192]
	вода+10 <sup>-3</sup> M HCl	—	—	3·10 <sup>2</sup>	4·10 <sup>9</sup>	~10 <sup>8</sup>	[228]
	вода, pH 2	—	—	2,5·10 <sup>3</sup>	1,5·10 <sup>9</sup>	2,3·10 <sup>7</sup>	[221]
	этанол (77 К)	2,0	—	—	—	—	[202]
	ПВС	—	11,5	—	—	—	[221]
	ПВС	—	11,5	—	—	—	[221]
Акридиновый желтый	вода, pH 11	—	—	6·10 <sup>2</sup>	3,1·10 <sup>9</sup>	7,6·10 <sup>8</sup>	[221]
	вода, pH 2	—	—	1,9·10 <sup>3</sup>	3,8·10 <sup>9</sup>	2,0·10 <sup>8</sup>	[221]
	этанол (77 К)	3,1	—	—	—	—	[202]
	ПВС	—	1,5—4,2	—	—	—	[221]
3,3'-диэтил-тиакарбониянин	пропанол	—	—	2,3·10 <sup>2</sup>	2,6·10 <sup>9</sup>	4,0·10 <sup>7</sup>	[222]
	бутанол	—	—	4,6·10 <sup>2</sup>	—	—	[133]
	ПВС	—	1,5·10 <sup>2</sup>	—	—	—	[223]

ТАБЛИЦА 3 (окончание)

Краситель	Растворитель	$\tau_T, c$	$k_0, c^{-1}$	$k_0+k_q[Q], c^{-1}$	$\frac{2k_{TT}}{\lambda/\text{моль} \cdot c}$	$\frac{k_{TS}}{\lambda/\text{моль} \cdot c}$	Ссылки
3,3'-Диэтил- тиадикарбо- цианин	пропанол	—	—	$3,0 \cdot 10^2$ $5,4 \cdot 10^2$ ****	$2,4 \cdot 10^9$	$1,3 \cdot 10^7$	[222]
	ПВС	—	$2,5 \cdot 10^2$	—	—	—	[223]
Криптоцианин	этанол	—	—	$9,1 \cdot 10^2$	—	—	[77]
	глицерин + O <sub>2</sub>	$4 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	—	[226]
Пинацианол	метанол	—	—	$5,3 \cdot 10^3$	—	—	[130]
8,9-Дифтор- тиакарбоциа- нин	пропанол + O <sub>2</sub>	$4,2 \cdot 10^{-6}$	—	$9,3 \cdot 10^5$	—	—	[175]
3,3'-Диэтил- 9-метокситиа- карбоцианин	пропанол	—	—	$4 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^9$	$1,9 \cdot 10^7$	[222]
7-Гидрокси- кумарин	эфир + изопен- тан + этанол (5 : 5 : 2; 77 К)	0,90	—	—	—	—	[198]
	то же, 117 К	0,10	—	—	—	—	[197]
Тиоиндиго	бензол	$1,35 \cdot 10^{-7}$	—	—	—	—	[227]
	бензол	$2,79 \cdot 10^{-7}$	—	—	—	—	[196]

\* По данным [116].  
 \*\* По данным [218].  
 \*\*\* По данным [190].  
 \*\*\*\* По данным [224].

ТАБЛИЦА 4

Положение триплетного уровня  $E_T$  молекул красителей

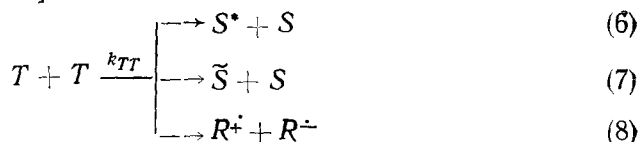
Краситель	Растворитель	$E_T, \text{см}^{-1}$	Ссылки
Флуоресцеин	*	16500	[201]
»	этанол	18000	[203]
Эозин	этанол	15600	[203]
»	*	15900	[206]
»	*	14800	[207]
Эритрозин	вода, pH 9	14700	[213]
Родамин 6Ж	этанол	15100	[203, 208]
»	пропанол + 20 % форма	14400	[209]
»	изопропанол	14650	[211]
»	пропанол + 30 % форма	14900	[212]
Родамин В	пропанол + 20 % форма	14300	[209]
»	этанол	14890	[203]
Родамин 3Б	этанол	14870	[203]
Тионин	вода + КОН	13700	[214]
»	вода + HCl	10500	[214]
»	*	13900	[216]
Метиленовый голубой	вода + КОН	11640	[220]
»	вода + HCl	8220	[220]
Акридиновый оранже- вый	*	17100	[111]
Акридиновый желтый	*	18350	[111]
3,3'-Диэтилтиакарбоциа- нин	пропанол	13750	[225]
3,3'-Диэтилтиакарбоциа- нин	пропанол	< 12600	[225]

\* Растворитель не указан.

цесс (4)) и тушение неконтролируемыми примесями (процесс (5)). В табл. 3 приведены значения констант скоростей  $k_0$  и  $k_1 = k_0 + k_q[Q]$  для красителей различных классов, а в табл. 4 дано положение триплетного уровня  $E_T$  молекул красителей. Из данных табл. 3 и 4 следует, что: 1) для всех исследованных соединений значение  $k_1$  превышает  $k_0$  (различие в значениях этих констант обусловлено главным образом

тушением остаточным кислородом, концентрация которого оценивается как  $(1 \div 2) 10^{-7}$  моль/л); 2) значения  $k_0$  и  $k_1$  возрастают с увеличением числа тяжелых атомов в молекулах ксантовых красителей в ряду: флуоресцеин < эозин < эритрозин, а также полиметиновых красителей (внутренний эффект тяжелого атома) [102]; 3) значение  $k_1$  возрастает для молекул ксантовых красителей группы родамина в средах, содержащих тяжелые атомы, например, бромформ (внешний эффект тяжелого атома); 4) значение  $k_1$  возрастает при протонировании молекул тиазиновых и акридиновых красителей, что связано с понижением энергии триплетного уровня протонированных молекул; 5) высокие значения  $k_1 \approx (2 \div 3) 10^8 \text{ с}^{-1}$  для тиюиндигоидных красителей связаны с участием  $T$ -состояния в реакции фотоизомеризации; 6) значение  $k_1$  для триарилметановых красителей возрастает при переходе от твердой матрицы к раствору в связи с появлением возможности конформационных превращений и дополнительных вращательных движений.

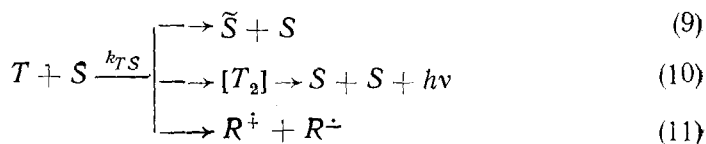
*Триплет-триплетная аннигиляция и концентрационное тушение.* К бимолекулярным процессам относятся триплет-триплетное взаимодействие (при высоких концентрациях триплетных молекул) и концентрационное тушение. При условии что величина синглет-триплетного расщепления в молекуле меньше расстояния между триплетным и основным уровнем, может иметь место передача энергии возбуждения между двумя триплетными молекулами с переводом одной из них в синглетное возбужденное состояние и с последующей флуоресценцией (замедленная флуоресценция типа  $P$ ). Результатом  $T-T$ -взаимодействия может быть также безызлучательная деградация [200, 233] и перенос электрона [59, 234]:



Константу скорости  $T-T$ -взаимодействия,  $k_{TT}$ , находят обычно по скорости убывания интенсивности  $T-T$ -поглощения. В табл. 3 приведены значения  $k_{TT}$  для отдельных представителей ксантовых, акридиновых и полиметиновых красителей; высокие значения  $k_{TT}$  указывают, что  $T-T$ -взаимодействие происходит в диффузионной области.

Замедленная флуоресценция типа  $P$ , происходящая в результате триплет-триплетной аннигиляции, наблюдается в жидких растворах красителей. Обнаружена замедленная флуоресценция родамина 6Ж в бутаноле с добавкой бромформа [229]. Предполагается образование тройного комплекса с участием двух триплетных молекул красителя и молекулы бромформа. При сенсibilизированном (путем  $T-T$ -переноса энергии) фотовозбуждении следует учитывать также замедленную флуоресценцию, происходящую в результате  $T-T$ -аннигиляции смешанного типа [224, 235].

Концентрационное тушение триплетных состояний возникает в результате взаимодействия триплетной молекулы с невозбужденной; механизм его окончательно не установлен. По-видимому, оно происходит в результате образования колебательно-возбужденной молекулы в основном состоянии [236], эксимерной фосфоресценции [59] и переноса электрона [59, 172, 234]:



В табл. 3 приведены константы скорости концентрационного тушения,  $k_{TS}$ , для ряда красителей. Из сравнения  $k_{TS}$  и  $k_{TT}$  следует, что концентрационное тушение существенно менее эффективно по сравнению с  $T-T$ -взаимодействием.

### 3. Тушение триплетного состояния

Различают статическое и динамическое тушение триплетных состояний. При статическом тушении происходит уменьшение концентрации триплетных молекул, не сопровождающееся изменением их времени жизни. Статическое тушение характеризует существование равновесия между молекулами, не возмущенными тушителем, и молекулами, измененными под действием тушителя (комплекс с тушителем, ассоциат и др.) и имеющими меньший квантовый выход  $\Phi_{ик}$ . Динамическое тушение триплетного состояния происходит при встречах триплетных молекул с молекулами тушителя и сопровождается сокращением их времени жизни.

Различают также «физическое» и «химическое» тушение. В результате «физического» тушения получаются исходные молекулы в основном (колебательно-возбужденном) или электронно-возбужденном состоянии, а в результате «химического» — промежуточные продукты, например, свободные радикалы. К процессам «физического» тушения относятся триплет-триплетный и триплет-синглетный перенос энергии, триплет-триплетное взаимодействие, концентрационное тушение, тушение тяжелыми атомами и др.; к процессам «химического» тушения следует отнести тушение донорами и акцепторами электрона и др.

Основными процессами тушения триплетного состояния молекул красителей являются  $T-T$ -перенос энергии, перенос электрона, тушение по механизму «внешнего» тяжелого атома и парамагнитное тушение.

Триплет-триплетный перенос энергии является одним из видов тушения триплетного состояния донора акцептором энергии [233, 237]. Измерения  $T-T$ -переноса энергии выявили зависимость константы скорости тушения триплетного состояния донора молекулами акцептора от расстояния  $\Delta E_T$  между триплетными уровнями донора и акцептора. При больших  $\Delta E_T$  ( $\geq 1500$  см<sup>-1</sup>) константа скорости остается практически постоянной и близкой к диффузионной; с уменьшением  $\Delta E_T$  происходит падение константы скорости  $k_q$ , и при  $\Delta E_T < 0$  существует линейная зависимость между  $\ln k_q$  и  $\Delta E_T$  [238, 239].

При тушении  $T$ -состояний красителей в качестве акцепторов энергии выступают молекулы  $O_2$ , молекулы ароматических углеводов и

ТАБЛИЦА 5

Значения константы скорости тушения триплетного состояния красителей по механизму  $T-T$ -переноса энергии

Краситель	Тушитель	Растворитель	$k_q$ , л/моль·с	Ссылки
Флуоресцеин	$O_2$	вода, pH 12	$1,6 \cdot 10^9$	[204]
Эозин	$O_2$	вода, pH 8,6	$1,1 \cdot 10^9$	[204]
»	$O_2$	вода	$(1,1-2,0) \cdot 10^9$	[240]
»	$Cu^{2+}$	вода, pH 6,2	$5,6 \cdot 10^8$	[255]
»	антрацен	этанол	$5,1 \cdot 10^8$	[207]
Эритрозин	антрацен	этанол	$7,3 \cdot 10^8$	[207]
Родамин 6Ж	$O_2$	этанол	$2,5 \cdot 10^8$	[241]
»	$O_2$	этанол	$1,6 \cdot 10^9$	[114]
»	$O_2$	метанол	$3,3 \cdot 10^9$	[242]
»	$O_2$	вода	$6 \cdot 10^8$	[116]
»	циклооктатетраен	этанол	$7,0 \cdot 10^8$	[114]
»	$Co^{2+}$	вода	$2,6 \cdot 10^7$	[124]
Тионин	$O_2$	вода, pH 4,6	$2,6 \cdot 10^8$	[215]
»	$O_2$	вода, pH 8	$4,5 \cdot 10^8$	[183]
»	$Co^{2+}$	вода, pH 2,5	$5 \cdot 10^5$	[243]
Метиленовый голубой	$O_2$	вода	$3 \cdot 10^9$	[219]
3,3'-Диэтилтиакарбонин	нафтацен	бутанол	$1 \cdot 10^9$	[180]
3,3'-Диэтил-9-метокситиакарбонин	нафтацен	пропанол	$3,7 \cdot 10^9$	[134]

Значения константы скорости тушения  $k_q$  триплетного состояния красителей соединениями с тяжелыми атомами

Краситель	Растворитель	Тушитель	$k_q$ , л/моль·с	Ссылки
Родамин 6Ж	этанол	KI	$2 \cdot 10^9$	[244]
»	этанол	KI	$1,1 \cdot 10^9$	[115]
»	пропанол	LiBr	$5 \cdot 10^3$	[212]
»	пропанол	CBr <sub>4</sub>	$4,6 \cdot 10^4$	[212]
»	пропанол	CHBr <sub>3</sub>	$2 \cdot 10^2$	[212]
Родамин В	этанол	KI	$2,2 \cdot 10^8$	[115]
Эозин	вода, pH 6,5	KI	$1,5 \cdot 10^7$	[245]
»	вода, pH 6,2	KI	$1,5 \cdot 10^7$	[246]
»	вода, pH 7,1	KI	$1,9 \cdot 10^7$	[247]
»	вода	HgCl <sub>2</sub>	$5 \cdot 10^8$	[219]
»	вода	TiCl	$2 \cdot 10^7$	[219]
»	вода	CsCl	$10^5$	[219]
Тионин	метанол	бромбензол	$4 \cdot 10^4$	[248]
»	вода, pH 7,1	KI	$4,7 \cdot 10^9$	[247]
Метиленовый голубой	вода	KI	$1 \cdot 10^7$	[219]
»	вода	CsCl	$2 \cdot 10^6$	
»	вода	HgCl <sub>2</sub>	$2 \cdot 10^9$	[219]
»	вода	TiCl	$2 \cdot 10^8$	[219]
Сафранин Т	вода, pH 9	KI	$1 \cdot 10^8$	[59]
3,3'-Диэтил-9-метокситиакарбоцианин	бутанол	CHBr <sub>3</sub>	$2,5 \cdot 10^5$	[134]

неорганические ионы. Наиболее подробно изучено тушение кислородом; общепринято, что в результате тушения происходит образование синглетного кислорода [237], возможен также перенос электрона [204, 249]. В табл. 5 приведены значения константы скорости тушения  $T$ -состояния различными акцепторами энергии.

Соединения, содержащие тяжелые атомы (бромбензол, бромформ, бромиды и иодиды щелочных металлов, элементоорганические соединения, содержащие олово, свинец, ртуть и др.), облегчают интеркомбинационные переходы и приводят к тушению  $T$ -состояний и в жидких, и в твердых растворах [59] (табл. 6). Приведенные в табл. 6 соединения можно разделить условно на две группы: для одной  $k_q = 10^2 \div 10^5$  л/моль·с, для другой  $k_q = 10^7 - 10^9$  л/моль·с. Различия в значениях  $k_q$  связаны с различием в механизмах тушения. Слабое тушение (бромформом, бромбензолом, хлористым цезием, бромистым литием) обусловлено прямым спин-орбитальным взаимодействием, а эффективное тушение под действием KI, HgCl<sub>2</sub> и TiCl связано с переносом электрона.

#### 4. Триплетные состояния ассоциатов

При высоких концентрациях красители образуют ассоциаты в полярных растворителях, мицеллярных растворах, при взаимодействии с высокомолекулярными соединениями, а также в смесях полярного и неполярного растворителей [1]. Ассоциация сопровождается изменением спектрально-люминесцентных свойств молекул.

Триплетные состояния ассоциатов исследованы главным образом на ксантеновых красителях группы родамина [120, 140, 210, 250—254]. На примере родамина 6Ж установлено, что образование ассоциатов красителя в CCl<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и др. в присутствии 0,1—0,2% полярного растворителя (ассоциаты типа I), а также в водных растворах в присутствии полиметакриловой кислоты (ассоциаты типа II) существенно увеличивает квантовый выход интеркомбинационной конверсии в  $T$ -состояние по сравнению с мономерами красителя ( $\phi_T \approx 0,2$  для ассоциатов типа I и  $\phi_T \approx 0,5$  для ассоциатов типа II). При ассоциации увеличивается также квантовый выход внутренней конверсии и падает



квантовый выход флуоресценции. Возрастание значения  $\Phi_T$  при ассоциации родамина 6Ж может быть связано с усилением спин-орбитального взаимодействия при агрегации и уменьшением синглет-триплетного расщепления [252].

Деактивация  $T$ -состояния ассоциатов родамина 6Ж происходит в моно- и бимолекулярных процессах. В смесях 0,2% бутанола и 99,8% четыреххлористого углерода обнаружена как замедленная флуоресценция типа  $E$ , так и фосфоресценция [250, 251]. Измерения времени жизни  $T$ -состояния ассоциатов показали, что константа скорости дезактивации  $k_i$  возрастает при переходе от ассоциатов типа II к ассоциатам типа I от  $2 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$  до  $3 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$  [254]. Большее время жизни  $\tau_T$  для ассоциатов типа II, вероятно, связано со стабилизацией ассоциатов полимером. Аналогичное стабилизирующее действие полиметакриловой кислоты установлено для мономеров родамина 6Ж [140]. Обнаружено [140, 254], что  $k_i$  зависит от природы полярной составляющей смеси (вязкости и способности к образованию Н-связи). Для ассоциатов родамина 6Ж установлено существование процессов концентрационного тушения  $T$ -состояния и  $T-T$ -взаимодействия [254], сопровождающегося замедленной флуоресценцией типа  $P$  [210].

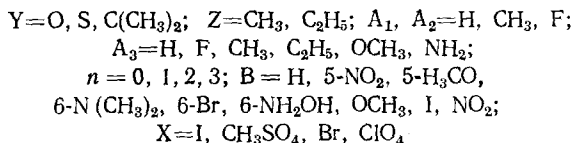
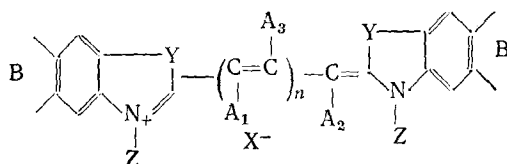
Многие красители являются ионными соединениями [1]. В растворах при определенных концентрациях заряженные ионы красителей способны к образованию с противоположно ионных ассоциатов. В [256—261] исследованы фотофизические процессы в ионных ассоциатах ксантеновых красителей ряда флуоресцеина с ионами переходных металлов и редкоземельных элементов. На основании измерения времени фосфоресценции ассоциатов красителей с ионами РЗЭ в этаноле при 77 К делается вывод о переносе энергии триплетного возбуждения на ион металла. Обнаружена сенсibilизированная люминесценция иона  $\text{Yb}^{3+}$  в ассоциатах красителей в жидких растворах. Природа противоположно оказывает влияние на соотношение квантовых выходов флуоресценции и фосфоресценции в ассоциатах. Так, фосфоресценция эозина в ассоциатах с  $\text{Yb}^{3+}$  исчезает полностью, тогда как в присутствии ионов  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  возрастает квантовый выход фосфоресценции.

#### IV. ПЕРВИЧНЫЕ ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ

Фотохимические превращения красителей в растворах разнообразны [1]. Первичные фотохимические процессы могут происходить на любой стадии деградации энергии синглетного и триплетного возбуждения. Независимо от мультиплетности возбужденного состояния можно выделить три типа реакции (А, Б, В) [262]. Реакции типа А происходят в вибронном состоянии немедленно после поглощения кванта света, реакции типа Б осуществляются после колебательной релаксации, реакции типа В — после перехода на колебательно-возбужденный уровень основного или триплетного состояния. Реакции типа А, протекающие из нерелаксированного колебательно-возбужденного состояния, должны иметь константу скорости более  $10^{11}$ — $10^{12} \text{ с}^{-1}$ ; к числу таких реакций относятся фотодиссоциация и фотоизомеризация. Реакции этого типа являются мономолекулярными, и их кинетика зависит от температуры и длины волны возбуждающего света. Большой интерес для фотохимии красителей представляют реакции типа Б — перенос электрона, протона и др. Основными факторами, влияющими на реакционную способность молекул, являются энергия, мультиплетность, распределение электронной плотности и орбитальная симметрия.

## 1. *цис-транс* -Фотоизомеризация

Наиболее подробно изучена *цис* — *транс*-фотоизомеризация цианиновых (полиметиновых) красителей строения



*цис* — *транс*-Фотоизомеризация исследована в твердых матрицах [265]. и в жидких растворах при импульсном (микросекундном) [130—132, 134, 175, 180, 263, 264, 268, 270] и лазерном — наносекундном [266, 267, 269, 273—276] и пикосекундном [176, 271, 272] возбуждении.

В основном состоянии молекулы полиметиновых красителей могут находиться в *транс*- или *цис*-форме. При фотовозбуждении возможны соответственно *цис*→*транс*- и *транс*→*цис*-переходы. Например, незамещенный в полиметиновой цепи 3,3'-диэтилтиакарбоцианин при возбуждении переходит из *транс*- в *цис*-форму [264]. *транс* — *цис*-Изомеризация происходит вокруг связи C(2) — C(8) для незамещенных и для замещенных в положении 10 полиметиновой цепи или вокруг связи C(8) — C(9) для мезозамещенных красителей [270].

*цис* — *транс*-Фотоизомеризация полиметиновых красителей происходит в синглетном состоянии  $S_1$  [266, 277]. Доказательства этого основаны прежде всего на результатах  $T$  —  $T$ -переноса энергии. В работах [130, 131, 134, 175, 180, 264, 269, 273] показано, что при сенсibilизированном заселении  $T$ -уровня полиметиновых красителей возникает спектр  $T$  —  $T$ -поглощения красителей, существенно отличающийся от спектра фотоизомеров. Кроме того, установлено совпадение времен затухания флуоресценции 3,3'-диэтилтиакарбоцианина (300 пс) и накопление его *цис*-изомера [272]. Однако *цис* — *транс*-фотоизомеризация из триплетного состояния возможна для 8,9-дифтортиакарбоцианина [274].

При возбуждении в полосе перехода  $S_0 \rightarrow S_n$ -изомеризация происходит после внутренней конверсии  $S_n \rightarrow S_1$  и колебательной релаксации  $S_1 \rightarrow S_1$  [267, 278]. Однако методом пикосекундного лазерного возбуждения удалось зарегистрировать изомеризацию, происходящую в  $S_2$ -состоянии 3,3'-диэтил-2,2'-тиакарбоцианина [12]. Константа ее скорости в метаноле равна  $3,2 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ , что обеспечивает успешную конкуренцию изомеризации с внутренней конверсией ( $k_{\text{вк}} = 1,8 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ ).

На рис. 4 показаны переходы в молекулах замещенных тиакрбоцианинов для случая, когда исходной формой является *цис*-изомер. Спектры поглощения и флуоресценции изомеров, как правило, отличаются незначительно: смещение составляет 5—20 нм; близки также значения коэффициентов экстинкции [176, 266, 272].

Для полиметиновых красителей обычно характерны высокие квантовые выходы фотоизомеризации  $\Phi_{\text{изомер}}$ . В табл. 7 приведены значения квантовых выходов  $\Phi_{\text{изомер}}$ ,  $\Phi_{\text{фл}}$ ,  $\Phi_{\text{ик}}$ , константы скорости дезактивации  $T$ -состояния,  $k_i$ , и релаксации фотоизомера  $k_{\text{релакс}}$ , а также энергии активации релаксации,  $E_a$ , для 3,3'-диэтилтиакарбоцианина и его замещенных. Видно, что главный путь безызлучательной деградации энергии возбужденных синглетных состояний — изомеризация, характеристики которой ( $\Phi_{\text{изомер}}$ ,  $k_{\text{релакс}}$ ,  $E_a$ ) зависят от наличия заместителей в полиметиновой цепи, способных создать стерические затруднения вращению при изомеризации. Замещение одного атома водорода в положе-

нии 8 или 9 атомом фтора не создает существенных пространственных затруднений, поэтому образуются долгоживущие фотоизомеры (время жизни  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  с) с углом поворота полиметиновой цепи  $\alpha=180^\circ$ . Замена двух или трех атомов водорода приводит к сильным стерическим затруднениям, в результате угол поворота уменьшается до  $90^\circ$ , резко возрастает константа скорости релаксации фотоизомера, одновременно уменьшается энергия активации этого процесса. Анализ молекулярных моделей Стюарта—Бриглеба показывает, что аналогичное изменение  $k_{\text{релакс}}$ ,  $E_a$  и  $\alpha$  всегда возникает при создании стерических затруднений [273]. Если эти затруднения достаточно сильны, фотоизомеризация может быть полностью подавлена [279].

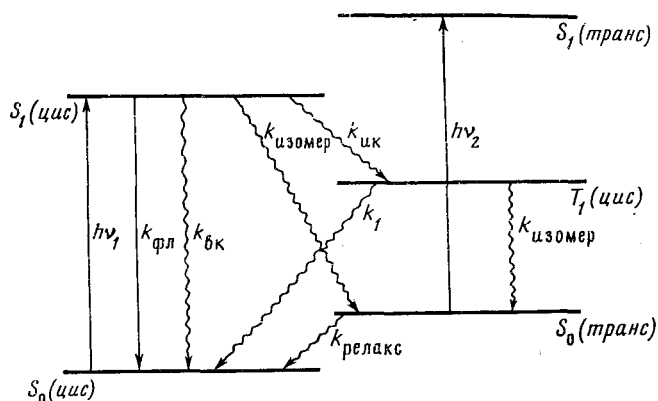


Рис. 4. Схема расположения энергетических уровней и переходов между ними для *цис*- и *транс*-изомеров тиокарбониинов

Замещение атомов водорода на галогены в полиметиновых красителях приводит к перераспределению вероятностей дезактивации синглетных возбужденных состояний не только за счет стерических трудностей, но и из-за внутреннего эффекта тяжелого атома. Так, для 9-нотиакарбонина  $\Phi_{\text{ик}}=1$ , а  $\Phi_{\text{изомер}} \approx 0$  [102].

При фотовозбуждении индолениновых дикарбониинов, находящихся в исходной *цис*-форме, наблюдали образование долгоживущих ( $k_{\text{релакс}} \approx 10^2 \text{ с}^{-1}$ ) *транс*-изомеров, а также короткоживущих ( $k_{\text{релакс}} \approx 10^6 \text{ с}^{-1}$ ) ди-*цис*-изомеров [132, 269]. Ди-*цис*-изомеры стерически затруднены и образуются с низким квантовым выходом ( $10^{-1}$ — $10^{-2}$ ). Красители с более короткой полиметиновой цепью также могут образовывать пространственно затрудненные ди-*цис*-фотоизомеры [275].

Эффективность фотоизомеризации, связанной с вращением больших фрагментов молекулы, существенно зависит от вязкости среды: увеличение вязкости уменьшает вероятность образования фотоизомера [131,

ТАБЛИЦА

Влияние заместителей в полиметиновой цепи 3,3'-диэтилтиокарбонина (ТКЦ) на квантовые выходы, константы скорости и энергию активации *цис*—*транс*-фотоизомеризации [131—134, 175, 264, 274]

Краситель	Фотоизомер	$\Phi_{\text{фл}}$	$\Phi_{\text{ик}}$	$\Phi_{\text{изомер}}$	$k_1, \text{ с}^{-1}$	$k_{\text{релакс}}, \text{ с}^{-1}$	$E_a$ , ккал/моль
ТКЦ	<i>цис</i>	0,05	$<0,001$	0,95	$4,6 \cdot 10^2$	$1,6 \cdot 10^2$	15
9-ОСН <sub>3</sub> -ТКЦ	<i>цис</i>	0,015	0,20	$<0,001$	$3,3 \cdot 10^3$	—	—
8-F-ТКЦ	<i>транс</i>	0,03	$<0,001$	0,99	$1,6 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^2$	13,3
9-F-ТКЦ	<i>цис</i>	0,55	0,03	0,4	$8,2 \cdot 10^2$	$3,2 \cdot 10^3$	11,3
8,9-F-ТКЦ	<i>транс</i>	0,005	0,16	0,83	$9,3 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^5$	9,6
8,9,10-F-ТКЦ	<i>транс</i>	$\leq 0,0005$	—	0,6	$\geq 3 \cdot 10^5$	$5,0 \cdot 10^6$	7,3
8,10-СН <sub>3</sub> -ТКЦ	—	0,0024	0,005	0,9	—	$1,8 \cdot 10^4$	10,5

272] и скорость его релаксации [276]. Отмечено также влияние на фотоизомеризацию температуры [276] и растворителя [271, 279]. Так, кетоцианин изомеризуется в неполярном растворителе ( $\Phi_{\text{изомер}} = 0,5$ ), но не изомеризуется в спирте [279], что связано с преобладанием неполярной структуры фотоизомера.

Мероцианиновые красители, как и карбоцианиновые, способны к фотоизомеризации [280—282]. Из синглетного возбужденного состояния образуются короткоживущий ( $k_{\text{релакс}} \approx 10^2 \text{ с}^{-1}$ ) и долгоживущий ( $k_{\text{релакс}} \approx 1 \text{ с}^{-1}$ ) фотоизомеры, тогда как из триплетного состояния — только долгоживущий [280, 281]. Доказано, что долгоживущий изомер образуется в результате вращения вокруг связи C(5)—C(9'), а короткоживущий — вокруг связи C(2')—C(8') [281]. Установлена зависимость константы скорости фотоизомеризации от протонодонорной способности и полярности растворителя [282].

К *цис* — *транс*-фотоизомеризации способны молекулы тиоиндиго и его производных [65, 66, 195, 196, 227, 283—287]. Особенностью фотоизомеризации тиоиндиго и 6,6'-диэтокситиоиндиго является то, что реакция протекает через триплетное состояние, общее как для *цис*-, так и для *транс*-форм. В *T*-состоянии фрагменты молекулы повернуты на  $90^\circ$  относительно C=C-связи [196]. Участие *T*-состояния тиоиндиго в изомеризации следует из данных по сенсibilизированному заселению *T*-уровня молекулы красителя [286] и ингибированию *транс* → *цис*-перехода кислородом [227, 287], а также вытекает из сопоставления скоростей дезактивации *T*-состояния и накопления фотоизомера [196]. Однако результаты последующих работ [307, 308] по исследованию механизма фотоизомеризации *транс*-тиоиндиго, полученные с помощью пикосекундного лазера, ставят под сомнение участие *T*-состояния в реакции изомеризации.

Азометиновые красители испытывают *син* — *анти*-изомеризацию вокруг C=N-связи [288]. Возможны два ее механизма, один из которых (торсионный) заключается во вращении вокруг C=N-связи, а другой (инверсионный) предполагает поворот фрагмента молекулы в ее плоскости вокруг атома азота связи C=N на угол  $120^\circ$ . Экспериментальные результаты указывают на сосуществование обоих механизмов изомеризации азометиновых красителей [289], которая происходит и в синглетном возбужденном, и в триплетном состоянии [290, 291]. Исследована *цис* — *транс*-фотоизомеризация азокрасителей группы пикрамина Р [292]; показано, что она происходит из синглетного возбужденного состояния [191].

## 2. Перенос электрона

Реакция переноса электрона наиболее распространена среди фотохимических превращений красителей [234]. Перенос электрона может протекать и в синглетном возбужденном, и в триплетном состоянии. Взаимодействие возбужденных молекул с донорами или акцепторами электронов неизбежно приводит к появлению дополнительного пути деградации энергии возбуждения молекулы красителя. Таким образом, следствием переноса электрона является сокращение времени жизни возбужденных молекул в присутствии тушащей добавки.

Для реакции между синглетными возбужденными или триплетными молекулами красителя и молекулами — донорами или акцепторами электрона — сокращение времени жизни возбужденных молекул следует уравнению Штерна — Фольмера. Так, установлено уменьшение  $\tau_s^*$  тионина в присутствии  $\text{FeCl}_2$  и  $\text{FeSO}_4$  в водном растворе при pH 2 [129].

При изучении тушения синглетных возбужденных состояний обычно производят измерения относительного падения выхода или интенсивности флуоресценции. В случае, если молекулы красителей не образуют нелюминесцирующих комплексов с молекулами тушащих добавок, падение выхода флуоресценции и сокращение  $\tau_s^*$  описывается одной и той же зависимостью Штерна — Фольмера. Падение выхода флуорес-

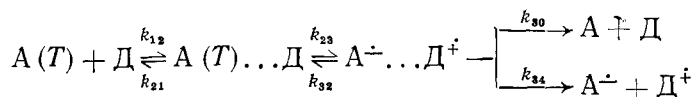
ценции установлено для тионина в присутствии  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Cs}^+$  в воде при pH 2,5 [293], родамина 101 в присутствии аминов в метаноле [294], метиленового голубого в присутствии  $\text{F}^{2+}$  в 0,01 М HCl [149]. Константа скорости тушения синглетных возбужденных состояний молекул тионина ионами  $\text{Fe}^{2+}$ , равная  $k_q = 3,5 \cdot 10^9$  л/моль·с [129], совпадает с константой  $k_q = 3,6 \cdot 10^9$  л/моль·с, вычисленной из зависимости Штерна — Фольмера по падению выхода флуоресценции [293] и по значению времени жизни синглетных возбужденных молекул тионина [129]. Таким образом, для системы тионин —  $\text{Fe}^{2+}$  тушение флуоресценции обусловлено только переносом электрона. Образование комплексов в основном состоянии возможно между тионином и  $\text{SO}_4^{2-}$  [293].

Исследовано тушение донорами и акцепторами электрона триплетных состояний тиазиновых [171, 182—189, 215, 218, 220, 247, 248, 295, 296], ксантеновых [59, 60, 116, 124, 246, 247, 297], акридиновых [192—194], полиметиновых [131, 181, 225] и других красителей [234] (табл. 8).

Экспериментально обнаруженная линейная зависимость типа Штерна — Фольмера между относительным уменьшением времени жизни синглетных и триплетных молекул и концентрацией тушащей добавки является прямым указанием на возможность переноса электрона. Следует иметь в виду, что зависимость типа Штерна — Фольмера выполняется и для других процессов, например для переноса энергии или переноса атома водорода. Для реакции переноса электрона с участием возбужденных молекул красителей характерным является, во-первых, образование сольватированных ион-радикалов (или радикалов) и, во-вторых, существование корреляции между константой скорости тушения возбужденного состояния и донорными или акцепторными свойствами тушителя.

Методами импульсного и лазерного фотолиза измерены спектры поглощения продуктов одноэлектронного окисления и восстановления флуоресцентных [297], родаминовых [116, 123, 124, 298], тиазиновых [182—185, 187—189, 295], акридиновых [182, 228], полиметиновых [131, 181, 225] и других красителей.

Для реакции переноса электрона между константой скорости тушения возбужденного состояния и электрон-донорными (акцепторными) свойствами тушителей существует определенная корреляция. В полярных средах перенос электрона между триплетной молекулой красителя (акцептора) и молекулой тушителя (донора) приводит к образованию сольватно-разделенной радикальной пары и описывается схемой [234]:



Радикальная пара диссоциирует на сольватированные ион-радикалы или рекомбинирует с образованием исходных реагентов в основном состоянии; предполагается также участие триплетного эксиплекса [184, 248, 301].

Выражение для константы скорости тушения имеет вид [301]:

$$k_q = k_{12} \left[ 1 + \frac{k_{21}}{k_{30}} \exp \left( \frac{\Delta G_{23}^\ddagger}{RT} \right) + \frac{k_{21}}{k_{30} + k_{34}} \exp \left( \frac{\Delta G_{23}}{RT} \right) \right]^{-1} \quad (12)$$

Связь между свободной энергией активации  $\Delta G_{23}^\ddagger$  и изменением свободной энергии реакции переноса электрона  $\Delta G_{23}$  устанавливается с помощью корреляционного соотношения [299]:

$$\Delta G_{23}^\ddagger = \frac{\Delta G_{23}}{2} + \left[ \left( \frac{\Delta G_{23}}{2} \right)^2 + (\Delta G_{23}^\ddagger(0))^2 \right]^{1/2} \quad (13)$$

где  $\Delta G_{23}^\ddagger(0)$  — свободная энергия активации при  $\Delta G_{23} = 0$ . Из соотношений (12) и (13) следует, что для экзотермических реакций ( $\Delta G_{23} < 0$ ) величина  $k_q$  не зависит от  $\Delta G_{23}$ , а для эндотермических реакций ( $\Delta G_{23} >$

Значения константы скорости тушения  $k_q$  триплетного состояния красителей донорами Д и акцепторами А электрона

Краситель	Растворитель	Тушитель Д	Тушитель А	$k_q$ , л/моль·с	Ссылки
Эозин	вода, pH 7,1	<i>l</i> -триптофан	—	$8,4 \cdot 10^8$	[247]
»	вода, pH 6,2	—	феррицианид	$7,5 \cdot 10^8$	[246]
»	вода, pH 7,2	ЭДТА	—	$5,0 \cdot 10^5$	[60]
»	вода, pH 7,2	аллилтиомочевина	—	$3,4 \cdot 10^5$	[60]
Родамин 6Ж	вода, pH 6	—	<i>n</i> -бензохинон	$2,5 \cdot 10^9$	[116, 124]
»	вода, pH 6	аскорбиновая кислота	—	$8,0 \cdot 10^8$	[116, 124]
»	вода, pH 6	гидрохинон	—	$2,0 \cdot 10^9$	[116, 124]
»	вода, pH 6	ферроцианид	—	$8,0 \cdot 10^9$	[116, 124]
»	вода, pH 6	—	феррицианид	$5,0 \cdot 10^9$	[116, 124]
Тионин	вода, pH 7,1	<i>l</i> -триптофан	—	$3,9 \cdot 10^9$	[247]
»	вода, pH 7,1	аллилтиомочевина	—	$1,1 \cdot 10^7$	[247]
»	вода, pH 2,5	—	$Fe^{3+}$	$9,0 \cdot 10^4$	[183]
»	вода, pH 2,5	$Fe^{2+}$	—	$6,1 \cdot 10^7$	[183]
»	метанол, pH 8,6	гидрохинон	—	$2,5 \cdot 10^9$	[248]
»	метанол, pH 8,6	тиомочевина	—	$7,5 \cdot 10^6$	[248]
»	ацетонитрил	<i>n</i> -фенилендиамин	—	$5,9 \cdot 10^9$	[185]
Метиленовый голубой	вода, 0,01 M $H_2SO_4$	$Fe^{2+}$	—	$5,5 \cdot 10^6$	[220]
»	вода, 0,04 M $KH_2PO_4$	—	феррицианид	$1,4 \cdot 10^{10}$	[220]
»	метанол	триэтиламин	—	$4,7 \cdot 10^7$	[295]
»	метанол	анилин	—	$1,1 \cdot 10^{10}$	[295]
»	ацетонитрил	<i>n</i> -фенилендиамин	—	$1,4 \cdot 10^{10}$	[189]
»	ацетонитрил	перилен	—	$3,2 \cdot 10^9$	[189]
»	ацетонитрил	9,10-диметилантрацен	—	$3,7 \cdot 10^7$	[189]
Оксонин	вода, pH 8	ЭДТА	—	$1,5 \cdot 10^7$	[296]
»	метанол	аллилтиомочевина	—	$1,8 \cdot 10^6$	[182]
Бисцианин	пропанол	—	нитроксил	$(1-10) \cdot 10^7$	[225]
3,3'-Диэтил-9-метоксикарбоцианин	пропанол	аскорбиновая кислота	—	$2,5 \cdot 10^8$	[181]
»	пропанол	$\beta$ -нафтиламин	—	$2,0 \cdot 10^6$	[181]
»	пропанол	—	<i>n</i> -бензохинон	$6,7 \cdot 10^8$	[181]
»	пропанол	—	<i>m</i> -динитробензол	$2,2 \cdot 10^9$	[181]
»	пропанол	—	метилвиологен	$1,4 \cdot 10^8$	[181]

$>0$ ) величина  $\ln k_q$  линейно уменьшается с ростом  $\Delta G_{23}$ . Были сопоставлены экспериментальные и расчетные зависимости  $k_q$  от  $\Delta G_{23}$  в широком диапазоне значений  $\Delta G_{23}$  для тионина [185, 300], метиленового голубого [189, 220], эозина [255], акридинового оранжевого [194, 301], 10-метилакридинового оранжевого [194] и *o*-метилфлуоресцеина метилового эфира [185] и получено их хорошее согласие, что подтверждает справедливость механизма тушения триплетного состояния путем переноса электрона.

Перенос электрона может протекать и в синглетном возбужденном, и в триплетном состоянии. Для разбавленных растворов и низких концентраций тушащих добавок перенос электрона происходит исключительно в *T*-состоянии. Доказательства участия триплетного состояния молекул красителей в реакции переноса электрона основываются, во-первых, на результатах тушения *T*-состояния; во-вторых, на результатах анализа кинетики дезактивации *T*-состояния и накопления ион-радикалов (или радикалов) — продуктов переноса электрона [234]. Роль триплетного состояния доказана в реакциях одноэлектронного окисления и восстановления тионина [171, 182—184, 215, 248], метиле-

нового голубого [185—189, 218, 295], флуоресцеина [59, 204, 297], эозина [204, 246], эритрозина [59], сафранина Т [172], феносафранина [172], оксонина [296], акридинового оранжевого [192—194], родамина 6Ж [116, 123, 124], полиметиновых красителей [131, 181] и др.

Перенос электрона может протекать не только в результате диффузионных встреч триплетной молекулы красителя с невозбужденной молекулой партнера (экзогенный донор или акцептор электрона); он может происходить также в отсутствие посторонних молекул доноров или акцепторов. В этом случае партнером может быть другая молекула в триплетном состоянии (случай  $T-T$ -взаимодействия, реакция (8)) или молекула того же красителя, но в невозбужденном состоянии (случай  $T-S$ -взаимодействия, реакция (11)). Перенос электрона по реакциям (8) и (11) установлен для флуоресцеина [204], эозина [204], родамина 6Ж [116, 123, 124], тиазиновых [187, 204] и полиметиновых красителей [131, 222].

### 3. Прочие реакции

Значительно менее изучена реакция фотопереноса протона с участием молекул красителей. Характеристикой кислотно-основных свойств молекул как в основном, так и в электронно-возбужденном состоянии является величина  $pK$  протолитического равновесия. Значения  $pK_{S_0, T}$  в основном и триплетном состояниях обычно измеряют по зависимости спектров  $S_0 \rightarrow S_n$  и  $T_1 \rightarrow T_n$  поглощения от рН среды. Значения  $pK_S$  в синглетном возбужденном состоянии находят из зависимости спектров флуоресценции от рН. Измерены значения  $pK_{S_0}$ ,  $pK_S$  и  $pK_T$  для ксантеновых, тиазиновых, азиновых и других красителей [59] (табл. 9). Из данных табл. 9 следует, что возбуждение молекул тиазиновых красителей в триплетное состояние существенно облегчает присоединение протона к катиону с образованием протонированной формы. Данные по константам кислотно-основного равновесия тиазиновых красителей и полученные из них оценки относительного сродства к протону молекул в основном и триплетном состояниях подтверждаются расчетами распределения электронной плотности в молекуле тионина в основном, синглетном возбужденном и триплетном состояниях [302]. Из расчетов [302] следует, что основные свойства тионина в триплетном состоянии выражены существенно сильнее, чем в невозбужденном состоянии, а синглетное возбужденное состояние по основности занимает промежуточное положение. Аналогичная ситуация имеет место и для остальных тиазиновых красителей.

Существенное различие между  $pK_T$  и  $pK_{S_0}$  наблюдается также для азиновых красителей (сафранин Т, феносафранин). На их примере также видна более высокая основность молекул в  $T$ -состоянии, чем в состояниях  $S_0$  и  $S_1$ .

Однако для молекул ксантеновых красителей эта закономерность не выполняется: значения  $pK_T$  и  $pK_{S_0}$  близки между собой (см. табл. 9).

ТАБЛИЦА 9

Константы кислотно-основного равновесия молекул красителей в основном, синглетном возбужденном и триплетном состояниях [59]

Краситель	$pK_{S_0}$	$pK_{S^*}$	$pK_T$
Флуоресцеин (моноанион)	6,7	—	7,0
Эозин (моноанион)	4,3	—	<4
Эритрозин (моноанион)	5	—	5
Тионин	-0,33	3,1	6,3
Метиленовый голубой	<1	—	6,7
Метиленовый зеленый	<1	—	7,5
Новометиленовый голубой	<1	—	7,5
Азур	<1	—	7,7
Сафранин Т	0,1	—	6
Феносафранин	0	—	6

Прямые измерения кинетических параметров процесса переноса протона выполнены для тионина в  $T$ -состоянии с помощью лазерного возбуждения [303] и показано, что перенос происходит с константой скорости, близкой к диффузионной [303, 304].

К числу мало исследованных, но важных фотореакций красителей относится фотодиссоциация. На примере лейкоцианида триарилметановых красителей (малахитовый зеленый, бриллиантовый зеленый) показано, что УФ-облучение растворов в полярных средах приводит к появлению окрашенной формы — катиона красителя [305, 306]. На основании прямых измерений скорости образования катиона малахитового зеленого [305] и данных по сенсibilизированному заселению  $T$ -уровня лейкоцианида бриллиантового зеленого [306] сделан вывод об участии синглетного возбужденного состояния в реакции фотодиссоциации.

Фотодиссоциация  $n$ -азидомалахитового зеленого в спирто-эфирной матрице изучена при 77 и 300 К [309]. Показано, что при 300 К квантовый выход фотоотщепления азота ступенчато возрастает от  $10^{-3}$  до  $10^{-1}$  при изменении длины волны возбуждающего света от 600 до  $<350$  нм; наиболее вероятным считается преддиссоционный механизм разрыва связи N—N.

\* \*  
\*

Итак, лазерная техника позволила исследовать многие первичные фотопроцессы в молекулах красителей, завершающиеся за времена вплоть до  $10^{-12}$  с. Закономерности фотофизических и первичных фотохимических реакций, установленные для красителей различных классов, являются общими для многочисленных органических соединений и биологически активных веществ. Исследование первичных фотопроцессов в молекулах красителей составляет важную область фотохимии — молекулярную фотонику.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л.: Наука, 1967.
2. Sakor E., Treves D. IEEE J. Quant. Electron., 1977, v. 13, p. 962.
3. Mory S., Leupold D., König R. Opt. Commun., 1972, v. 6, p. 394.
4. Dolan G., Goldschmidt C. R. Chem. Phys. Letters, 1976, v. 39, p. 320.
5. Аристов А. В., Шевандин В. С. Оптика и спектр., 1977, т. 42, с. 201.
6. Рубинов А. Н., Бушук Б. А., Ступак А. П. Acta phys. et Chem. Szeged., 1978, v. 24, p. 391.
7. Teschke O., Dienes A. Appl. Phys. Letters, 1975, v. 26, p. 13.
8. Галанин М. Д., Чижикова З. А. Оптика и спектр., 1973, т. 34, с. 197.
9. Müller A., Pflüger E. Chem. Phys. Letters, 1968, v. 2, p. 155.
10. Voigt B., Menzel R., Leupold D., König R. Opt. Commun., 1973, v. 9, p. 274.
11. Fouassier J.-P., Lounnot D.-J., Faure J. Chem. Phys. Letters, 1975, v. 35, p. 189.
12. Kobayashi T., Nagakura S. Chem. Phys., 1977, v. 23, p. 153.
13. Tashiro H., Yajima T. Chem. Phys. Letters, 1974, v. 25, p. 582.
14. Faure J., Fouassier J.-P., Lounnot D.-J. Phys. Letters, 1974, v. A50, p. 319.
15. Shah J., Leheny R. F. Appl. Phys. Letters, 1974, v. 24, p. 562.
16. Cremers D. A., Windsor M. W. Chem. Phys. Letters, 1980, v. 71, p. 27.
17. Sahar E., Wieder I. Ibid., 1973, v. 23, p. 518.
18. Rentzepis P. M., Topp M. R., Jones R. P., Jortner J. Phys. Rev. Letters, 1970, v. 25, p. 1742.
19. Ricard D., Lowdermilk W. H., Ducuing J. Chem. Phys. Letters, 1972, v. 16, p. 617.
20. Mourou G., Malley M. M. Ibid., 1975, v. 32, p. 476.
21. Penzkofer A., Falkenstein W., Kaiser W. Ibid., 1976, v. 44, p. 82.
22. Penzkofer A., Falkenstein W. Ibid., 1976, v. 44, p. 547.
23. Kapinsky B., Kaiser W. Opt. Commun., 1978, v. 26, p. 219.
24. Дергачева Л. Д., Петухов В. А. Оптика и спектр., 1978, т. 45, с. 891.
25. Ricard D. J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 3841.
26. Fischer S. F., Schlag E. W. Chem. Phys. Letters, 1969, v. 4, p. 333.
27. Werkhoven C. J., Deinum T., Langlaar J., Rettschnick P. H., Van Woort J. D. W. Ibid., 1975, v. 30, p. 504.
28. Porter G., Reid E. S., Tredwell C. J. Ibid., 1974, v. 29, p. 469.
29. Chuang T. J., Eiselthal K. B. Ibid., 1971, v. 11, p. 368.
30. Mourou G., Drouin B., Bergeron M., Dekariez-Roberge M. M. IEEE J. Quant. Electron., 1973, v. 9, p. 745.
31. Eiselthal K. B. Acc. Chem. Res., 1975, v. 8, p. 118.
32. Heiss A., Dörr F., Kühn I. Ber. Bunsenges. phys. Chemie, 1975, B. 79, S. 294.



33. Phillion D. W., Kuizenga D. J., Siegman A. E. Appl. Phys. Letters, 1975, v. 27, p. 85.
34. Inomata H., Igarashi T. Japan J. Appl. Phys., 1976, v. 15, p. 669.
35. Fleming G. R., Knight A. E. W., Morris J. M., Robbins R. J., Robinson G. W. Chem. Phys. Letters, 1977, v. 49, p. 1.
36. Porter G., Sadowski P. J., Tredwell C. J. Ibid., 1977, v. 49, p. 416.
37. Spears K. G., Cramer L. E. Chem. Phys., 1978, v. 30, p. 1.
38. Рубинов А. Н., Бушук Б. А., Ступак А. П., Шуберт Д. Ж. прикл. спектр., 1979, т. 31, с. 246.
39. Gillbro T., Sundström V. Chem. Phys. Letters, 1980, v. 74, p. 188.
40. Selanger K. A., Falnes J., Sikkeland T. J. Phys. Chem., 1977, v. 81, p. 1960.
41. Peretti P., Parson P., Dupearat R. Compt. rend., 1970, v. 270, p. B 710.
42. Викторова Е. Н., Гофман И. А. Ж. физ. химии, 1965, т. 39, с. 2643.
43. Lessing R. E., Lippert E., Rapp W. Chem. Phys. Letters, 1970, v. 7, p. 247.
44. Арсеньев В. В., Гаванин В. А., Пащенко В. З., Протасов С. П., Рубин Л. Б., Рубин А. Б. Ж. прикл. спектр., 1973, т. 18, с. 1093.
45. Lahmann W., Ludwig H. J. Chem. Phys. Letters, 1977, v. 45, p. 117.
46. Рунов В. К., Головина А. П., Саввина Л. П., Алимарин И. П. Вестник Московского ун-та. Химия, 1974, т. 15, с. 378.
47. Sadowski P. J., Fleming G. R. Chem. Phys. Letters, 1978, v. 57, p. 526.
48. Ferguson J., Man A. W. H. Austral. J. Chem., 1973, v. 26, p. 1617.
49. Stadelmann H. R. J. Luminescence, 1970, v. 3, p. 143.
50. Velapoldi R. A. J. Res. Natl. Bur. Stand., 1972, v. 76A, p. 642.
51. Guvot G., Arnaud R., Lemaire J. J. Chim. phys. et phys.-chim. biol., 1975, v. 72, p. 647.
52. Martin M. M., Lindqvist L. J. Luminescence, 1975, v. 10, p. 381.
53. Bowers P. G., Porter G. Proc. Roy. Soc., 1967, v. A299, p. 348.
54. Fleming G. R., Knight A. W. E., Morris J. M., Morrison R. J. S., Robinson G. W. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 4306.
55. Mourou G., Malley M. M. Opt. Commun., 1974, v. 11, p. 282.
56. Al-Obaidi H., Olderskaw G. A. J. Photochem., 1976, v. 6, p. 153.
57. Yu W., Polleggrino F., Grant M., Aljano R. R. J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 1766.
58. Danilov V. V., Mazurenko Yu. T., Vorontsova S. I. Opt. Commun., 1973, v. 9, p. 283.
59. Чибисов А. К. Химия высок. энергий, 1976, т. 10, с. 3.
60. Nemoto M., Kokubun H., Koizumi M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, v. 42, pp. 1223, 2464.
61. Soep B., Kellmann A., Martin M., Lindqvist L. Chem. Phys. Letters, 1972, v. 13, p. 241.
62. Wirth P., Schneider S., Dörr E. Ber. Bunsenges. phys. Chemie, 1977, B. 81, S. 1127.
63. Ippen E. P., Shank C. V., Bergman A. Chem. Phys. Letters, 1976, v. 38, p. 611.
64. Хацке Г., Эрлер М., Петцолд Р., Демьякевич А. Б., Кузьмин М. Г. Вестник Московского ун-та, Химия, 1976, т. 17, с. 190.
65. Karstens T., Kobs K., Memming R., Schröppel F. Chem. Phys. Letters, 1977, v. 48, p. 540.
66. Wyman G. M., Zarnegar B. M. J. Phys. Chem., 1973, v. 77, p. 831.
67. Windhager W., Schneider S., Dörr F. Z. Naturforsch., 1977, B. 32a, S. 876.
68. Richardson J. H., Steinmetz L. L., Deutscher S. B., Bookless W. A., Schmelzinger W. L. Ibid., 1978, B. 33a, S. 1592.
69. Shapiro S. L., Winn K. R. Chem. Phys. Letters, 1980, v. 71, p. 440.
70. Mialoco J.-C., Jaraudias J., Goujon P. Ibid., 1977, v. 47, p. 123.
71. Eske A. T., Razi Naqvi K. Ibid., 1979, v. 63, p. 128.
72. Paerschke H., Süss K.-E., Welsch D.-G., Süss M. Ibid., 1979, v. 66, p. 376.
73. Tredwell C. J., Keary C. M. Chem. Phys., 1979, v. 43, p. 307.
74. Tashiro H., Yajema T. Chem. Phys. Letters, 1976, v. 42, p. 553.
75. Батуше С. А., Мостовников В. А. Изв. АН СССР, сер. физ., 1975, т. 39, с. 2254.
76. Fouassier J.-P., Loughnot D.-J., Faure J. Chem. Phys. Letters, 1975, v. 30, p. 448.
77. Dempster D. N., Morrow T., Rankin R., Thompson G. F. Ibid., 1973, v. 18, p. 488.
78. Razi Naqvi K., Sharma D. K., Hoytink G. J. Ibid., 1973, v. 22, p. 222.
79. Бонч-Бруевич А. М., Зацепина И. Н., Разумова Т. К., Рубанова Г. М., Туныцын И. Ф., Шувалова В. Н. Оптика и спектр., 1970, т. 28, с. 100.
80. Dempster D. N., Morrow T., Rankin R., Thompson G. F. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1972, v. 68, p. 1479.
81. Jaraudias J., Goujon P., Mialoco J. C. Chem. Phys. Letters, 1977, v. 45, p. 107.
82. Arthurs E. G., Bradley D. J., Roddie A. G. Ibid., 1973, v. 22, p. 230.
83. Madge D., Windsor M. W. Ibid., 1974, v. 27, p. 31.
84. Mialoco J.-C., Boyd A. W., Jaraudias J., Sutton J. Ibid., 1976, v. 37, p. 236.
85. Theiss F.-J., Weber J. Opt. Commun., 1974, v. 12, p. 368.
86. Аристов А. В., Викторова Е. Н. Изв. АН СССР, сер. физ., 1970, т. 34, с. 645.
87. Knoj J., Theiss F.-J., Weber J. Opt. Commun., 1976, v. 17, p. 264.
88. Aljano R. R., Shapiro S. L., Yu. W. Ibid., 1973, v. 7, p. 191.
89. Лехоцкий Э., Балит Э., Хевеши Я., Бор Э. Ж. прикл. спектр., 1973, т. 19, с. 68.
90. Снегов М. И., Резникова И. И., Черкасов А. С. Оптика и спектр., 1974, т. 36, с. 96.
91. Cramer L. E., Spears K. G. J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 221.
92. Дергачева Л. Д., Петухов В. А., Тренев Е. Г. Оптика и спектр., 1976, т. 41, с. 971.

93. Нурмухаметов Р. Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М.: Химия, 1971.
94. Гофман И. А. Ж. прикл. спектр., 1970, т. 13, с. 1011.
95. Снегов М. И., Черкасов А. С. Изв. АН СССР, сер. физ., 1975, т. 39, с. 2249.
96. Кечкемети И., Козма Л., Фаркаш Э. Ж. прикл. спектр., 1972, т. 17, с. 53.
97. Drsxhage K. H. Laser Focus, 1973, v. 9, p. 35.
98. Martin M. M. Chem. Phys. Letters, 1975, v. 35, p. 105.
99. Martin M. M. Ibid., 1976, v. 43, p. 332.
100. Martin M. M., Lindqvist L. Ibid., 1973, v. 22, p. 309.
101. Мостовников Б. А., Рубинов А. Н., Альперович М. А., Авдеева В. И., Левкоев И. И., Лойко М. М. Ж. прикл. спектр., 1974, т. 20, с. 42.
102. Кузьмин В. А., Дарманян А. П., Широкова Н. И., Альперович М. А., Левкоев И. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 581.
103. Галанин М. Д., Чижикова Э. А. Изв. АН СССР, сер. физ., 1972, т. 36, с. 941.
104. Orner G. C., Torp M. R. Chem. Phys. Letters, 1975, v. 36, p. 295.
105. Богданов В. Л., Клочков В. П., Непорент Б. С. Оптика и спектр., 1977, т. 43, с. 1184.
106. Богданов В. Л., Клочков В. П. Там же, 1978, т. 44, с. 707.
107. Аристов А. В., Шевандин В. С. Там же, 1978, т. 44, с. 473.
108. Kaplan I., Jortner J. Chem. Phys., 1978, v. 32, p. 381.
109. Аристов А. В., Шевандин В. С. Оптика и спектр., 1978, т. 45, с. 1015.
110. O'Brien D. F., Kelly T. M., Costa L. F. Photogr. Science Engineer., 1974, v. 18, p. 76.
111. Кунавин Н. И. Автореферат канд. дис. на соискание уч. степени канд. физ.-мат. наук, М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1979.
112. Förster Th., Hoffmann G. Z. phys. Chem., 1971, B. 75, S. 63.
113. Аристов А. В., Левин М. Б., Черкасов А. С. Оптика и спектр., 1977, т. 43, с. 1067.
114. Dempster D. N., Morrow T., Quinn M. F. J. Photochem., 1973/74, v. 2, p. 343.
115. Аристов А. В., Маслюков Ю. С. Изв. АН СССР, сер. физ., 1978, т. 42, с. 524.
116. Коробов В. Е., Чибисов А. К. Химия высок. энергий, 1976, т. 10, с. 177.
117. Кунавин Н. И., Нурмухаметов Р. Н. Ж. прикл. спектр., 1977, т. 26, с. 1120.
118. Yamashita M., Kuniyasu A., Kashiwagi H. J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 986.
119. Chibisov A. K., Kezle H. A., Levshin L. V., Slavnova T. D. Chem. Commun., 1972, p. 1292.
120. Кеце Г. А., Левшин Л. В., Славнова Т. Д., Чибисов А. К. Изв. АН СССР, сер. физ., 1972, т. 36, с. 1078.
121. Коробов В. Е., Чибисов А. К. Оптика и спектр., 1975, т. 38, с. 1221.
122. Коробов В. Е., Чибисов А. К. Ж. прикл. спектр., 1976, т. 24, с. 28.
123. Korobov V. E., Shubin V. V., Chibisov A. K. Chem. Phys. Letters, 1977, v. 45, p. 498.
124. Korobov V. E., Chibisov A. K. J. Photochem., 1978, v. 9, p. 411.
125. Кеце Г. А., Левшин Л. В., Брюханов В. В. Ж. прикл. спектр., 1976, т. 24, с. 809.
126. Lessing H. E., Von Jena A., Reichert M. Chem. Phys. Letters, 1976, v. 42, p. 218.
127. Чибисов А. К., Ройтман Г. П. Ж. прикл. спектр., 1972, т. 17, с. 443.
128. Nemoto M., Kokubun H., Koizumi M. Chem. Commun., 1969, p. 1095.
129. Archer M. D., Ferreira I. C., Porter G., Tredwell C. J. Noweau J. Chim., 1977, v. 1, p. 9.
130. Arvis M., Mialoco J.-C. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1979, v. 75, p. 415.
131. Chibisov A. K. J. Photochem., 1977, v. 6, p. 199.
132. Kuzmin V. A., Darmanyan A. P. Chem. Phys. Letters, 1978, v. 54, p. 159.
133. Лифанов Ю. И., Кузьмин В. А., Чибисов А. К., Левкоев И. И. Химия высок. энергий, 1973, т. 7, с. 321.
134. Лифанов Ю. И., Кузьмин В. А., Чибисов А. К., Левкоев И. И., Карякин А. В. Ж. прикл. спектр., 1974, т. 20, с. 221.
135. Webb J. P., McColgin W. C., Peterson O. G., Stockman D. L., Eberly J. H. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 4227.
136. Борисевич Н. А., Грузинский В. В., Давыдов С. В. Квантовая электроника, 1974, с. 1717.
137. Кеце Г. А., Левшин Л. В., Славнова Т. Д., Чибисов А. К. Докл. АН СССР, 1971, т. 201, с. 60.
138. Пецольд О. М., Бытева И. М., Гуринович Г. П. Оптика и спектр., 1973, т. 34, с. 599.
139. Чибисов А. К., Кеце Г. А., Левшин Л. В., Славнова Т. Д. Там же, 1975, т. 38, с. 83.
140. Пугачев В. Л., Славнова Т. Д., Чибисов А. К., Карякин А. В., Коробов В. Е. Изв. АН СССР, сер. физ., 1975, т. 39, с. 2363.
141. Rohatgi-Mukherjee K. K., Mukhopadhyay A. K. Indian J. Pure Appl. Phys., 1976, v. 14, p. 481.
142. Satmanta U., Rohatgi-Mukherjee K. K. Indian J. Chem., 1978, v. 16A, p. 729.
143. Sato H., Kusumoto Y., Nakashima N., Yoshihara K. Chem. Phys. Letters, 1980, v. 71, p. 326.
144. Porter G., Tredwell C. J. Ibid., 1978, v. 56, p. 278.
145. Rehm D., Eisenhal K. B. Ibid., 1971, v. 9, p. 387.
146. Эдзенталь К. В сб.: Сверхкороткие световые импульсы. М.: Мир, 1981, с. 350.
147. Шахвердов Т. А. Оптика и спектр., 1975, т. 38, с. 1228.
148. Ермолаев В. Л., Свешникова Е. Б., Шахвердов Т. А. Успехи химии, 1976, т. 45, с. 1753.
149. Osif T. L., Lichtin N. N., Hoffman M. Z., Ray S. J. Phys. Chem., 1980, v. 84, p. 410.

150. Bojarski C., Kusba J., Obermüller G. Z. Naturforsch., 1971, B. 26a, S. 255.
151. Левишин Л. В., Бехли Е. Ю., Славнова Т. Д., Южаков В. И. Оптика и спектр., 1974, т. 36, с. 503.
152. Сенаторова Н. Р., Левишин Л. В., Рыжиков Б. Д. Ж. прикл. спектр., 1979, т. 30, с. 658.
153. Снегов М. И., Черкасов А. С., Оптика и спектр., 1971, т. 31, с. 835.
154. Olmsted J. Chem. Phys. Letters, 1974, v. 26, p. 33.
155. Vogelmann E., Kramer H. E. A. Photochem. Photobiol., 1976, v. 24, p. 595.
156. Рубинов А. Н., Бушук Б. А., Ступак А. П. Изв. АН СССР, сер. физ. 1978, т. 42, с. 2584.
157. Nagabhushanam T., Joseph K. T., Sautappa M. Indian J. Chem., 1974, v. 12, p. 1205.
158. Teuchner K., Bornowski B., Becker W., Dähne S. Z. Chem., 1976, B. 16, S. 449.
159. Fink F., Klose E., Dähne S. Chem. Phys. Letters, 1977, v. 45, p. 548.
160. Knoj J., Theiss F.-J., Weber J. Z. Naturforsch., 1978, B. 33a, S. 98.
161. Möblus D. Ber. Bunsenges. phys. Chemie, 1978, B. 82, S. 867.
162. Cooper W., Liebert N. B. Photogr. Science Engineer., 1972, v. 16, p. 25.
163. Knudtson J. T., Eyring E. M. J. Phys. Chem., 1974, v. 78, p. 2355.
164. Чибисов А. К. Успехи химии, 1970, т. 39, с. 1886.
165. Мак-Глини С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир, 1972.
166. Antonucci F. R., Tolley L. G. J. Phys. Chem., 1973, v. 77, p. 2712.
167. Marchetti A. P., Landry J. F., Tinti D. S. J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 1086.
168. Pierce R. A., Berg R. A. Ibid., 1972, v. 56, p. 5087.
169. Leaver I. H. Photochem. Photobiol., 1974, v. 19, p. 309.
170. Schmidt H. Ibid., 1970, v. 11, p. 17.
171. Vogelmann E., Schmidt H., Steiner U., Kramer H. E. A. Z. Phys. Chem., 1975, B. 94, S. 101.
172. Чибисов А. К., Карякин А. В. В сб.: Молекулярная фотоника. Л.: Наука, 1970, с. 231.
173. Антонов И. В., Коробов В. Е., Прокудин В. С., Чибисов А. В. Ж. прикл. спектр., 1972, т. 17, с. 170.
174. Кузнецов В. А., Костылев К. А., Шамраев В. Н. Там же, 1980, т. 32, с. 493.
175. Дармания А. П., Кузьмин В. А. Докл. АН СССР, 1976, т. 227, с. 1139.
176. Fouassier J.-P., Lougnot D.-J., Faure J. Opt. Commun., 1976, v. 18, p. 263.
177. Бонч-Бруевич А. М., Разумова Т. К., Рубинова Г. М. Оптика и спектр., 1970, т. 35, с. 832.
178. Кузьмин В. А., Борисевич Ю. Е., Дядюша Г. Г., Михайленко Ф. А. Докл. АН СССР, 1976, т. 229, с. 131.
179. Шведова Л. А., Тетиколов А. С., Макин С. М., Романов Н. И., Кузьмин В. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, с. 749.
180. Чибисов А. К., Кузьмин В. А., Ройтман Г. П., Лезков И. И., Карякин А. В. Изв. АН СССР, сер. физ., 1970, т. 34, с. 1288.
181. Лифанов Ю. И., Коробов В. Е., Карякин А. В., Чибисов А. К. Химия высок. энергий, 1975, т. 9, с. 265.
182. Vogelmann E., Kramer H. E. A. Photochem. Photobiol., 1976, v. 23, p. 383.
183. Ferreira M. J. C., Harriman A. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1977, v. 73, p. 1985.
184. Steiner U., Winter G., Kramer H. E. A. J. Phys. Chem., 1977, v. 81, p. 1104.
185. Tamura S.-I., Kikuchi K., Kokubun H. Z. Phys. Chem., 1978, B. 111, S. 7.
186. Чибисов А. К., Ройтман Г. П., Карякин А. В. Химия высок. энергий, 1970, т. 4, с. 273.
187. Ройтман Г. П., Чибисов А. К. Теор. эксперим. химия, 1971, т. 7, с. 54.
188. Wildes P. D., Lichtin N. N., Hoffman M. Z., Andrews L., Linschitz H. Photochem. Photobiol., 1977, v. 25, p. 21.
189. Kikuchi K., Tamura S.-I., Iwanaga C., Kokubun H. Z. Phys. Chemie, 1977, B. 106 S. 17.
190. Ohno T., Osif T. L., Lichtin N. N. Photochem. Photobiol., 1979, v. 30, p. 541.
191. Рыгалов Л. Н., Карякин А. В., Чибисов А. К. Теор. эксперим. химия, 1972, т. 8, с. 391.
192. Kellmann A. Photochem. Photobiol., 1971, v. 14, p. 85.
193. Kellmann A., Lion Y. Ibid., 1979, v. 29, p. 217.
194. Vogelmann E., Rauscher W., Kramer H. E. A. Ibid., 1979, v. 29, p. 776.
195. Karstens T., Kobs K., Memming R. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1979, B. 83, S. 504.
196. Grellmann K.-H., Hentzchel P. Chem. Phys. Letters, 1978, v. 53, p. 545.
197. Crozet P. Ibid., 1974, v. 25, p. 114.
198. Henry B. R., Lawler E. A. J. Mol. Spectr., 1973, v. 48, p. 117.
199. Dempster D. N., Morrow T., Quinn M. F. J. Photochem., 1974, v. 2, p. 329.
200. Паркер С. Фотолуминесценция растворов. М.: Мир, 1972.
201. Chambers R. W., Kearns D. R. Photochem. Photobiol., 1969, v. 10, p. 215.
202. Yamashita M., Okeda H., Kashiwagi H. J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 1127.
203. Кунавин Н. И., Нурмухаметов Р. Н., Хачатурова Т. Г. Ж. прикл. спектр., 1977, т. 26, с. 1023.
204. Koizumi M., Usui Y. Mol. Photochem., 1972, v. 4, p. 57.
205. Akiyama T., Kamiya M., Akahori Y. Bull. Chem. Soc. Japan, 1975, v. 48, p. 1033.
206. Grossweiner L. I., Kepka A. G. Photochem. Photobiol., 1972, v. 16, p. 305.
207. Kikuchi K., Kokubun H., Koizumi M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, v. 43, p. 2732.
208. Кузнецов В. А., Кунавин Н. И., Шамраев В. Н. Ж. прикл. спектр., 1974, т. 20, с. 800.
209. Брюханов В. В., Кеце Г. А., Левишин Л. В. Оптика и спектр., 1978, т. 44, с. 392.

210. Брюханов В. В., Кецле Г. А., Левшин Л. В. Ж. прикл. спектр., 1978, т. 28, с. 262.
211. Кецле Г. А., Левшин Л. В., Сойников Ю. А. Изв. АН СССР, сер. физ., 1975, т. 39, с. 1840.
212. Брюханов В. В., Левшин Л. В., Кецле Г. А. Ж. прикл. спектр., 1977, т. 27, с. 66.
213. Сойников Ю. А., Кецле Г. А., Левшин Л. В. Там же, 1979, т. 30, с. 446.
214. Kramer H. E. A. Z. phys. Chem., 1969, B. 66, S. 73.
215. Kramer H. E. A., Maute A. Photochem. Photobiol., 1972, v. 15, p. 7.
216. Kramer H. E. A., Hafner M., Zügel M. Z. Phys. Chem., 1969, B. 65, S. 276.
217. Jousset-Dubien J., Bonnoau R., Fordier de Violet P., Koussini R., Lapouyde R. Pure Appl. Chem., 1979, v. 51, p. 271.
218. Knowles A., Gurnani S. Photochem. Photobiol., 1972, v. 16, p. 95.
219. Nilsson R., Merkel P. B., Kearns D. R. Ibid., 1972, v. 16, p. 109.
220. Ohno T., Lichtin N. N. J. Am. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 4636.
221. Пугачев В. Л., Карякин А. В., Чибисов А. К. Ж. прикл. спектр., 1974, т. 21, с. 481.
222. Лифанов Ю. И., Чибисов А. К. Химия высок. энергий, 1974, т. 8, с. 418.
223. Pierce R. A., Berg R. A. J. Phys. Chem., 1969, v. 51, p. 1267.
224. Чибисов А. К., Кузьмин В. А., Лифанов Ю. И. Оптика и спектр., 1974, т. 36, с. 919.
225. Kuzmin V. A., Tatikolov A. S., Borisevich Yu. E. Chem. Phys. Letters, 1978, v. 53, p. 52.
226. Бонч-Бруевич А. М., Разумова Т. К., Рубанова Г. М. Оптика и спектр., 1973, т. 34, с. 305.
227. Kirsch A. D., Wyman G. M. J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 543.
228. Kellmann A. Photochem. Photobiol., 1974, v. 20, p. 103.
229. Брюханов В. В., Кецле Г. А., Левшин Л. В., Минаев Б. Ф. Оптика и спектр., 1978, т. 45, с. 1090.
230. Нурмухаметов Р. Н., Кунавин Н. И., Хачатурова Г. Т. Изв. АН СССР, сер. физ., 1978, т. 42, с. 517.
231. Grivet J.-Ph. Chem. Phys. Letters, 1971, v. 11, p. 267.
232. Yamashita M., Kashiwagi H. Japan J. Appl. Phys., 1975, v. 14, p. 421.
233. Ермолаев В. Л. В сб.: Элементарные фотопроеессы в молекулах. М.—Л.: Наука, 1966, с. 147.
234. Чибисов А. К. Успехи химии, 1981, т. 50, с. 1169.
235. Kikuchi K., Kokubun H., Koizumi M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 44, p. 1527.
236. Birks J. B. Photophysics of Aromatic Molecules. New York: Wiley Intersci., 1970.
237. Ермолаев В. Л., Бодунов Е. Н., Свешникова Е. Б., Шахвердов Т. А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.: Наука, 1977, с. 311.
238. Porter G., Wilkinson F. Proc. Roy. Soc., A, 1961, v. 264, p. 1.
239. Balzani V., Bolletta F., Scandola F. J. Am. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 2152.
240. Marshall K. S., Wilkinson F. Z. Phys. Chem., 1976, B. 101, S. 67.
241. Смольская Т. Н., Рубинов А. Н., Асимов М. М. Оптика и спектр., 1973, т. 34, с. 410.
242. Schäfer F. P., Ringwelski L. Z. Naturforsch., 1973, B. 20a, S. 792.
243. Fischer H., Kramer H. E. A., Maute A. Z. Phys. Chem., 1970, B. 69, S. 113.
244. Аристов А. В., Маслоков Ю. С. Оптика и спектр., 1973, т. 35, с. 1138.
245. Prell G., Zanker V. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1972, B. 76, S. 39.
246. Kepke A. G., Grossweiner L. J. Photochem. Photobiol., 1971, v. 14, p. 621.
247. Kraljic I., Lindqvist L. Ibid., 1974, v. 20, p. 351.
248. Steiner U., Winter G., Kramer H. E. A. Z. Naturforsch., 1976, B. 13a, S. 1019.
249. Srinivasan V. S., Podolski D., Westrick N. J., Neckers D. J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 6513.
250. Брюханов В. В., Кецле Г. А., Левшин Л. В. Изв. АН СССР, сер. физ., 1978, т. 42, с. 393.
251. Брюханов В. В., Кецле Г. А., Левшин Л. В. Ж. прикл. спектр., 1978, т. 28, с. 741.
252. Чибисов А. К., Кецле Г. А., Левшин Л. В., Славнова Т. Д. Оптика и спектр., 1975, т. 38, с. 83.
253. Пугачев В. Л., Славнова Т. Д., Чибисов А. К. Химия высок. энергий, 1977, т. 11, с. 355.
254. Chibisov A. K., Slavnova T. D. J. Photochem., 1978, v. 8, p. 285.
255. Захарова Г. В., Лифанов Ю. И., Чибисов А. К. Химия высок. энергий, 1981, т. 15, с. 68.
256. Шахвердов Т. А., Тураева З. Н. Изв. АН СССР, сер. физ., 1975, т. 39, с. 1952.
257. Шахвердов Т. А., Тураева З. Н. Оптика и спектр., 1976, т. 41, с. 1082.
258. Шахвердов Т. А., Тибилов С. С., Тураева З. Н., Эргашев Р. Изв. АН СССР, сер. физ., 1978, т. 42, с. 399.
259. Шахвердов Т. А., Тураева З. Н., Ермолаев В. Л., Низамов Н. Теор. эксперим. химия, 1979, т. 15, с. 382.
260. Шахвердов Т. А., Тураева З. Н., Низамов Н. Оптика и спектр., 1979, т. 47, с. 803.
261. Ермолаев В. Л., Котляр И. П., Тураева З. Н., Шахвердов Т. А. Ж. прикл. спектр., 1980, т. 32, с. 869.
262. Porter G. In: Introduction to Photobiology. New Jersey: Prentice-Hall, 1969, p. 1.
263. Dempster D. N., Morrow T., Rankin R., Thompson G. F. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1972, v. 68, p. 1479.
264. Лифанов Ю. И., Кузьмин В. А., Карякин А. В., Чибисов А. К., Левкоев И. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, с. 787.

265. Соопер В., Роме К. А. J. Phys. Chem., 1974, v. 78, p. 16.
266. Дарманян А. П., Кузьмин В. А., Борисевич Ю. Е. Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, с. 349.
267. Калитиевская Е. Н., Разумова Т. К. Оптика и спектр., 1977, т. 43, с. 671.
268. Чибисов А. К. Теор. эксперим. химия, 1966, т. 2, с. 825.
269. Дарманян А. П., Кузьмин В. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 587.
270. Кузьмин В. А., Виноградов А. М., Альперович М. А., Левкоев И. И. Докл. АН СССР, 1975, т. 224, с. 139.
271. Fouassier J.-P., Lougnot D. J., Faure J. Opt. Commun., 1977, v. 23, p. 393.
272. Рубинов А. Н., Бушук Б. А., Ступак А. П., Альперович М. А. Изв. АН СССР, сер. физ., 1978, т. 42, с. 554.
273. Дарманян А. П., Кузьмин В. А., Романов Н. И., Бабичев Ф. С. Докл. АН СССР, 1976, т. 229, с. 1367.
274. Кузьмин В. А., Дарманян А. П., Кульчицкий М. М. Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 2392.
275. Дарманян А. П., Кузьмин В. А., Попова Л. М. Там же, 1978, с. 691.
276. Пржемонская О. В., Слонимский Ю. Л., Тихонов Е. А. Изв. АН СССР, сер. физ., 1978, т. 42, с. 557.
277. Виноградов А. М., Кузьмин В. А., Альперович М. А., Левкоев И. И., Зильберман И. И. Докл. АН СССР, 1976, т. 227, с. 642.
278. Виноградов А. М., Кузьмин В. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 2613.
279. Дядюша Г. Г., Рыков А. А., Слонимский Ю. Л. Теор. эксперим. химия, 1977, т. 13, с. 539.
280. Кузьмин В. А., Малкин Я. Н., Альперович М. А., Левкоев И. И. Докл. АН СССР, 1976, т. 227, с. 380.
281. Кузьмин В. А., Виноградов А. М., Романов Н. Н., Альперович М. А., Левкоев И. И., Бабичев Ф. С. Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 1864.
282. Виноградов А. М., Кузьмин В. А., Альперович М. А., Свешников Н. Н., Левкоев И. И. Там же, 1979, с. 1497.
283. Мостославский М. А., Ядрихинский В. В., Ядрихинская О. К. Ж. физ. химии, 1970, т. 44, с. 2979.
284. Жидкова З. В. Ж. прикл. спектр., 1975, т. 22, с. 861.
285. Ross D. L. Appl. Opt., 1971, v. 10, p. 571.
286. Wyman G. M., Zarnegar B. M., Whitten D. G. J. Phys. Chem., 1973, v. 77, p. 2584.
287. Kirsch A. D., Wyman G. M. Ibid., 1977, v. 81, p. 413.
288. Herkstroeter W. G. Mol. Photochem., 1971, v. 3, p. 181.
289. Herkstroeter W. G. J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 8686.
290. Herkstroeter W. G. Ibid., 1976, v. 98, p. 6210.
291. Кузьмин В. А., Виноградов А. М., Альперович М. А., Левкоев И. И. Химия высок. энергий, 1977, т. 11, с. 38.
292. Чибисов А. К., Рыгалов Л. Н., Дедков Ю. М., Карякин А. В., Ермаков А. Н. Ж. прикл. спектр., 1971, т. 14, с. 826.
293. Köhler G., Solar S., Getoff N. Z. Naturforsch., 1980, B. 35a, S. 1201.
294. Frank A. J., Otvos J. W., Calvin M. J. Phys. Chem., 1979, v. 83, p. 716.
295. Kayser R. H., Young R. H. Photochem. Photobiol., 1976, v. 24, p. 395.
296. Bonneau R. Ibid., 1977, v. 25, p. 129.
297. Krüger U., Memming R. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1974, B. 78, S. 670.
298. Krüger U., Memming R. Ibid., 1974, B. 78, S. 679.
299. Rehm D., Weller A. Ibid., 1969, B. 73, S. 834.
300. Vogelmann E., Schreiner S., Rauscher W., Kramer H. E. A. Z. Phys. Chem., 1976, B. 101, S. 321.
301. Vogelmann E., Rauscher W., Traber R., Kramer H. E. A. Ibid., 1981, B. 124, S. 13.
302. Sommer U., Kramer H. E. A. Photochem. Photobiol., 1971, v. 13, p. 387.
303. Bonneau R., Stevens R. D. S. Chem. Phys. Letters, 1972, v. 13, p. 376.
304. Wyman G. M. Chem. Commun., 1971, p. 1332.
305. Brown R. G., Cosa J. Chem. Phys. Letters, 1977, v. 45, p. 429.
306. Geiger M. W., Turro N. J., Waddell W. H. Photochem. Photobiol., 1977, v. 25, p. 15.
307. Крысанов С. А., Алфимов М. В. Chem. Phys. Letters, 1980, v. 76, p. 221.
308. Крысанов С. А., Алфимов М. В. Докл. АН СССР, 1981, т. 258, с. 665.
309. Смирнов В. А., Бричкин С. Б., Алфимов М. В., Тылтина Л. И., Авраменко Л. Ф. Химия высок. энергий, 1979, т. 79, с. 156.

Институт геохимии и аналитической химии  
им. В. И. Вернадского АН СССР, Москва;  
Волгоградский педагогический институт