

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ В ЯВЛЕНИИ  
СЕНСИБИЛИЗОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ. II\*)****А. Н. Теренин и В. Л. Ермолаев**

Безизлучательный перенос кванта энергии возбуждения, сообщённого частице  $A$  в акте поглощения света, на другую близлежащую частицу  $B$  имеет большой принципиальный интерес в связи с возможностью миграции энергии при фотореакциях сложных органических молекул<sup>1</sup>. Такой перенос обнаруживается непосредственно в явлении сенсibilизированной люминесценции частиц  $B$ , наблюдаемой в смеси частиц  $A$  и  $B$  при возбуждении светом, поглощаемым только частицами  $A$ . В этом случае наряду с испусканием квантов  $h\nu_A$  возбуждёнными частицами  $A$  излучаются кванты  $h\nu_B$ , свойственные возбуждённым частицам  $B$ , причём возбуждающий свет непосредственно на  $B$  не действует. Схематически процесс изобразится следующим образом:  $A^* + B \rightarrow A + B^*$ , где звёздочкой обозначено возбуждённое электронное состояние частиц. Энергетически уровень возбуждения  $B$  должен быть ниже уровня  $A$  или превышать его на величину, доступную дополнительному термическому возбуждению при температуре опыта. Такое сенсibilизованное возбуждение частицы  $B$  может совершиться за время  $\tau$  нахождения  $A$  в возбуждённом состоянии.

Опыт и теория показывают, что возможны два различных типа переноса электронной энергии возбуждения между молекулами. По одному из них передача энергии совершается при сближении частиц до «контакта», т. е. до расстояния между их центрами, равного сумме радиусов сталкивающихся молекул. Усреднённые, условные радиусы молекул, определяемые известными статистическими методами<sup>2</sup>, дают некоторую меру «непроницаемости» объёма, занимаемого электронной оболочкой молекулы в её нормальном невозбуждённом состоянии. Допускается, что при возбуждении сложной молекулы её радиус изменяется сравнительно мало. Однако межмолекулярная передача энергии, в особенности между молекулами одного вида, может совер-

---

\*) Первую статью см. УФН, 43, 347 (1951).

шаться и на расстояниях, значительно превышающих указанные выше радиусы, но по иному механизму. Этот механизм, которому присвоено название «индуктивного» (Ж. Перрен, С. И. Вавилов, Т. Фёрстер<sup>1</sup>), заключается в том, что электромагнитное поле электронного осциллятора, с которым можно отождествить возбуждённую молекулу, в результате резонансного взаимодействия с невозбуждённым осциллятором второй молекулы индуцирует в нём вынужденные колебания той же частоты. Такой процесс «перекачки» энергии происходит на расстояниях в пределах длины волны, испускаемой осциллятором, т. е. на расстояниях, заведомо превышающих линейные размеры молекул<sup>1</sup>. В то время как последний, индуктивный тип переноса при сенсibilизованной люминесценции не требует сближения частиц до соприкосновения и может осуществляться для молекул, фиксированных на значительных по сравнению с размерами молекул расстояниях в вязких и твёрдых средах, первый, кинетический тип переноса осуществляется лишь в условиях свободы перемещения частиц в газообразном или растворённом состоянии при их свободном или диффузионном пробеге. В этих последних условиях, несомненно, остаётся возможность также передачи энергии и по индуктивному механизму между пробегающими друг мимо друга молекулами, не пришедшими в непосредственное соприкосновение. Такое явление должно сказаться в аномально большой эффективности переноса при сенсibilизованной люминесценции, приводящей к сфере «действия» или взаимной чувствительности молекул с радиусом, значительно превышающим их размеры.

Наибольшие затруднения в опытах по сенсibilизованной люминесценции вызывают два обстоятельства. Во-первых, при наличии у сложных органических молекул протяжённой области поглощения в спектре почти невозможно возбуждать избирательно только молекулы *A*, не затрагивая одновременно молекул *B*. Поправку на прямое возбуждение люминесценции компонента *B* вводят, обычно, учитывая соотношение поглощения света, т. е. оптических плотностей компонентов *A* и *B* при концентрации, применяющейся в опыте, и определяя квантовые выходы люминесценции компонентов. Второе и самое неприятное усложнение в интерпретации наблюдаемого явления, как межмолекулярной передачи энергии, вносит, однако, поглощение частицами *B* света, испускаемого донором энергии *A*. Действительно, при необходимости, в особенности для индуктивного механизма, близкого расположения максимума полосы испускания донора *A* к максимуму полосы поглощения акцептора *B*, неизбежно имеет место их перекрытие и тривиальное возбуждение *B* светом люминесценции от *A*. Учёт это внутреннее перепоглощение в системе и вызванную им вторичную люминесценцию *B* исключительно трудно.

Мы рассмотрим последовательно по разделам те успехи, которые достигнуты в области сенсibilизованной люминесценции примерно с 1950 г. Состояние вопроса до этого времени было освещено в предыдущем обзоре одного из авторов<sup>1</sup>.

## 1. СЕНСИБИЛИЗОВАННАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ В ПАРАХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Прилежаевой в смеси паров анилин\* + индиго<sup>3</sup>, а затем ею совместно с Климовой в смеси бензол\* + анилин<sup>4</sup> наблюдалось усиление флуоресценции второго компонента при добавлении первого под действием неразложенного ультрафиолетового света, возбуждавшего оба компонента. Упругость паров второго компонента была незначительной ( $10^{-1} - 5 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст.), упругость паров донора энергии достигала 10 мм рт. ст. На сенсibilизованную люминесценцию, если она здесь имела место, должен был накладываться независимый эффект, также приводящий к возгоранию флуоресценции при добавлении посторонних многоатомных газов, а именно эффект, исследованный Непорентом<sup>5</sup>. Он заключается в том, что при возбуждении ароматических соединений ультрафиолетовым светом, попадающим в область диффузных полос спектра поглощения, выход флуоресценции мал по сравнению с возбуждением в длинноволновой полосе поглощения по той причине, что поглощаемые кванты большой энергии создают в молекуле значительный избыток колебательной энергии, приводящий к распаду или внутренней дезактивации молекулы<sup>6</sup>. Присутствие постороннего многоатомного газа, прозрачного для возбуждающего света, значительно повышает выход флуоресценции, так как соударения с его молекулами отводят избыточную колебательную энергию, не затрагивая электронного состояния возбуждения, и тем самым стабилизируют возбуждённую молекулу. Особый интерес представляет исследование Непорентом флуоресценции паров  $\beta$ -нафтиламина в присутствии паров бензола; в этой работе возгорание, вызванное сенсibilизованной флуоресценцией, было отчётливо отделено от возгорания, обязанного стабилизации<sup>7</sup>. Прибавление паров бензола к флуоресцирующим парам нафтиламина (упругость 0,1 мм рт. ст.) при возбуждении монохроматическим светом линий 280,4 м $\mu$  и 265,2 м $\mu$ , не поглощаемых бензолом, вызывает значительное повышение выхода флуоресценции  $\beta$ -нафтиламина, как это показано на рис. 1 (сплошные кривые). Такое же действие оказывает пентан (пунктирные кривые). Явление обязано стабилизации. Однако при возбуждении линией 253,7 м $\mu$ , поглощаемой парами бензола, параллелизм в действии бензола и пентана резко нарушается (рис. 1): интенсивность флуоресценции нафтиламина нарастает с давлением прибавляемого бензола в три раза скорее, чем с давлением пентана\*), а также по сравнению с возбуждением двумя линиями, не затрагивающими бензола. Эта спектральная избирательность возгорания делает правдоподобным утверждение, что наряду со стабилизирующим действием бензола, как многоатомной молекулы, на возбуждённую линией 253,7 м $\mu$  молекулу нафтиламина, здесь имеет место и сенсibilизованная флуоресценция,

\*) Из расчёта на одинаковое число газокинетических соударений.

т. е. передача энергии нафтиламину при соударениях с возбужденными молекулами бензола. Однако при этом не была исключена также возможность внутренней реабсорбции нафтиламином света флуоресценции бензола.

Для осуществления преимущественного возбуждения лишь одного из компонентов смеси паров Теренин и Карякин использовали в качестве донора энергии нафталин, имеющий в парах дискретный спектр поглощения. Возбуждение производилось группой линий магнeвой

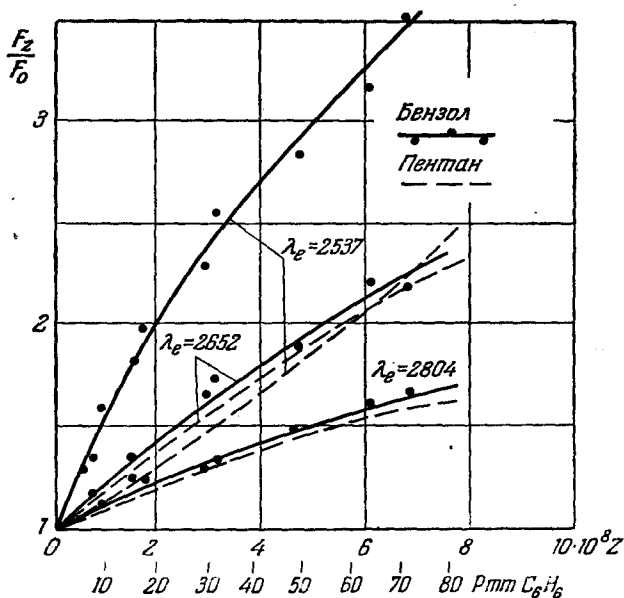


Рис. 1. Увеличение выхода флуоресценции паров  $\beta$ -нафтиламина при прибавлении паров бензола (точки и сплошные кривые) и пентана (штриховые кривые).  $Z$  — число столкновений возбужденной молекулы с молекулами постороннего газа в секунду.

искры у 280 м $\mu$  в области спектра, где расположены интенсивные полосы поглощения нафталина<sup>8</sup>. Вместе с тем в качестве акцепторов энергии были взяты такие соединения, которые на этом спектральном участке имеют минимум в спектре поглощения, как, например, акридин, производные фталимида и др. Применявшийся для возбуждения свет длины волны 280 м $\mu$  не вызывает в парах этих соединений свойственных им видимых полос флуоресценции или, в других случаях, она весьма слаба. Добавление к парам этих соединений, имеющих упругость порядка 50 мм рт. ст., нафталина даже незначительной упругости в 0,1 мм рт. ст. вызывает появление или резкое усиление их флуоресценции. Разделение паров нафталина и акридина т $\pi$ нк $\pi$ й кварцевой стенкой в специальном сосуде показало, что столь

интенсивное свечение последнего не могло быть вызвано перепоглощением света флуоресценции нафталина. Объяснение наблюдаемого возгорания упомянутым выше эффектом стабилизации молекул акридина, непосредственно поглощающих возбуждающий свет, исключается тем, что давление паров нафталина было недостаточно и, кроме того, присутствие значительно больших количеств бензола, тетралина и гексана не вызывает в тех же условиях возгорания флуоресценции паров акридина. Возгорание при добавлении паров нафталина наблюдалось также для паров 3-аминофталимида, у которого эффекта стабилизации совсем не наблюдается даже при добавлении 500 мм рт. ст. пентана. Основываясь на этом, можно сделать заключение, что для изученных бинарных смесей паров различных органических соединений с нафталином действительно имеет место весьма эффективная передача энергии при соударениях с возбужденными молекулами нафталина. В описываемом исследовании была получена, кроме акридина, также сенсibilизованная нафталином флуоресценция паров 3-оксифталимида, 3-монометил-аминофталимида, акридонимина, индиго синего, 8-оксихинолина алюминия и фталоцианина магния.

## 2. СЕНСИБИЛИЗОВАННАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ В ЖИДКИХ РАСТВОРАХ

Перенос энергии возбуждения при индуктивном резонансном взаимодействии между разнородными молекулами, происходящий в растворах на расстояниях, явно превышающих их размеры, убедительно показан в работах школы С. И. Вавилова<sup>9-13</sup>. Этот перенос проявляется как тушение флуоресценции растворов поглощающими веществами, наблюдаемое в тех случаях, когда спектр флуоресценции донора энергии перекрывается спектром поглощения нефлуоресцирующего тушителя<sup>10</sup>, причём время жизни  $\tau$  донора в возбужденном состоянии сокращается. Однако из измерений следует, что выход флуоресценции падает с возрастанием концентрации тушителя быстрее, чем  $\tau$ . Этот вопрос детально обследован и экспериментально и теоретически в серии работ М. Д. Галанина<sup>9-13</sup>, который в своей последней работе<sup>13</sup> пришёл к выводу, что различие в падении выхода и сокращении  $\tau$  в вязких растворителях может быть объяснено, не прибегая к представлению об участии «мгновенного» тушения, обусловленного наличием близких молекул, отводящих энергию сразу после акта возбуждения.

Наиболее убедительным доказательством переноса энергии при индуктивном взаимодействии между разнородными молекулами остаются всё же наблюдения сенсibilизованной люминесценции прибавляемого второго компонента — тушителя. Между тем до сих пор для жидких растворов мы не располагаем достаточно чёткими результатами, которые позволили бы однозначно отделить безизлучательный перенос энергии от тривиального поглощения вторым участником света, испускаемого донором, и вторичной люминесценции. Применяв-

шаяся до сих пор в опытах большая толщина флуоресцирующего слоя усугубляла спектрофотометрические трудности такого разделения. М. Д. Галанин<sup>12</sup> предложил тонкий метод неспектрофотометрического выявления сенсibilизованной флуоресценции, основанный на измерении фазовым флуорометром изменения не только  $\tau_1$  донора, но и  $\tau_2$  акцептора при возрастании концентрации последнего. Из кинетики сенсibilизованной флуоресценции следует, что наряду с сокращением  $\tau_1$  донора межмолекулярный перенос энергии вызывает увеличение средней длительности  $\tau_2$  свечения акцептора по сравнению с нормальным его значением при непосредственном возбуждении. Измерения подтвердили возрастание  $\tau_2$ , однако, как отметил сам автор, реабсорбция света флуоресценции донора и вторичная люминесценция акцептора приводят к такому же ходу изменения  $\tau_2$ , и выделить долю эффекта, вызываемую переносом, затруднительно. Необходимо переходить к тонким слоям, для которых измерения становятся трудными из-за слабости люминесценции. Бинарные системы, исследованные М. Д. Галаниным в водном растворе, были: антрацен\* + бензофлавин, бензофлавин\* + родамин В, антрацен\* + акридиновый оранжевый, где звёздочкой нами здесь и в дальнейшем обозначается первично возбуждаемый донор энергии. Качественно им наблюдалось небольшое усиление максимума свечения бензофлавина при ослаблении максимума свечения сернокислого хинина, игравшего роль донора. Аналогичный качественный результат был получен ранее Ферстером<sup>14</sup> для системы трипафлавин\* + родамин В, флуоресцеин\* + эритрозин, трипафлавин\* + метиленовый голубой.

Проверка существования сенсibilизованной флуоресценции в растворах красителей, обремененной индуктивному переносу энергии, была проведена недавно Шмилленом<sup>15</sup> также путём измерений времён затухания свечения компонент с помощью фазового флуорометра. Были исследованы следующие системы: флуоресцеин-Na\* + эритрозин в водном растворе, трипафлавин\* + родамин 6G и трипафлавин\* + родамин В; обе последние системы в метаноловом растворе. Как и в опыте Галанина  $\tau_1$  донора энергии сокращалось, а  $\tau_2$  акцептора возрастало, начиная с концентрации порядка  $10^{-4}$  моль/литр\*), достигало максимума при концентрациях около  $10^{-3}$  моль/литр и затем падало из-за наступления концентрационного тушения (рис. 2). Возрастание  $\tau_2$  достигало для трипафлавина\* + родамин В двухкратного (с  $2,6$  до  $4,8 \cdot 10^{-9}$  сек). Концентрация акцептора, при котором  $\tau_1$  донора (трипафлавина) сокращается наполовину  $c_{1/2}$ , составляла для случая родамина 6G  $6 \cdot 10^{-3}$  моль/литр, а для родамина В около  $8 \cdot 10^{-3}$  моль/литр. Для флуоресцеина концентрация  $c_{1/2}$  эритрозина оказалась равной  $1,5 \cdot 10^{-3}$  моль/литр, в то время как концентрация акцептора (эритрозина), вызывающая «полутушение» интенсивности люминесценции

\*) Измерения проводились так же, как у Галанина, в условиях увеличения суммарной концентрации при постоянстве отношения концентраций компонент. Слои были взяты также толстыми (10 мм).

флуоресценции, в опытах Фёрстера<sup>14</sup> была  $7 \cdot 10^{-4}$  моль/литр. Таким образом, выход испускания донора падает и здесь быстрее, чем длительность  $\tau_1$ , как и в случае тушения нефлуоресцирующими соединениями у Галанина.

Следовательно, качественно и здесь результаты согласуются с наличием эффекта сенсibilизованной флуоресценции при средних межмолекулярных расстояниях, соответствующих условиям индуктивного

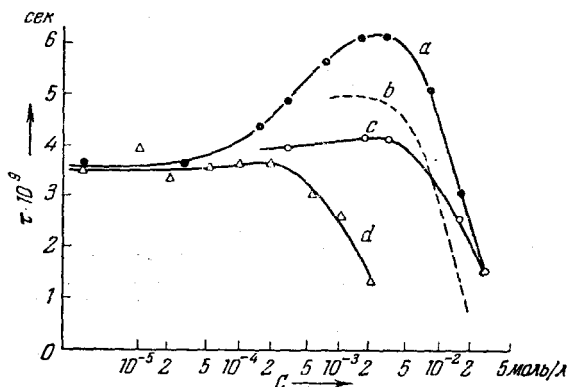


Рис. 2. Время затухания флуоресценции флуоресцина: *a* — флуоресценция в  $H_2O$ , толщина слоя 10 мм; *b* — флуоресценция в  $H_2O$  по Шимановскому; *c* — флуоресценция в  $H_2O$ , тонкий слой; *d* — флуоресценция и эритрозин в  $H_2O$ ,  $C_\Phi = C_3$ .

переноса энергии возбуждения. Однако и в этом случае трудно решить, какая доля наблюдаемого увеличения  $\tau_2$  обязана переносу энергии, а какая вторичной флуоресценции.

Отсутствие изменения вида спектров компонентов как в испускании, так и в поглощении свидетельствует против возможности возникновения в растворе ассоциации компонентов и объяснения эффектов не индуктивным процессом «ближнего» переноса. Опыты Цанкера<sup>16</sup>, а также Шмиллена<sup>18</sup> указывают на то, что при наличии димеризации и явного изменения спектра поглощения акридинового оранжевого имеет также место изменение вида спектров флуоресценции и вместе с тем удлинение  $\tau$  в 4,5 раза.

Боуэн и Брокхарст<sup>19</sup> исследовали спектрофотометрическим методом выход флуоресценции смесей полициклических ароматических углеводородов в жидком бензоле, исходя из предположения, что в этих условиях ассоциация не происходит\*). В спектры вносилась

\*) Измерения производились прибором, проградуированным на число квантов, испускаемых объектом. Измерялось соотношение интенсивностей спектров испускания донора и акцептора. Относительные значения квантовых выходов их свечений определялись по площади спектров.

поправка на реабсорбцию света люминесценции донора. Возбуждение производилось, как обычно, группой линий ртутного спектра у 365 мμ.

Были исследованы следующие системы: 9-фенилантрацен \* + 9,10-дихлорантрацен, 1-хлорантрацен \* + перилен. На рис. 3 изображено наблюдающееся возрастание выхода флуоресценции акцеп-

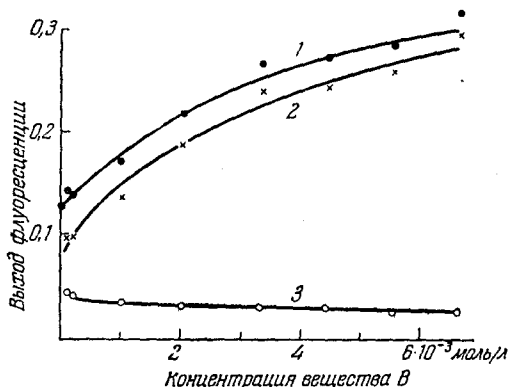


Рис. 3. Интенсивность флуоресценции смешанного раствора 1-хлорантрацена и перилена в бензоле при постоянном отношении молярных концентраций компонентов, 5:1. 1 — суммарное излучение компонентов; 2 — интенсивность флуоресценции перилена, выделенная из суммарной; 3 — интенсивность флуоресценции 1-хлорантрацена.

тора — перилена и падение выхода донора с увеличением концентраций компонентов при неизменном их отношении.

Исходя из полученных данных и подсчитав долю реабсорбции, авторы считают, что имеет место перенос энергии при межуатомных расстояниях порядка 50 Å.

В случае второй исследованной им системы 1-хлорантрацен \* + перилен первое соединение имеет малый выход свечения, тем не менее оно эффективно сенсibilизирует флуоресценцию второго (см. рис. 3). Отсюда авторы делают вывод, что энергия кванта, поглощённая донором, может передаваться акцептору до внутренней дезактивации. В таком случае перенос энергии не должен принадлежать к разряду индуктивного переноса, а скорее «мгновенного» переноса между сближившимися до «контакта» молекулами.

В последней работе по тому же вопросу Боуэна и Ливингстона<sup>20</sup> наряду с расширением круга объектов проведено более тщательное спектрофотометрическое количественное исследование всех деталей явления. Объектами служили: 1-хлорантрацен \* + перилен, 1-хлорантрацен \* + рубрен, 9-цианантрацен \* + рубрен, 9-альдегидантрацен \* + рубрен. Растворителями для первой пары соединений были жидкий парафин, бензол, хлороформ; для остальных — бензол.



Были измерены значения интенсивности флуоресценции каждого из компонентов для различных концентраций\*). Установлено, что перенос энергии более эффективен, чем имело бы место при реабсорбции излучения акцептором. Сопоставлением результатов первой системы в трёх растворителях показано, что эффект не определяется диффузией и, следовательно, имеет черты, присущие индуктивному переносу. Из значений концентрации для константы полутушения донора, имеющих величину около  $6 - 7 \cdot 10^{-3}$  моль/литр, авторы находят для среднего межуатомного расстояния для переноса  $41 \text{ \AA}$  для первой системы,  $38 \text{ \AA}$  для второй и  $84 \text{ \AA}$  для третьей.

Путём не особенно убедительных подсчётов авторы нашли, что вероятность индуктивной передачи приблизительно пропорциональна концентрации акцептора энергии, как это следует из теории.

Отсутствие ассоциации компонентов, по их мнению, демонстрируется неизменностью спектров флуоресценции и выполнением закона Бэра в смешанных растворах\*\*).

### 3. МИГРАЦИЯ ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Вопросу сенсibilизованной люминесценции примеси нафтацена в кристаллах антрацена и аналогичных системах был посвящён предыдущий обзор<sup>1</sup>, охватывающий работы до 1950 г. За истекший период появилась монография А. С. Давыдова «Теория поглощения света в молекулярных кристаллах», в которой он детально рассматривает процессы диссипации и миграции энергии возбуждения в кристалле, состоящем из многоатомных молекул, уточняя и развивая ранние выводы Я. И. Френкеля.

Существенным для возможности миграции энергии в виде свободного экситона является слабое взаимодействие соответствующего электронного состояния с колебаниями решётки, в отличие от экситона локализованного, для которого сопутствующая деформация решётки неизбежно приводит к диссипации энергии возбуждения в тепло. Для предотвращения возможности перехода мигрирующего экситона в локализованный и создания тем самым большого выхода люминесценции причисляется, что энергетический уровень свободного экситона должен лежать ниже уровня локализованного.

Работа Райта<sup>21</sup> представляет собою уточнение и развитие уже известных результатов по выходу флуоресценции смешанных кри-

\*) Кювета с флуоресцирующими объектами помещалась перед щелью двойного монохроматора, на выходе которого имелся фотоумножитель; измерения производились по длинам волн спектральных полос компонентов в области минимальной реабсорбции.

\*\*) Недавно появилась новая статья Боуэна и Броклехарста<sup>17</sup>, в которой ими доказано наличие сенсibilизованной флуоресценции в смешанном растворе 1-хлорантрацена и перилена при  $-180^\circ \text{C}$  в хлорэтаноле.

сталлов нафталина с антраценом. Применялось возбуждение линией 253,7 мμ и α-частицами.

Из новых экспериментальных работ по данному вопросу представляет интерес исследование Симпсоном и Норфрпом<sup>22</sup> сенсibilизированной люминесценции ряда многокольчатых ароматических углеводородов в виде примеси к антрацену. Объекты изготовлялись осаждением тонких слоёв толщиной порядка 5 микрон из паров в вакууме. В таких слоях влияние реабсорбции и вторичного излучения было полностью устранено. Для овалена (6-циклов) спектры люминесценции и поглощения имеют вид узких максимумов, практически разделённых друг от друга (рис. 4).

Измерениями относительных выходов флуоресценции основы и примеси авторы показали, что эффективность переноса энергии падает с увеличением концентрации акцептора-овалена с  $10^{-4}$  до  $10^{-3}$  моль/литр. Для углеводородов с меньшим, чем 6, числом колец, наоборот, эффективность растёт с увеличением концентрации акцептора энергии. За эффективность переноса принималось отношение

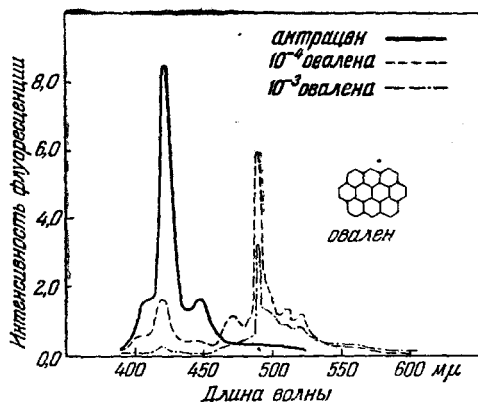


Рис. 4. Спектры флуоресценции овалена в антрацене.

числа квантов сенсibilизированного испускания акцептора к числу потухенных квантов испускания донора. При увеличении концентрации примеси в её спектре наблюдаются изменения.

Измерения времён жизни компонентов в смешанных кристаллах ароматических углеводородов фазовым флуорометром были выполнены Шмилленом с соавторами<sup>15, 23</sup>. Время затухания люминесценции  $\tau$  чистого кристаллического антрацена оказалось значительно больше времени затухания для антрацена в жидком растворе, а именно:  $1,3 \cdot 10^{-8}$  вместо  $0,38 \cdot 10^{-8}$  сек в соответствии с большим выходом люминесценции, что подтверждает представление о миграции экситона. В соответствии с этим представлением для систем хризен\* + антрацен, антрацен\* + нафтацен найдено сокращение  $\tau_1$  люми-

несценции основы в присутствии примеси, хотя и не во всех случаях (рис. 5). Интересным, но пока не объяснённым фактом является увеличение  $\tau_2$  акцептора энергии — антрацена или нафтацена в нафталине с ростом концентрации акцептора от  $10^{-6}$  до  $10^{-3}$  моль/литр при возбуждении в полосе поглощения акцептора (антрацена, тетрацена, рис. 6). Это увеличение не может служить однозначным критерием миграции энергии, так как реабсорбция приводит к тому же результату.

Н. Д. Жевандровым<sup>24</sup> исследовалась поляризация флуоресценции монокристаллов антрацена, 9,10-дибромантрацена, 3-диметиламино-6-амино-фталимида, а также нафтацена в виде примеси к антрацену. Во всех случаях им установлена для различных длин волн возбуждающего света полная независимость степени поляризации света флуоресценции от ориентации поляризации у возбуждающего света по отношению

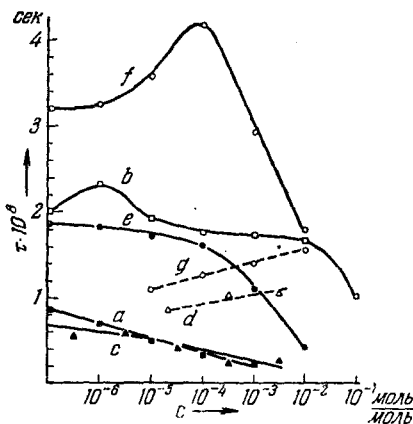


Рис. 5. Время затухания флуоресценции твёрдых растворов: *a* — тетрацен в антрацене, излучение антрацена; *b* — тетрацен в антрацене, излучение тетрацена; *c* — пентацен в антрацене, излучение антрацена; *d* — пентацен в антрацене, излучение пентацена; *e* — тетрацен в хризене, излучение хризена; *f* — тетрацен в хризене, излучение тетрацена; *g* — тетрацен в хризене, излучение тетрацена при возбуждении 4358 Å.

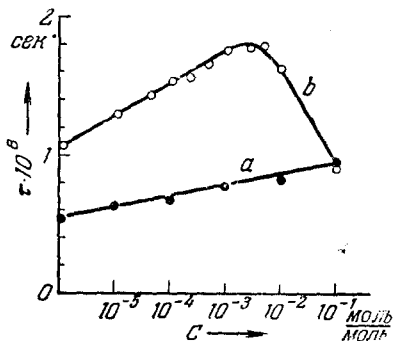


Рис. 6. Время затухания антрацена (возб. 365 мμ) и тетрацена (возб. 436 мμ): *a* — антрацен в нафталине; *b* — тетрацен в нафталине.

к кристаллу. Это истолковывается как результат миграции энергии, так как в результате миграции энергия возбуждения пере-

распределяется между молекулами различной ориентации. При возбуждении светом с длиной волны 436 м $\mu$ , поглощаемым только нафтаценом в среде антрацена, поляризация флуоресценции нафтацена также оказывается не зависящей от ориентации поляризации возбуждающего света. Автор приходит отсюда к выводу, что возможна миграция энергии между молекулами нафтацена, находящимися в чужой решётке и разделёнными расстоянием, в десятки раз большим их размеров.

#### 4. СЕНСИБИЛИЗОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ЖИДКИХ СИСТЕМАХ ПОД РАДИАЦИОННЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ

При действии частиц и квантов с высокими значениями энергии на весьма разбавленные растворы интенсивно флуоресцирующих органических соединений наблюдается свечение этих растворённых молекул с большим выходом, хотя возбуждающая энергия заведомо поглощается, главным образом, всей массой растворителя. Каллманн и Фарст<sup>25, 26</sup>, исследовавшие эту люминесценцию с помощью фотомножителя, пришли к выводу, что первично возбуждённые молекулы растворителя передают свою энергию возбуждения соседним, пока миграция такого экситона в среде растворителя не заканчивается возбуждением растворённой молекулы и её испусканием. В предыдущем обзоре мы высказали сомнение в правильности такой интерпретации. Действительно, миграция экситона в жидких средах, наподобие явления, установленного для кристаллов, возможна для растворителей бензольного ряда, имеющих достаточно устойчивые электронные уровни возбуждения и собственный спектр флуоресценции. Между тем описываемое явление люминесценции наблюдается с одинаковым успехом и в таких растворителях, молекулы которых не обладают дискретным спектром поглощения, как, например,  $\text{CCl}_4$ , или не обнаруживают флуоресценции даже в короткой ультрафиолетовой области и в газообразном состоянии, как гептан, диоксан. Это свидетельствует об отсутствии у них возможности запаса энергии при возбуждении электронной оболочки, так как сильное взаимодействие с движением ядер атомов приводит к весьма эффективному растрачиванию энергии возбуждения в тепло.

С нашей точки зрения, в согласии с другими авторами<sup>1</sup>, правдоподобнее трактовать рассматриваемое здесь свечение как своего рода электро- и хемилюминесценцию растворённых флуоресцирующих молекул за счёт протекающих вблизи них процессов рекомбинации и реакции электронов, ионов и радикалов, образующихся в жидкостях под действием частиц и квантов высокой энергии.

Фарст и Каллманн<sup>21</sup> высказали сомнение в значении последних процессов на том основании, что эффект радиационной люминесценции избирательно зависит от природы растворителя и не изменяется параллельно с эффективностью возбуждения флуоресценции тех же растворов ультрафиолетовым светом. Некоторые системы, совер-

шенно не люминесцирующие при радиационном воздействии, тем не менее хорошо флуоресцируют под действием света. Нам представляется этот аргумент неубедительным, так как образование ионов и радикалов как раз зависит от специфической природы растворителя, а не является универсальным механизмом.

Другая точка зрения на сущность радиационной люминесценции принадлежит Бирксу<sup>29, 30</sup>, который считает, что первично происходит возбуждение молекул растворителя на все высокие уровни энергии, вплоть до ионизации молекулы. В результате такого первичного возбуждения, по мнению автора, происходит испускание света со всех возбужденных уровней в виде короткой ультрафиолетовой радиации в области 100 — 200 м $\mu$ , сильно поглощаемой растворителем, а потому не наблюдаемой вне его. Кванты такого скрытого излучения в результате повторных актов излучения и реабсорбции мигрируют от молекулы к молекуле внутри раствора, достигают растворенных молекул флуоресцирующего соединения и вызывают его характерное испускание. Гипотеза Биркса находится в резком противоречии с существующими общепринятыми представлениями о внутренней дезактивации высоких электронных уровней у сложных молекул даже в газообразном состоянии и отсутствии у них коротковолнового излучения, требуемого автором.

Мы остановимся здесь лишь на той стороне вопроса, которая представляет интерес для сенсibilизованной флуоресценции.

Для доказательства существования межмолекулярного переноса энергии и исключения иных толкований радиационной люминесценции Фарст и Каллманн<sup>27</sup>, а также Коген и Вейнреб<sup>31</sup> применили возбуждение ультрафиолетовым светом к тем же жидким растворам, которые люминесцировали у них под действием  $\gamma$ -радиации. Измерялась интенсивность флуоресценции терфенила в смесях ксилола с циклогексаном при возбуждении линией 254 м $\mu$  ртутного спектра, которая поглощается также ксилолом, но не циклогексаном. Как показано на рис. 7 при изменении относительного содержания обоих растворителей в сторону обогащения ксилолом при постоянной концентрации терфенила интенсивность флуоресценции убывает при возбуждении светом 254 м $\mu$  и не изменяется при возбуждении светом 313 м $\mu$ . В отличие от первой, последняя длина волны не поглощается ксилолом, поэтому падение флуоресценции естественно

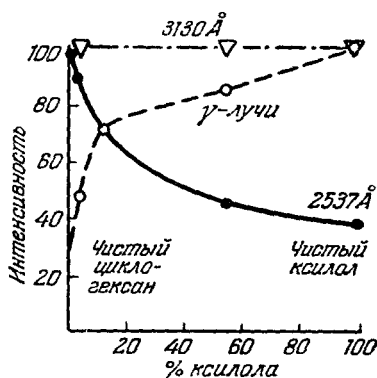


Рис. 7. Флуоресценция *n*-терфенила в смеси циклогексана и ксилола.

объяснить включением ксилола на пути возбуждающего света в качестве светофильтра. Однако конечное значение интенсивности флуоресценции терфенила, равное 36% для чистого ксилола, по сравнению со 100% в чистом циклогексане значительно больше ожидаемого на основании соотношения оптических плотностей поглощающей среды — ксилола и растворённого в ней терфенила. Из оптического расчёта следовало ожидать в чистом ксилоле падения флуоресценции терфенила до 5%, а не до 36%. Между тем при возбуждении  $\gamma$ -лучами, для которых оптические плотности поглощающих веществ не имеют значения, интенсивность флуоресценции непрерывно растёт при переходе от циклогексана к ксилолу (рис. 7). На основании этого результата авторы полагают, что при световом возбуждении, как и при возбуждении  $\gamma$ -лучами, имеет место перенос энергии от возбуждаемых молекул растворителя к молекулам терфенила.

Аналогичное сравнение люминесценции терфенила в углеводородных растворителях (бензол, толуол и ксилол) с одной стороны и в хлороформе — с другой — было проведено Когеном и Вейнребом<sup>31</sup>. Они установили, что при возбуждении линией 254 м $\mu$ , поглощаемой только первыми растворителями, интенсивность люминесценции терфенила в них в 20 раз больше, чем в хлороформе, не поглощающем эту линию. При этом учитывалось падение выхода флуоресценции терфенила в хлороформе на 35% по сравнению с толуолом, измеренное при возбуждении линией 313 м $\mu$ , не поглощаемой обоими растворителями. Как и в статье Фарста и Каллманна, значительная интенсивность люминесценции в углеводородных растворителях превышает подсчитанную на основании соотношения оптических плотностей растворителя и растворённого вещества. Возможность реабсорбции предполагаемого другими авторами ультрафиолетового излучения толуола исключалась тем наблюдением, что уменьшение толщины слоя не сказывалось на соотношении интенсивностей.

В работе Фарста и Каллманна<sup>28</sup>, кроме приведённых выше результатов, описываются также опыты по выяснению переноса энергии между двумя флуоресцирующими полициклическими ароматическими углеводородами, как нафталин, антрацен, 9,10-дифенил-антрацен *n*- и *m*-терфенил,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -динафтил, растворёнными в общем растворителе (ксилол, *n*-бутилфосфат), не поглощающем свет возбуждающей длины волны (313 м $\mu$ ).

При возрастании концентрации донора энергии (например, нафталина) до больших значений наблюдается падение интенсивности флуоресценции акцептора энергий (антрацена), присутствующего в значительно меньшей концентрации. Однако это уменьшение интенсивности свечения акцептора достигает постоянного значения, явно превышающего ожидаемое из соотношения оптических плотностей донора и акцептора. Отсюда делается вывод о наличии переноса энергии при столкновениях возбуждённых молекул донора

с молекулами акцептора. В отличие от других, для системы нафталин\* + терфенил возрастание концентрации нафталина приводит к полному исчезновению люминесценции терфенила (при возбуждении  $\lambda 313 \text{ м}\mu$ ). Это явление не вызывается специфическим тушением свечения терфенила нафталином, как показывает опыт при возбуждении светом с  $\lambda 334 \text{ м}\mu$ , не поглощаемым нафталином. Из сравнения длинноволновых границ спектра поглощения авторы приходят к выводу, что для эффективного переноса энергии электронный уровень акцептора не должен лежать слишком близко к уровню донора и что имеет место довольно четкий порог для уровня акцептора, выше которого вероятность переноса падает до нуля. Отсюда делается заключение о том, что энергия передается только с самого низкого электронно-синглетного уровня донора (нафталина), а не со всех высоких уровней, как допускает Биркс в своей гипотезе (см. выше). Далее, ввиду малого значения дипольного момента для длинноволнового электронного перехода в доноре-нафталине, авторы полагают, что перенос энергии не имеет индуктивного характера, а связан со сближением взаимодействующих молекул до соприкосновения.

Своим качественным подходом опыты Фарста и Каллмана невыгодно отличаются от тщательных спектрофотометрических исследований Боуэна с соавторами, о которых речь была выше. Их выводы по этой причине нельзя считать решающими.

##### 5. ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Двухкомпонентные системы ароматических углеводородов типа, промежуточного между твердым раствором в кристалле и совместным молекулярным раствором в жидком нейтральном растворителе, были исследованы в серии работ Рейда с соавторами<sup>32, 33, 34</sup>. Ими были осуществлены условия, при которых в растворе одного компонента, например антрацена, взвешивался в виде суспензии второй компонент, например нафтацен, и система доводилась до низкой температуры ( $-180^\circ \text{C}$ ). В такой гетерогенной или коллоидной системе в резком отличии от условия молекулярного растворения обоих компонентов наблюдаются своеобразные спектральные эффекты, интерпретируемые авторами как перенос энергии возбуждения от растворенных молекул микрокристаллам суспензии. На рис. 8 под буквой (d) изображен спектр испускания одной лишь суспензии нафтацена в ЭПА\*) при  $-180^\circ \text{C}$ ; под (e) — эффект резкого усиления свечения суспензии нафтацена с изменением его спектра в результате введения антрацена в раствор в концентрации, обеспечивающей его растворимость в молекулярном виде. Штриховая

\*) Общепринятое сокращение для обозначения растворителя, состоящего из эфира + изопентан + этанол в пропорции 5:5:2, обладающего хорошей растворяющей способностью по отношению к органическим соединениям различных классов и замерзающего в виде стекловидного тела.

кривая даёт появившийся спектр испускания добавленного антрацена; пунктирная кривая воспроизводит вид спектра суспензии нафтацена при увеличении концентрации антрацена в 3 раза. Нижняя картина (f) соответствует той же системе (e) при 20° С. Обращает на себя внимание, что в последнем случае спектр нафтацена практически тождественен спектру его молекулярного раствора (см. (c)), т. е.,

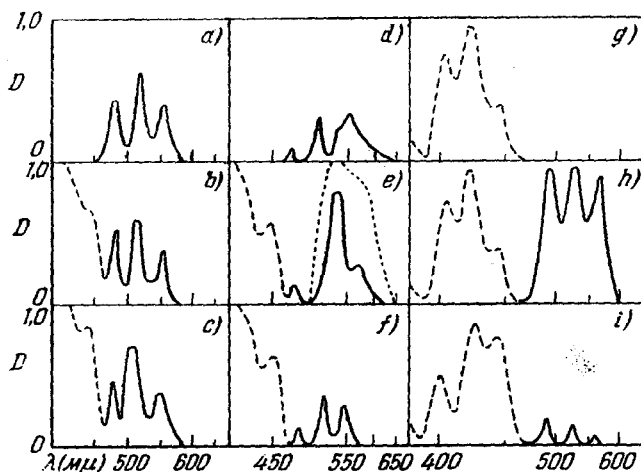


Рис. 8. Спектры флуоресценции системы антрацен—нафтацен. Излучение антрацена обозначено штриховой кривой; сплошной и точечными кривыми обозначены спектры нафтацена.

Первый столбец — нафтацен в растворе: а) — один нафтацен; б) — та же, что в а) концентрация нафтацена с добавленным антраценом в растворе при —180° С; в) — то же, что б) при 20° С.

Второй столбец — нафтацен в суспензии: д) — один нафтацен при —180° С; е) — нафтацен в той же концентрации, как в д) с добавлением антрацена в растворе при —180° С; точечная кривая — влияние трёхкратного увеличения концентрации антрацена; ф) — то же, что е) при 20° С.

Третий столбец — антрацен в суспензии: г) — один антрацен при —180° С; h) — та же концентрация антрацена, как в г) с нафтаценом в растворе при —180° С, отношение концентраций нафтацена и антрацена 1:10%; и) — то же, что h) при 20° С. В качестве растворителя во всех случаях использовалась ЭПА.

очевидно, суспензия нафтацена образуется только при глубоком охлаждении. Весьма интересно, что спектр поглощения такой коллоидной двухкомпонентной системы резко отличается от суммы спектров разделённых компонент в тех же условиях (рис. 9). Появляется новая интенсивная полоса у 403 мμ, которую можно было бы по внешнему виду приписать сильно смещённому (на ~40 мμ) первому максимуму поглощения растворённых молекул антрацена в результате их адсорбции и взаимодействия с микрокристаллами нафтацена. Однако такому значительному сдвигу спектра противоречит оцениваемая авторами ничтожная величина



энергии адсорбции на микрокристаллах порядка  $0,3 \text{ ккал/моль}$ . Во всех случаях для возбуждения применялась, повидимому, главным образом, группа линий  $365 \text{ м}\mu$  ртутной лампы, затрагивавшая оба компонента. Появление новой значительной полосы поглощения в спектральной области возбуждающего света, по нашему мнению, исчерпывающе объясняет эффект резкого усиления испускания нафтацена. Уменьшение коротковолнового максимума у  $520 \text{ м}\mu$  спектра люминесценции взвеси нафтацена

(рис. 8) по сравнению с его раствором естественно приписать наложению интенсивного длинноволнового максимума спектра поглощения взвеси (рис. 9). Описанные выше характерные и большие изменения и спектра поглощения антрацена и спектра микрокристаллов нафтацена, а также других аналогичных углеводородных систем авторы приписывают адсорбции растворённых молекул одного из компонентов на поверхности микрокристаллов другого. По их мнению, только в условиях образования молекулярных бинарных комплексов участников на поверхности микрокристаллов возможен эффективный межмолекулярный перенос энергии возбуждения. Наблюдаемое уменьшение эффектов при добавлении или полном переходе на полярный растворитель (спирт) авторы объясняют уменьшением концентрации адсорбированных молекул углеводорода, удаляемых этим растворителем.

Значительные изменения спектров трудно объяснить, если предполагать, как это делают авторы, что имеет место лишь адсорбция поглощающих свет молекул антрацена на суспензии нафтацена. Мы имеем, повидимому, здесь дело с поверхностным слоем на микрокристалле, содержащем молекулы нафтацена, диспергированные в слое антрацена, осадившегося на частицы суспензии. Действительно, избирательно усиливавшийся максимум суспензии нафтацена у  $530 \text{ м}\mu$  (рис. 8, *е*) весьма близок к среднему максимуму в спектре свечения, когда в растворе нафтацена присутствует суспензия антрацена (рис. 8, *h*). Есть все основания предполагать, что при образовании суспензии нафтацена ею были захвачены на поверхности частиц также

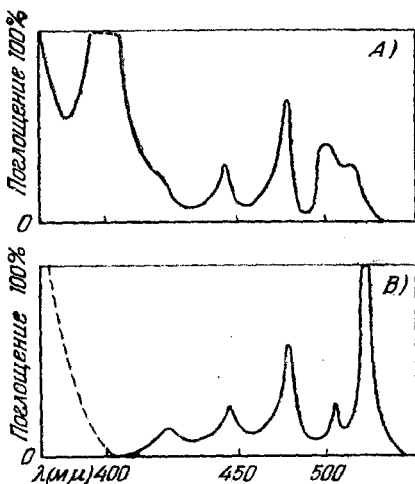


Рис. 9. Поглощение системы антрацен в растворе нафтацен в суспензии при  $-180^\circ \text{C}$ : А) — комбинация антрацен в растворе и нафтацен в суспензии в ЭПА, обнаруживающая новую полосу поглощения у  $403 \text{ м}\mu$ ; В) — поглощение отдельных компонентов в той же концентрации, как в А).

и молекулы антрацена, разъединившие молекулы нафтацена. В результате повышался выход флуоресценции по сравнению с кристаллическим нафтаценом, который имеет малый выход.

Таким образом, с нашей точки зрения, наблюдаемые Рейдом эффекты принадлежат к разряду явлений переноса энергии, наблюдаемых в кристаллических средах. Отличия в спектральных картинах могут быть объяснены незавершённостью объёмной решётки и состоянием натяжения в поверхностном слое микрокристаллов. Подтверждение такой точки зрения можно усмотреть в установленном Шмилленом и Роде<sup>23</sup> факте изменения спектра флуоресценции, а также времени затухания для антрацена в зависимости только от его состояния диспергирования. Авторы приходят к выводу, что на поверхности микрокристаллов молекулы находятся в ином состоянии чем внутри микрокристалла.

Более разительным и необъяснимым является сильное ослабление интенсивного длинноволнового максимума поглощения суспензии нафтацена и перераспределение интенсивности, имеющее здесь место при добавлении в раствор антрацена (рис. 9)\*. Возможны также чисто оптические эффекты, хорошо известные при наличии мутных сред, избирательно поглощающих свет в определённом максимуме.

В гетерогенной обратной системе — антрацен в суспензии, нафтацен в растворе — наблюдается также значительное возрастание испускания нафтацена, спектр которого (рис. 8, *h*) отличен от рас-

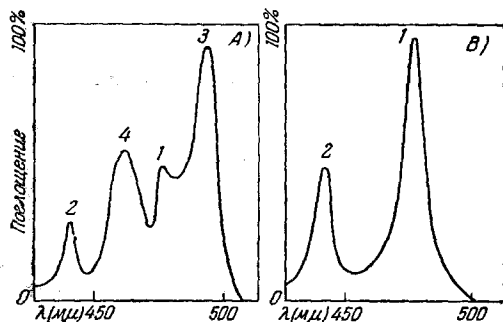


Рис. 10. Новые полосы поглощения системы антрацен во взвеси и нафтацен в растворе: А) — антрацен во взвеси и нафтацен в растворе в ЭПА при  $-180^{\circ}\text{C}$ ; В) — нафтацен в растворе при  $-180^{\circ}\text{C}$ . Новые полосы обозначены 3 и 4, в то время как 1 и 2 — обычные полосы поглощения раствора нафтацена.

твора одного нафтацена, но, по признанию авторов, совпадает со спектром кристаллического антрацена, загрязнённого нафтаценом. В спектре поглощения также появляются новые интенсивные полосы

\*) Два максимума поглощения, наблюдаемые в суспензии нафтацена 475 и 446 мμ (рис. 9), принадлежат на самом деле его растворённым молекулам, как легко видеть, если сравнить фиг. 2 и 3 оригинала<sup>33</sup>.

(рис. 10), сдвинутые в длинноволновую сторону по отношению к спектру растворённых молекул. Все эти факты укладываются в представлении об образовании поверхностных включений нафтацена в микрокристаллах антраценовой взвеси.

Расплывчатый вид спектра свечения суспензии антрацена по сравнению с дискретным спектром сухого кристалла и дискретным спектром раствора антрацена в полярном растворителе (спирте), обязанный, повидимому, чисто оптическому эффекту многократного рассеяния испускаемого света в суспензии, авторы считают проявлением статистического распределения молекулярных поверхностных комплексов антрацена. При этом они произвольно предполагают, что имеет место миграция энергии между растворёнными молекулами вплоть до момента излучения на поверхности микрокристалла. Это толкование служит им основанием для следующих утверждений: 1) возможна миграция энергии между тождественными молекулами в растворе и 2) поскольку для молекул антрацена спектры поглощения и испускания слабо перекрываются, то имеет место передача энергии с возбуждённых (актом поглощения света) высоких колебательных уровней донора ещё до наступления процесса колебательной дезактивации на нулевой колебательный уровень.

Никаких намёков на существование переноса энергии возбуждения гомогенных растворов обеих компонентов в подобных условиях опыта авторы не обнаружили для 50 углеводородов в различных сочетаниях в разнообразных растворителях при  $+20^\circ$  и  $-180^\circ$  С. Этот отрицательный результат противоречит описанным выше работам Боуэна с Брокхарстом<sup>19</sup> и Боуэна с Ливингстоном<sup>20</sup>, в которых для молекул ароматических углеводородов в жидком бензоле было установлено наличие сенсibilизованной флуоресценции. Рейд<sup>33</sup> приписывает свой отрицательный результат малой растворимости углеводородов в его условиях, не обеспечивающей достаточную концентрацию молекул, необходимую для переноса энергии по индуктивному механизму. Так, максимальные концентрации, достижимые в ЭПА при  $-180^\circ$  С, составляют для антрацена  $3,56 \cdot 10^{-4}$  моль/литр, для нафтацена же  $1,54 \cdot 10^{-5}$  моль/литр. Автором применялись и другие растворители сходного состава. По его данным среднее расстояние между растворёнными молекулами составляло около 200 Å, что заведомо превышало расстояние индуктивного переноса (приблизительно 60 Å).

Рейд<sup>34</sup> не обнаружил также сенсibilизованной флуоресценции в системе терфенил + дифенилгексатриен в жидком ксилоле при облучении линиями 253,7 и 313 мμ, в отличие от результата Каллманна и Фарста<sup>26</sup>, установивших в этой системе под действием рентгеновых лучей усиление свечения второго компонента при добавлении первого, утрачивающего при этом свою люминесценцию. Следует указать на упущение авторов, которые стремились брать высокую концентрацию донора энергии (терфенила) и низкую кон-

центрацию акцептора, тогда как для оптимальных условий наблюдения переноса требовалось наличие высокой концентрации акцептора.

Отсутствие количественных спектрофотометрических измерений делает далеко идущие выводы авторов во многих случаях весьма натянутыми. Хотя авторы приводят ряд аргументов против объяснения наблюдаемых явлений простой реабсорбцией света, излучённого одним из компонент, тем не менее эта возможность также не исключается в их опытах.

Изучению миграции энергии в замороженных спиртовых и глицериновых растворах смеси антрацена и нафтацена посвящены также работы Файдыша с сотрудниками<sup>35, 36</sup>. Они ещё до появления работ Рейда установили зависимость явления от быстроты замораживания раствора, причём спектр медленно охлаждённого раствора оказался не зависящим от растворителя и аналогичным спектру твёрдого раствора нафтацена в антрацене. Авторы считают, что микрокристаллы образуют только антрацен, а нафтацен в них растворяется, приводя к известной сенсibilизованной флуоресценции в кристаллической фазе.

## 6. ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСАХ

Значительный интерес представляют обнаруженные Рейдом с соавтором<sup>37, 38</sup> спектры люминесценции молекулярных комплексов тринитробензола с ароматическими углеводородами. Образование и стабильность таких хорошо известных межмолекулярных соединений приписывали ранее поляризации электронной оболочки углеводорода дипольными моментами нитрогрупп. В последнее время стала преобладать точка зрения на причину ассоциации, а также происхождение нового длинноволнового максимума при образовании комплекса, как вызванные электронным донорно-акцепторным взаимодействием<sup>39</sup>.

Спектр люминесценции (при возбуждении длинами волн  $\lambda$  366 м $\mu$ ) растворов кристаллизующихся соединений тринитробензола с рядом ароматических углеводородов (хризен, пирен, фенантрен, бензантрацен, флуорен, аценафтен и др.), а также акридином появляется при замораживании раствора до  $-180^\circ\text{C}$  (\*). Он состоит из последовательности размытых максимумов, лежащих в области 500—700 м $\mu$ , близких по своему расположению к известным дискретным максимумам триплетно-синглетного спектра люминесценции замороженного раствора тех же углеводородов, наблюдаемого в отсутствии тринитробензола (рис. 11)\*\*). В отличие от известной большой длитель-

\*) Комплексы тех же углеводородов с пикриновой и стифниновой кислотами оказались не флуоресцирующими.

\*\*) Несовпадение в случае антрацена авторы относят за счёт ошибочности предшествовавшего трактовке спектра фосфоресценции антрацена Льюисом и Каша<sup>40</sup> и приписывают триплетному уровню антрацена значение  $19\,000\text{ см}^{-1}$  вместо  $14\,700\text{ см}^{-1}$ <sup>37</sup>.

ности затухания триплетно-синглетного спектра время затухания люминесценции комплексов составляет, по качественной оценке авторов, величину меньше  $10^{-4}$  сек. Следовательно, если свечение приписывать триплетному уровню, то в комплексе имеет место существенное ослабление запрета перехода, связанного с обращением электронного спина.

Далее авторы полагают, что спектр люминесценции комплекса занимает также спектральный участок, на котором можно было бы ожидать появления люминесценции самой молекулы тринитробензола, если бы она обладала способностью излучать. Отсюда они делают вывод, что имеет место межмолекулярный перенос энергии внутри комплекса с возбуждением триплетного уровня углеводородного компонента. Подтверждение своей точки зрения они видят в том, что комплекс карбазола с тринитробензолом не флуоресцирует в тех же условиях, а выход люминесценции комплекса с фенантреном очень низок. Действительно, триплетный уровень карбазола ( $24\,480\text{ см}^{-1}$  у  $450\text{ м}\mu$ ) и фенантрена ( $21\,740\text{ см}^{-1}$  у  $460\text{ м}\mu$ ) лежат выше, чем у остальных углеводородов и, возможно, превышают предполагаемый уровень возбуждения комплекса.

Механизм возбуждения свечения комплекса получил в двух статьях авторов разноречивые трактовки. Основываясь на сплошном виде длинноволнового края спектра поглощения комплекса, они пришли к выводу<sup>37</sup>, что происходит фотодиссоциация комплекса на составляющие молекулы, причём углеводородная молекула оказывается на триплетном уровне. Убедившись, что комплексы сохраняют флуоресценцию и в виде кристаллов, авторы вскоре отмечают это объяснение. Во второй статье<sup>38</sup> они присоединяются к трактовке длинноволнового максимума поглощения комплекса, как спектра межмолекулярного переноса электрона от углеводорода

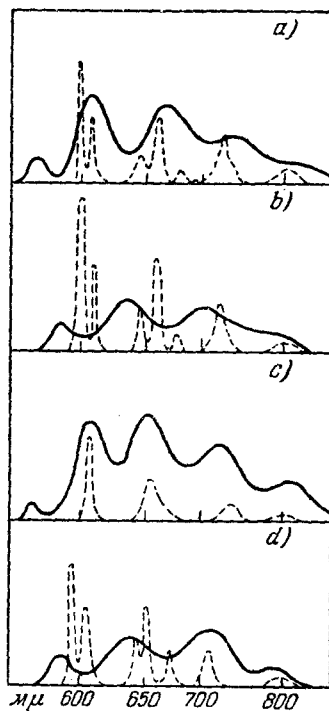


Рис. 11. Спектры излучения углеводородов и их комплексов с тринитробензолом. Штриховая линия: длинноволновое триплетное излучение углеводородов; сплошная линия: спектры излучения комплексов углеводородов с тринитробензолом. а) 2-метил 1,2-бензантрацен, б) 3-метил 1,2-бензантрацен, в) 6-метил 1,2-бензантрацен, д) 8-метил 1,2-бензантрацен.

к тринитробензолу. Очевидно, при обратном переходе электрон оказывается на триплетном уровне. Сокращение времени пребывания на последнем авторы пытаются приписать искажению системы  $\pi$ -электронов ароматического полицикла нитрогруппами \*).

Дальнейшую неясность в вопрос внесло тщательное спектрофотометрическое измерение Биром и Кетелааром<sup>41</sup> длинноволнового максимума спектра поглощения тех же комплексов. Они показали, что этот максимум для комплексов тринитробензола с антраценом и фенантреном представляет собой зеркальное изображение кривой,

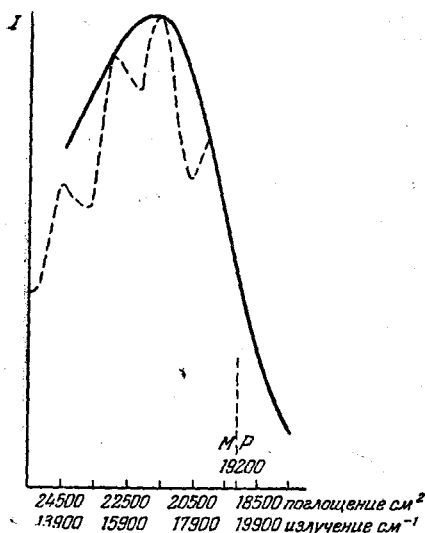


Рис. 12. Комплекс сим-тринитробензол — антрацен. — спектр поглощения в хлороформе при 25° С (верхняя шкала волновых чисел); --- спектр излучения по Рейду при —180° С в органическом стекле (нижняя шкала волновых чисел); МР — точка отражения; I — интенсивность в произвольных единицах.

максимумов поглощения, наблюдаемых в случае тринитробензола. Повидимому, зеркальная симметрия спектра поглощения комплекса с его спектром люминесценции имеет случайное происхождение и длинноволновой максимум поглощения всё же принадлежит спектру переноса электрона, а не синглет-триплетному поглощению \*\*).

огibaющей спектр люминесценции комплекса, полученный Рейдом (рис. 12). Положение центра зеркальной симметрии картины хорошо совпадает с величиной энергии нулевого перехода на триплетный уровень соответствующего углеводорода, включая нафталин. Отсюда следует вывод, что наблюдаемые спектры, как испускания, так и поглощения, принадлежат синглет-триплетным переходам углеводорода. Тогда возникает недолуменный вопрос о способности тринитробензола снимать запрет синглет-триплетного перехода и даже стимулировать этот переход. С другой стороны, известно, что тринитробензол даёт сходные по спектру интенсивно окрашенные комплексы с ионами  $\text{OH}^-$  или  $\text{OCH}_3^-$ , не имеющими триплетных уровней, подобных углеводородным. Наконец, комплексы тех же углеводородов с молекулами иода или двуокиси серы не обнаруживают

\*) Авторы делают также попытку связать высоту триплетного уровня с канцерогенностью углеводорода, но безуспешно.

\*\*) См. также 39.

7. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ  
С ВОЗБУЖДЕНИЕМ ТРИПЛЕТНОГО УРОВНЯ

Вопрос о возможности переноса энергии от молекулы, находящейся в метастабильном триплетном состоянии, к тождественной молекуле, в основном состоянии был предметом дискуссии. Вавилов и Шишловский<sup>42</sup>, а также Лёвшин и Винокуров<sup>43</sup> показали, что при увеличении концентрации красителя (родулин оранжевый, флуоресцеин-Na) в сахарных или борных фосфорах происходит сокращение времени затухания. Напротив, Луис, Липкин и Мэджел<sup>44</sup> обнаружили лишь ничтожное сокращение  $\tau$  для нейтральной формы флуоресцеина в смешанном растворителе глицерин + фосфорная кислота при  $-100^\circ\text{C}$  при изменении концентрации флуоресцеина от  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/литр. Отсюда последние авторы сделали вывод о невозможности обмена энергией между метастабильной и нормальной молекулами. Ту же точку зрения защищает Феофилов<sup>45</sup>, не обнаруживший деполяризации фосфоресценции в ходе затухания.

Однако Свешников<sup>46</sup> подтвердил наличие сокращения фосфоресценции флуоресцеина-Na в борной кислоте с увеличением концентрации красителя при  $-100^\circ$  и  $+18^\circ\text{C}$ . Наблюдённое им же сокращение  $\tau$  фосфоресценции бензола и его производных с увеличением их концентрации в спиртовом растворе при  $-180^\circ$ <sup>47</sup> также убедительно говорит за наличие безизлучательного отвода энергии от триплетного уровня соседними молекулами, находящимися на синглетном основном уровне. Вопрос о возможности перевода их при этом на триплетный уровень оставался открытым.

Однозначно этот вопрос был решён Терениным и Ермолаевым<sup>48, 49</sup>, обнаружившими новое явление сенсibilизованной фосфоресценции в замороженных (при  $-180^\circ\text{C}$ ) растворах, содержащих определённые пары ароматических соединений. В качестве доноров энергии использовались карбонильные производные бензола (бензальдегид, бензофенон, ацетофенон, этилфенилкетон, о-оксибензальдегид, бензоин), а также карбазол и дифениламин, в качестве акцепторов — нафталин, дифенил,  $\alpha$ -метилнафталин,  $\alpha$ -хлорнафталин. Расположение синглетных и триплетных уровней партнёров было таковым, что позволяло избирательно возбуждать светом донор энергии, не затрагивая акцептор (рис. 13). Из факта заметной длительности послесвечения спектра люминесценции донора можно заключить, что большая часть его молекул после первичного возбуждения светом оказывается на триплетном уровне  $T_D$ , весьма близко расположенном к синглетному уровню  $S_D^*$ .

Все комбинации доноров с акцепторами, для которых  $T_D > T_A$ , приводили к появлению сенсibilизованной фосфоресценции при возбуждении  $h\nu = S_D^* < S_A^*$ . Другими словами, возбуждающая длина волны всегда находилась вне длинноволновой границы поглощения акцептора и прямое возбуждение последнего исключалось. Перенос

энергии обнаруживается также по сокращению  $\tau$  испускания и уменьшению выхода донора<sup>50</sup>.

Явление не воспроизводится, если триплетный уровень  $T_A$  акцептора лежит выше уровня  $T_D$  (или  $S_D^*$ ) донора. В явлении сенсibilизированной фосфоресценции возможна симуляция переноса энергии тривиальной реабсорбцией акцептором света люминесценции донора полностью исключена. Установленная экспериментально<sup>48</sup> тождественность триплетного спектра испускания акцептора с его обычным спектром фосфоресценции в отсутствие донора показывает отсутствие какой-либо ассоциации участников. В работах Ермолаева<sup>50</sup> явление было подвергнуто количественному изучению и установлено, в частности, для некоторых систем сокращение времени затухания донора с повышением концентрации акцептора даже в тех случаях, когда не удалось обнаружить спектра сенсibilизированной фосфоресценции (например, в системах карбазол\*+нафталин, дифениламин\*+нафталин). Перенос энергии возбуждения имеет, таким образом, характер «дальнодействия», хотя

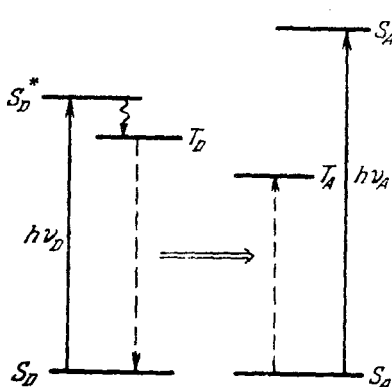


Рис. 13. Схема электронных уровней молекул, участвующих в безизлучательном переносе энергии при сенсibilизированной фосфоресценции. Слева невозбужденный ( $S_D$ ), флуоресцентный ( $S_D^*$ ) и фосфоресцентный (триплетный  $T_D$ ) уровни донора энергии, справа то же для акцептора.

отсутствует требуемое для индуктивного взаимодействия перекрытие спектральных областей испускания донора и поглощения акцептора.

Большая эффективность переноса с возбуждением оптически запрещенного перехода в акцепторной молекуле должна быть, очевидно, сопоставлена с известным правилом Вигнера<sup>52</sup> о сохранении суммарного спина системы при эффективных процессах дезактивации триплетных состояний атомов при столкновениях в газе. В данном случае изменение спина в результате триплет-синглетного перехода в доноре компенсируется обратным изменением спина в акцепторе.

Аналогичных опытов до сих пор не было опубликовано другими исследователями. Действительно, эффекты, наблюдаемые Рейдом<sup>37, 38</sup>, имеют, как мы видели, другое происхождение и вызваны заведомо близким взаимодействием, приводящим к искажению спектров. Имеется лишь одно наблюдение Фергусона и Тинсона<sup>51</sup> изменения спектра замороженного раствора бензофенона в петролейном эфире, которое авторы ошибочно трактуют как перенос энергии возбуждения другой молекуле бензофенона с переводом её на триплетный уровень.



При увеличении концентрации бензофенона с  $10^{-4}$  до  $10^{-2}$  моль/литр нормальный его низкотемпературный спектр люминесценции в растворе заменяется другим, смещённым в длинноволновую сторону. Авторы полагают, что последний принадлежит триплетному уровню соединения. Между тем они не учитывают возможности выделения бензофенона при замораживании его концентрированного раствора в виде микрокристалликов. Ермолаев показал, что изменённый спектр люминесценции бензофенона близок к спектру его кристаллов при низкой температуре.

#### 8. МИГРАЦИЯ ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ И СЕНСИБИЛИЗОВАННАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ

В предыдущем обзоре были описаны попытки обнаружить перенос энергии возбуждения от сопутствующих пигментов хлорофиллу в морских водорослях<sup>1</sup> путём наблюдения сенсibilизованной флуоресценции, которые не дали, однако, достаточно убедительных результатов. За последние годы появились тщательно выполненные исследования, в которых это явление было воспроизведено более отчётливо. Френч и Юнг<sup>53</sup> провели количественное исследование спектра флуоресценции красной водоросли *Porphyridium*, применяя светосильные монохроматоры с дифракционными решётками для выделения линий возбуждающего света ртутной лампы и фотоэлектрическую запись спектра флуоресценции. Установка градуировалась на энергетические значения интенсивности и число квантов излучения.

На рис. 14 изображена суммарная кривая спектра флуоресценции водоросли и её разложение на составляющие максимумы, принадлежащие хлорофиллу, фикоцианину и фикоэритрину. При возбуждении в области 405—450 м $\mu$  флуоресцирует только хлорофилл, при возбуждении в области 450—550 м $\mu$  спектра появляются наряду с интенсивной флуоресценцией хлорофилла также максимумы флуоресценции пигментов — фикоцианина и фикоэритрина.

Авторами измерена для одиннадцати длин волн эффективность возбуждения свечения всех трёх пигментов. На рис. 15 приведено

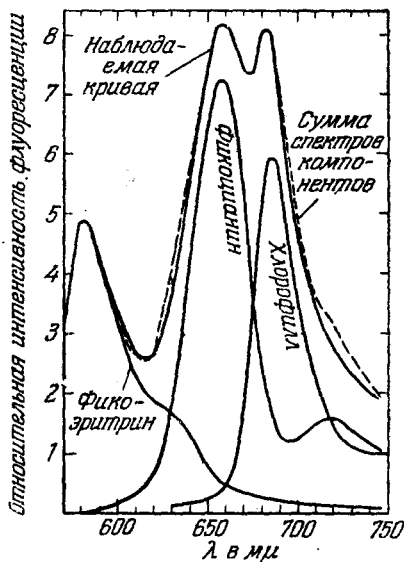


Рис. 14. Спектр флуоресценции водоросли *Porphyridium* и разложение его на спектры пигментов фикоэритрина, фикоцианина и хлорофилла, присутствующих в ней.

сравнение спектрального распределения возбуждения флуоресценции хлорофилла (кружки) со спектрами поглощения фикозерина в водоросли, а хлорофилла и фикоцианина — в растворах. Из него следует, что флуоресценция хлорофилла возбуждается в собственном

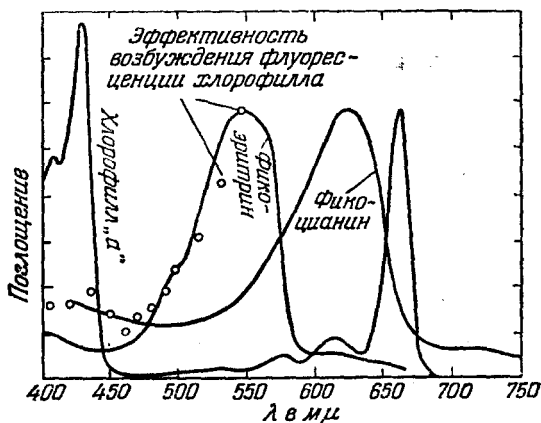


Рис. 15. Спектры поглощения пигментов фикозерина, фикоцианина и хлорофилла (кривые) и спектр возбуждения флуоресценции хлорофилла (кружки) в *Phorphyridium*.

коротковолновом максимуме поглощения у 436 мμ с малым выходом и с большим выходом в пределах максимума поглощения фикозерина, расположенного у 550 мμ.

Из спектрального распределения возбуждения флуоресценции фикоцианина также следует, что этот пигмент получает энергию возбуждения от фикозерина. Авторы предполагают, что фикоцианин служит промежуточным звеном, обеспечивающим лучшее резонансное соответствие передаваемых энергий по индуктивному механизму от фикозерина. Согласно подсчетам концентрация пигментов в водорослях достаточна для обеспечения необходимых межмолекулярных расстояний (около 100 Å).

Аналогичные результаты получил с менее совершенной спектральной методикой Дюйзенс<sup>54</sup> с красными водорослями *Porphyra* и *Phorphyridium*. Он также подтвердил перенос энергии от фикозерина к фикоцианину, а затем хлорофиллу «а» с выходом, превышающим 80%, возбуждая по отдельности оба пигмента монохроматическим светом 546 и 600 мμ. Для других красных и синих водорослей также поразителен факт малого выхода флуоресценции хлорофилла «а» при его возбуждении в собственной полосе поглощения у 420 мμ и большого выхода при возбуждении в области поглощения фикозерина. Автор приходит к выводу о существова-

нии хлорофилла в двух формах — хорошо и плохо флуоресцирующих. Для *Porphyra* обнаруживается у 725 м $\mu$  очень яркий максимум флуоресценции неизвестного происхождения, доминирующий в этой области над люминесцентным максимумом хлорофилла и возбуждаемый, совместно с ним, длиной волны около 420 м $\mu$ . Автор предполагает, что имеет место перенос энергии от хлорофилла к этому неизвестному флуоресцирующему пигменту, чем объясняется, по его мнению, слабый выход флуоресценции хлорофилла. Между тем аналогичный плохой выход имеет место для *Porphyridium*, где флуоресценции такого неизвестного пигмента нет.

Дьюизенс распространил аналогичные опыты также на фотосинтезирующие пурпурные бактерии, содержащие вместо хлорофилла красный пигмент — бактериохлорофилл. Спектр поглощения бактериохлорофилла в живых бактериях состоит из трёх максимумов, расположенных в инфракрасной области 800, 850 и 890 м $\mu$ , которые, как показал Красновский<sup>55</sup>, принадлежат, повидимому, трём различным состояниям бактериохлорофилла. Инфракрасная флуоресценция бактериохлорофилла наблюдается при возбуждении в максимуме поглощения 890 м $\mu$ , а не в двух других, а также более коротковолновом максимуме 590 м $\mu$ , соответствующем максимуму хлорофилла у 420 м $\mu$ . Кроме того, в спектре поглощения бактерий присутствует в области 550—450 м $\mu$  ряд интенсивных максимумов

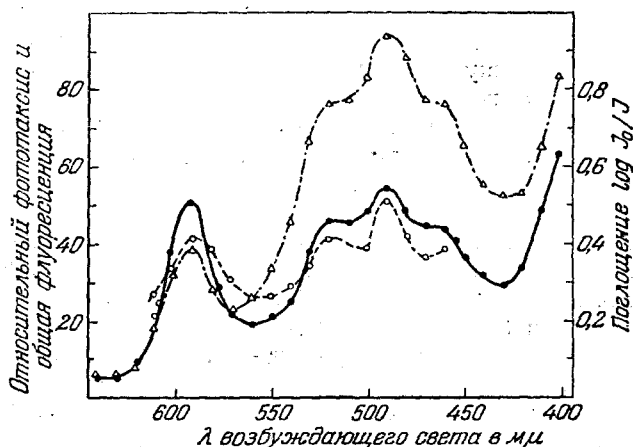


Рис. 16. Спектры поглощения ( $\Delta$ — $\Delta$ ), действия фототаксис ( $O$ — $O$ ) и возбуждения флуоресценции бактериохлорофилла — полоса у 890 м $\mu$  ( $\bullet$ — $\bullet$ ) для пурпурных бактерий *Chromatium*.

поглощения, принадлежащих каротиноидам. Оказалось, что спектральное распределение возбуждения инфракрасной флуоресценции бактериохлорофилла в точности воспроизводит спектр поглощения каротиноидов (рис. 16). Таким образом, обнаруживается и в этом случае

перенос энергии фотосинтезирующему пигменту от сопутствующих пигментов другой природы, поглощающих более короткие длины волн. Автор произвёл также опыты по переносу энергии от хлорофилла «b» к хлорофиллу «a» как в ацетоновом растворе, так и в живых культурах *Chlorella*.

При всей убедительности описанных здесь результатов некоторое сомнение всё же вызывает отсутствие учёта влияния реабсорбции света флуоресценции, в особенности в опытах Дюйзенса, который эту поправку вообще, повидимому, не принимает во внимание. Известно, что флуоресценция фикоэритрина чрезвычайно интенсивна даже в обычном водном растворе.

В обеих статьях проводится взгляд, что из всех перечисленных пигментов только хлорофилл связан с химизмом реакции фотосинтеза. Необходимо попутно заметить, что флуоресценция хлорофилла изменяется антибатно с реакцией фотосинтеза.

В связи с вопросом о переносе энергии возбуждения между пигментами по индуктивному механизму стоит вопрос о возможности миграции энергии возбуждения в белке, являющемся той средой, в которой или на поверхности которой разыгрываются в основном все биохимические процессы.

В предыдущем обзоре<sup>1</sup> были критически рассмотрены результаты работ Бюхера и Касперса, интерпретируемые как миграция энергии возбуждения поглощённой тирозином и триптофаном белка миоглобина к железосодержащему пигменту-гему, локализованному на поверхности белковой молекулы. В итоге происходит отщепление от гема слабо связанной с ним молекулы СО, с такой же эффективностью, как при непосредственном действии света на гем. Мы указывали, что прямым доказательством возможности миграции экситона в белке, постулируемой рядом исследователей (см. обзор<sup>1</sup>), было бы обнаружение сенсibilизованной флуоресценции хромофора, фиксированного на поверхности белковой молекулы под действием света, поглощаемого ароматическими аминокислотами—триптофаном и тирозином, находящимися в объёме белка с малой концентрацией.

Такой опыт и был выполнен Баннистером<sup>56</sup>, который использовал естественный пигмент, хромопротеид — фикоцианин, включающий в себя 8—16 молекул флуоресцирующего хромофора-мезобиливиолина, крепко связанных с белковой молекулой типа глобулина, имеющей молекулярный вес 280 000. Спектр поглощения и флуоресценции водного раствора фикоцианина, экстрагированного из водоросли и тщательно очищенного, приведён на рис. 17. Максимумы 615 и 400—350 м $\mu$  принадлежат хромофору, а максимум 275 м $\mu$  приписывают бензольному кольцу групп триптофана и тирозина белка. Пунктиром изображён максимум спектра флуоресценции фикоэритрина по Дюйзенсу. На рис. 18 приведены измеренные Баннистером значения относительного квантового выхода флуоресценции для четырёх препаратов различной чистоты для ряда возбуждающих длин

волн. Для наиболее чистого препарата (4,7), несмотря на большой разброс точек, можно заключить о практически постоянном выходе флуоресценции независимо от спектральной области возбуждения. Другими словами, как на участке 310—400 м $\mu$ , где поглощает

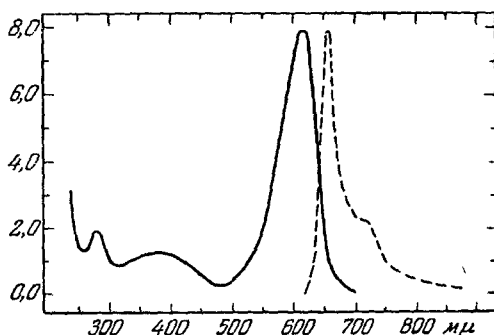


Рис. 17. Сплошная линия — коэффициент поглощения фикоцианина, экстрагированного из водоросли, штриховая линия — спектр флуоресценции фикоцианина.

только хромофор, так и на участке 260—310 м $\mu$ , где по определениям автора около 50% поглощения света обусловлено белком, выход-практически одинаковый. Отсюда автор делает вывод о весьма

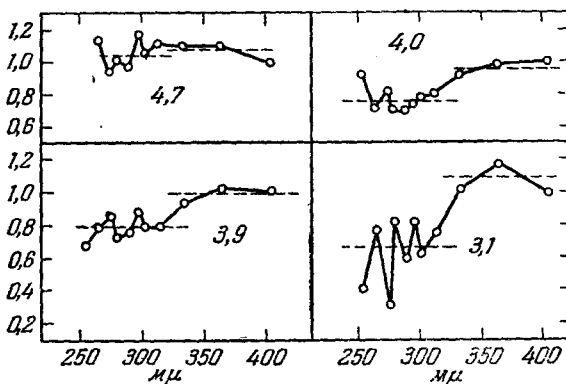


Рис. 18. Значение относительного квантового выхода флуоресценции фикоцианина как функция длины волны возбуждающего света для препаратов различной степени очистки.

эффективном переносе энергии возбуждения от входящих в состав белка аминокислот к хромофору. Предполагается, что механизм переноса имеет индуктивное происхождение, т. е. что должна существовать флуоресценция у названных ароматических аминокислот,

которая по спектральному своему положению должна совпадать с полосой поглощения 350—400 м $\mu$  хромофора и производить этим путём возбуждение его флуоресценции. Постулируемое автором ультрафиолетовое испускание у белка вообще и у названных ароматических аминокислот не наблюдалось. Необходимая для индуктивного переноса достаточно высокая концентрация акцептора энергии здесь явно не имеет места. Иные способы миграции энергии возбуждения в белке исключаются из-за отсутствия соответствующих низких электронных уровней (см. обзор<sup>1</sup>).

Нам представляется, что трактовка результатов, полученных Баннистером, не убедительна. Определение поглощения белком в максимуме 275 м $\mu$  было основано им на измерении спектра поглощения гидролизованного, т. е. денатурированного, белка, который заведомо не может воспроизвести поглощение исходного ненарушенного нативного белка в фикоцианине. Кроме того, удаление остатков структуры хромофора контролировалось им недостаточно тщательно. Автор не приводит спектра раствора самого выделенного хромофора — мезобиливиолина, который, возможно, имеет также максимум поглощения в области 275 м $\mu$ \*). Повидимому, здесь имеет место непосредственное возбуждение хромофора в его собственном спектре поглощения.

\* \* \*

Настоящий обзор многочисленных работ, посвящённых безизлучательному переносу энергии возбуждения между молекулами, свидетельствует о большом интересе исследователей к данному вопросу как в Советском Союзе, так и за рубежом. Большое влияние на развитие этой области науки в нашей стране оказали работы С. И. Вавилова, посвящённые теории миграции энергии в концентрированных растворах красителей.

Новым в исследованиях последних лет является распространение изучения процессов переноса энергии на растворы более простых органических молекул. Так, наряду с кристаллами полициклических ароматических соединений были подробно исследованы их смешанные растворы. Эти соединения представляют то преимущество по сравнению с растворами красителей, что в них эффекты миграции энергии не осложняются побочными явлениями (ассоциацией, влиянием pH, полимеризацией и др.). В этих работах перенос энергии между молекулами показан достаточно убедительно опытами по сенсibilизованной флуоресценции. В новом явлении сенсibilизованной фосфоресценции установлено также наличие переноса энергии между три-

\*) Хавеман<sup>57</sup>, проводя тщательные измерения спектра другого хромофора-гема в многоглобине, показал сомнительность упомянутого выше объяснения Бюхера и Касперса о переносе энергии от белка хромофору на том основании, что спектр хромофора также имеет максимум поглощения в области 275 м $\mu$  и что оценка доли поглощения белком была неправильна.

плотными уровнями органических молекул. Для биологических объектов, как, например, водорослей, применение совершенной техники эксперимента с помощью явлений сенсibilизованной люминесценции в живом объекте позволило более убедительно показать перенос энергии между пигментами. Однако следует отметить, что во многих работах внутреннее вторичное поглощение света люминесценции от донора энергии недостаточно учитывалось, а потому сделанные в них заключения о наличии сенсibilизованной люминесценции недостаточно обоснованы.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Теренин, УФН **43**, 347 (1951).
2. H. A. Stuart, «Die Struktur des freien Moleküls», Berlin, Göttingen, Springer, 1952.
3. Н. А. Прилежаева, Acta phys. chim. URSS **1**, 785 (1935).
4. Н. А. Прилежаева, А. А. Климова, ЖФХ **10**, 353 (1937); Acta phys. chim. URSS **7**, 163 (1937).
5. Б. С. Непорент, Trans. Farad. Soc. **35**, 39 (1939); ЖФХ **13**, 965 (1939); **21**, 1111 (1947).
6. Б. С. Непорент, Б. И. Степанов, УФН **43**, 380 (1951).
7. Б. С. Непорент, ЖФХ **24**, 1219 (1950).
8. А. Н. Теренин, А. В. Карякин, Изв. АН СССР (сер. физ.) **15**, 550 (1951); ДАН СССР **96**, 269 (1954).
9. М. Д. Галанин, И. М. Франк, ЖЭТФ **21**, 114 (1951).
10. М. Д. Галанин, Л. В. Левшин, ЖЭТФ **21**, 121 (1951).
11. М. Д. Галанин, ЖЭТФ **21**, 126 (1951).
12. М. Д. Галанин, Изв. АН СССР (сер. физ.) **15**, 543 (1951).
13. М. Д. Галанин, ЖЭТФ **28**, 485 (1955).
14. Th. Förster, Zeits. f. Elektrochem. **53**, 93 (1949); Zeits. Naturforsch. **4a**, 321 (1949).
15. A. Schmitten, Zeits. f. Physik **135**, 294 (1953).
16. V. Zanker, Zeits. phys. Chem. **199**, 225 (1952); **200**, 250 (1952).
17. E. J. Bowen, 13 Brocklehurst, Trans. Farad. Soc. **51**, 774 (1955).
18. A. Schmitten, Zeits. Naturforsch. **9a**, 1036 (1954).
19. E. J. Bowen, B. Brocklehurst, Trans. Farad. Soc. **49**, 1131 (1953).
20. E. J. Bowen, R. Livingston, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 6300 (1954).
21. G. T. Wright, Proc. Phys. Soc. **66A**, 77 (1953).
22. O. Simpson, D. S. Northrop, Physika **20**, 1122 (1954).
23. A. Schmitten, L. Schmitten, F. Rohde, Zeits. Naturforsch. **8a**, 213 (1953).
24. Н. Д. Жевандров, ДАН СССР **83**, 677 (1952); **100**, 455 (1955).
25. H. Kallmann, M. Furst, Phys. Rev. **79**, 857 (1950); **81**, 853 (1951).
26. M. Furst, H. Kallmann, Phys. Rev. **85**, 816 (1952); **89**, 912 (1953).
27. M. Furst, H. Kallmann, Phys. Rev. **94**, 503 (1954).
28. M. Furst, H. Kallmann, Phys. Rev. **96**, 902 (1954).
29. J. B. Birks, Phys. Rev. **94**, 1567 (1954); **95**, 277 (1954).
30. J. B. Birks, «Scintillation Counters» (1953), стр. 68.
31. S. G. Cohen, A. Weinreb, Phys. Rev. **93**, 1117 (1954).
32. M. M. Moodie, C. Reid, J. Chem. Phys. **19**, 986 (1951).
33. M. M. Moodie, C. Reid, J. Chem. Phys. **20**, 1510 (1952).
34. M. M. Moodie, C. Reid, J. Chem. Phys. **22**, 1126 (1954).
35. А. Н. Файдыш, О. П. Харитоновна, ДАН УССР, № 5 (1951).
36. А. Н. Файдыш, ДАН УССР, стр. 215 (1953).

37. C. Reid, J. Chem. Phys. **20**, 1212 (1952).
  38. M. M. Moodie, C. Reid, J. Chem. Phys. **22**, 252 (1954).
  39. А. Н. Теренин, Успехи хим. наук **24**, 121 (1955).
  40. G. Lewis, M. Kasha, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 2100 (1944).
  41. A. Bier, J. A. A. Ketelaar, Recueil **73**, 264 (1954).
  42. С. И. Вавилов, А. А. Шишловский, Phys. Zeits. Sowjet, **5**, 379 (1934).
  43. В. Л. Левшин, Л. А. Винокуров, Phys. Zeits. Sowjet **10**, 10 (1936).
  44. G. Lewis, D. Lipkin, T. Magel, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 3005 (1941).
  45. П. П. Феофилов, ДАН СССР **44**, 159 (1944).
  46. Б. Я. Свешников, ДАН СССР **58**, 49 (1947).
  47. П. П. Дикун, А. А. Петров, Б. Я. Свешников, ЖЭТФ **21**, 150 (1951).
  48. А. Н. Теренин, В. Л. Ермолаев, ДАН СССР **85**, 547 (1952).
  49. В. Л. Ермолаев, А. Н. Теренин, Сборн. памяти С. И. Вавилова, изд. АН СССР, 1952 г., стр. 137.
  50. В. Л. Ермолаев, ДАН СССР **102**, 925 (1955).
  51. J. Ferguson, H. Tinson, J. Chem. Soc. (L.), стр. 3083 (1952).
  52. E. Wigner, Göttingen Nachricht., стр. 375 (1927).
  53. C. S. French, V. K. Young, J. Gen. Physiology **35**, 873 (1952).
  54. L. N. M. Duysens, Nature **168**, 548 (1951).
  55. К. К. Войновская, А. А. Красновский, Биохимия **18**, 626 (1953).
  56. T. T. Bannister, Archiv. Biochem. Biophys. **49**, 222 (1954).
  57. R. Havemann, P. Wolff, Zeits. phys. Chem. **201**, 246 (1952).
-