

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ В ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ С УЧАСТИЕМ ТРИПЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ

III. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ И КРИСТАЛЛЫ*)

В. Л. Ермолаев

Триpletное (фосфоресцентное) состояние ($^3\Gamma$) сопряженных органических молекул предполагается участником многих важных фотохимических реакций (фотоокисление, фотовосстановление, фотосинтез и др.)^{7, 8, 16-18}. Как показали измерения квантовых выходов флуоресценции и фосфоресценции, у огромного большинства ароматических соединений заметная доля поглотивших свет молекул переходит в tripletное состояние, которое, таким образом, играет существенную роль в процессах люминесценции и фотохимии. Кроме того, как показано недавно в ряде теоретических и экспериментальных работ, процесс накопления молекул в tripletном состоянии под действием мощных импульсов возбуждающего света можно использовать для получения эффекта стимулированного излучения органических систем (лазеры)^{22, 110}. Все это определяет повышенный интерес к различным путям заселения и дезактивации tripletных состояний ароматических соединений.

Одним из путей возникновения и исчезновения tripletных состояний являются процессы безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения. Несмотря на относительно небольшой срок, прошедший со времени первой публикации о безызлучательном переносе энергии электронного возбуждения между tripletными уровнями органических молекул^{40, 67}, многое в механизме явления стало ясным, и, как мне кажется, пора подвести итог сделанному в этом направлении, чтобы облегчить как дальнейшие исследования этого эффекта, так и использование этого эффекта для различных целей. Эту задачу я попытался выполнить в данном обзоре.

Обзор тематически разделен на две части. В настоящей (III) статье изложены результаты исследования переноса энергии от tripletного уровня в стеклообразных и кристаллических средах при низкой температуре. Исследования этого направления дали наибольший вклад в понимание механизма явления. В следующей (IV) статье, подготавливаемой к печати, будут рассмотрены работы, посвященные изучению переноса по tripletным уровням в парах, жидкостях, молекулярных соединениях, внутримолекулярного переноса энергии, а также применение эффекта переноса энергии по tripletным уровням к исследованию фотохимических реакций.

*) Первые две статьи данной серии см. 19, 20.

Как известно, процессы поглощения, флуоресценции и фосфоресценции ароматических соединений в растворах удовлетворительно описываются следующей схемой электронных уровней (рис. 1). Невозбужденный основной уровень ($^1\Gamma$) ароматических молекул является, как правило, синглетным. В молекулах имеется также система возбужденных синглетных уровней ($^1\Gamma^*$, $^1\Gamma^{**}$ и т. д.), переходы на которые с основного уровня разрешены*) и определяют систему электронных полос поглощения молекул. Излучение флуоресценции осуществляется с нижнего возбужденного (флуоресцентного) уровня ($^1\Gamma^*$). Время жизни возбужденного флуоресцентного состояния органических молекул лежит в большинстве исследованных случаев в пределах 10^{-7} — 10^{-9} сек**).

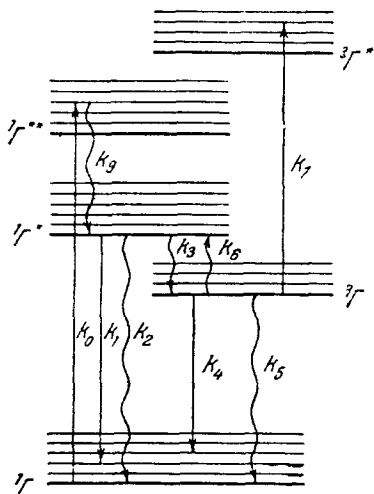


Рис. 1. Схема электронно-колебательных уровней сложных органических молекул и переходов между ними.

Буквы справа от стрелок здесь и на рис. 3 и 15 — константы скоростей соответствующих процессов. Пояснения см. в тексте. Для обозначения уровней мы пользуемся способом, предложенным Терениным⁶⁵.

из спектроскопии атомов***) запретом переходов между уровнями различной мультиплетности (интеркомбинационных переходов). Годом позже аналогичная точка зрения была выдвинута и подробно обоснована также в статье Льюиса и Каша¹⁰⁵, и в настоящее время она является общепризнанной^{8, 18, 26-28}. Молекула органического соединения попадает в триплетное состояние при возбуждении в обычных полосах поглощения, соответствующих переходу с основного синглетного уровня ($^1\Gamma$) на первый $^1\Gamma^*$ или более высокие возбужденные синглетные уровни ($^1\Gamma^{**}$, $^1\Gamma^{***}$ и т. д.). Затем молекула за время 10^{-11} — 10^{-14} сек (k_9), не излучая, переходит на колебательные уровни нижнего синглетного возбужденного состояния¹⁰¹, находящиеся в тепловом равновесии с окружающей средой. Далее у молекулы имеется три возможности: перейти

возбужденного (флуоресцентного) уровня ($^1\Gamma^*$). Кроме возбужденного флуоресцентного уровня у большинства ароматических молекул имеется расположенный несколько ниже метастабильный или фосфоресцентный уровень $^3\Gamma$. Представление о метастабильном уровне в органических молекулах было введено Яблонским в 1935 г.⁹⁹ для объяснения длительного послесвечения (фосфоресценции) ароматических соединений, появляющегося при закреплении молекулы в твердом растворе или на адсорбате при комнатной или низкой температурах.

В 1943 г. Терениным⁶⁵ было обосновано представление о триплетной (бирадикальной) природе метастабильного (фосфоресцентного) состояния ароматических молекул. Основное и возбужденное флуоресцентное состояния органических молекул являются синглетными. Таким образом, малая вероятность излучательного перехода с метастабильного состояния на основное объясняется хорошо известным

*) Речь идет об отсутствии строгого запрета интеркомбинаций, так как эти переходы могут быть ослаблены не очень строгими, особенно в растворах, запретами симметрии (см. статью Шпонер и Теллера³⁰).

**) См. монографии Теренина⁸, Левшина⁵, Фёрстера¹⁰, Прингсгейма⁶ и обзор Веста².

***) См., например, монографии Гердберга³ или Ельяшевича⁴.

в основное состояние с излучением флуоресценции (k_1 на рис. 1), дезактивироваться без излучения (k_2 *) и, наконец, безызлучательно перейти в триплетное состояние (k_3 **). Вероятность (константа скорости) процесса k_3 , который мы назовем интеркомбинационной конверсией, у большинства люминесцирующих органических молекул сравнима по величине с вероятностями k_1 и k_2 , так что обычно заметная доля, а иногда и почти все поглотившие свет молекулы переходят в триплетное состояние.

Прямой излучательный переход из триплетного состояния в основное синглетное (k_4), как уже указывалось выше, запрещен правилом запрета переходов между уровнями различной мультиплетности (константа скорости $0,01-10^3 \text{ сек}^{-1}$) и проявляется в виде фосфоресценции лишь при жестком закреплении молекулы в твердом растворе, что способствует уменьшению вероятности безызлучательной дезактивации (k_5), конкурирующей с излучением фосфоресценции. Спектр, излучаемый при таком прямом переходе из триплетного состояния в основное, мы будем называть фосфоресценцией ***). Кроме того, при достаточно высокой температуре, когда величина kT сравнима с разностью энергий между фосфоресцентным и флуоресцентным уровнями, молекула из триплетного состояния может за счет тепловой энергии перейти в нижнее синглетное возбужденное состояние $^1G^*$ (процесс k_6). Переход молекулы из последнего в основное состояние (k_1) будет сопровождаться излучением, тождественным по спектру с флуоресценцией, но запаздывающим по сравнению с ней на время пребывания молекулы в метастабильном состоянии. Этот вид послесвечения мы будем называть замедленной флуоресценцией. Кроме наблюдения фосфоресценции и замедленной флуоресценции, наличие метастабильных молекул в растворе можно установить по триплетному поглощению с нижнего триплетного уровня на более высокие возбужденные триплетные $^3G^*$, $^3G^{**}$ и т. д. (процесс k_7 на рис. 1). Этот переход разрешен, так как происходит между состояниями одинаковой мультиплетности. В работах Мак-Клора ¹⁰⁷, Крейга и Росса ⁸⁵ и Портера и Уиндзора ¹¹⁴ было показано, что большинство ароматических молекул имеют весьма характерный $^3G^* \leftarrow ^3G$ -спектр, резко отличный от спектра поглощения тех же молекул в основном состоянии. Благодаря применению импульсных ламп $^3G^* \leftarrow ^3G$ -спектры стали последнее время широко использоваться для обнаружения и исследования свойств триплетных молекул в жидких растворах, где люминесцентный метод почти непригоден, так как триплетные молекулы успевают безызлучательно дезактивироваться до высвечивания. Тем не менее времена жизни триплетных молекул в откачанных жидких растворах в 10^3-10^6 раз превышают ¹¹⁴ времена жизни синглетных возбужденных состояний тех же молекул. Триплетные состояния органических молекул были также обнаружены в газовой

*) Под k_2 мы понимаем как внутримолекулярные процессы безызлучательной дезактивации, так и различные внешние процессы тушения (химические и физические).

**) Доказательства того, что переход в триплетное состояние осуществляется через нижнее синглетное возбужденное (флуоресцентное) состояние, см. в диссертации Свешникова ¹⁸.

***) Во избежание путаницы следует оговориться, что различные авторы употребляют в данном случае резко отличающуюся терминологию. Теренин ⁸ (стр. 78) использует для обозначения излучения, возникающего при прямом переходе из триплетного в основное состояние, термин «фосфоресценция», американские авторы ¹⁰⁵ — « β -фосфоресценция», Прингсгейм ⁶ (стр. 347) — «длительная флуоресценция», а Свешников ¹⁸ — «длинноволновая полоса фосфоресценции». Послесвечение, обусловленное переходом с флуоресцентного уровня на основное после пребывания молекулы в триплетном состоянии, Теренин ⁸ называет «замедленной флуоресценцией», американские авторы ¹⁰⁵ — « α -фосфоресценцией», Прингсгейм ⁶ — «фосфоресценцией», а Свешников ¹⁸ «коротковолновой полосой фосфоресценции». Мы будем пользоваться терминологией, принятой в монографии Теренина ⁸.

фазе, как с помощью исследования послесвечения (Дикун ^{14, 38}, Свешников ¹⁸), так и с помощью импульсных ламп (триплет-триплетное поглощение) ¹¹⁵.

Свойства молекул, находящихся в триплетном состоянии, в настоящее время подвергаются в разных странах интенсивному изучению различными методами: фосфоресценция (спектры, выходы, длительность и кинетика затухания), триплет-триплетное поглощение, электронный парамагнитный резонанс и др. Особое внимание, направленное на исследование триплетного состояния органических молекул, обусловлено тем, что это состояние предполагается участником многих важных фотохимических реакций. Уже в первой статье, посвященной интерпретации метастабильного состояния ароматических молекул как триплетного, Теренин ⁶⁵ указывал на ненасыщенный (как бы бирадикальный) характер молекул в триплетном состоянии, что должно способствовать высокой химической активности этого состояния. Кроме того, отмеченная выше большая длительность жизни фосфоресцентного (триплетного) состояния даже в жидких растворах приводит к тому, что в случае реакций, контролируемых диффузией, триплетная молекула имеет большую вероятность встретиться с партнером химической реакции, чем молекула в флуоресцентном состоянии. Среди важнейших фотохимических реакций, которые, как предполагается, осуществляются при непосредственном участии триплетного состояния органических молекул, следует назвать: 1) фотосинтез в зеленых растениях (Теренин ⁶⁶, Франк ⁸⁶), 2) фотоокисление и фотовосстановление красителей (Теренин ⁸, Адельман, Остер ^{76, 111}), 3) фотоокисление производных антрацена (Бауэн, Таннер ^{80, 81}, Вембер, Черкасов ^{33, 74}) и бензальдегида (Карякин ^{16, 17}), 4) фотосенсибилизированное красителями окисление органических соединений (Теренин ⁸, Шенк, Кох ¹¹⁷).

§ 1. КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ ТУШЕНИЕ, СОКРАЩЕНИЕ ВРЕМЕНИ ЗАТУХАНИЯ И КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ И ЗАМЕДЛЕННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Вопрос о возможности безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от молекул, находящихся в метастабильном (триплетном) состоянии, к невозбужденным молекулам с переводом последних на метастабильный уровень длительное время был предметом дискуссии. Экспериментальные данные, полученные на основании изучения зависимости выхода, длительности и поляризации фосфоресценции от концентрации красителя, не дали однозначного решения этой проблемы. Получение сведений о процессах переноса энергии от метастабильного состояния молекул с помощью исследования зависимости свойств фосфоресценции от концентрации сильно осложняются концентрационными эффектами, происходящими в флуоресцентном состоянии молекулы.

а) Концентрационное тушение и сокращение времени затухания фосфоресценции. В 1934 г. Шишловский и Вавилов ⁷⁵ обнаружили падение времени затухания (τ) замедленной флуоресценции родулина оранжевого в сахарных леденцах при увеличении концентрации активатора от $7,5 \cdot 10^{-4}$ до $2,2 \cdot 10^{-3}$ М (моль/л) в полтора раза. При концентрациях, меньших чем $7,5 \cdot 10^{-4}$ М, время затухания не зависит от концентрации красителя. Сокращение τ замедленной флуоресценции флуоресцеина в борной кислоте с ростом концентрации красителя от $3,7 \cdot 10^{-4}$ до $1,1 \cdot 10^{-2}$ М наблюдали также Левшин и Винокуров ⁵⁵. Одновременно с сокращением τ они обнаружили падение выхода

замедленной флуоресценции *). По аналогии с тушением и сокращением τ при концентрационном тушении флуоресценции (Вавилов ¹, Галанин ¹³), можно было бы предположить, что и здесь эти эффекты вызваны безызлучательным переносом энергии между триплетной и невозбужденной молекулами красителя, сопровождающимся тушением. Однако Льюис, Липкин и Мэджел ¹⁰⁴, исследовавшие фосфоресценцию флуоресцеина в смеси глицерина с 5% фосфорной кислоты при 90° К, нашли лишь очень небольшое сокращение времени жизни молекул флуоресцеина в метастабильном состоянии с ростом его концентрации с $5 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ М **) (τ уменьшилось при этом с 1,96 до 1,72 сек).

В 1947 г. Свешников ⁵⁹ вновь подтвердил наличие концентрационного тушения и сокращения τ фосфоресценции флуоресцеина в борной кислоте с увеличением концентрации красителя при 173 и 290° К. Свешников ⁵⁹ показал также, что, в соответствии с ожидаемым из кинетики, замедленная флуоресценция флуоресцеина в борной кислоте при 290° К тушится значительно быстрее, чем фосфоресценция и суммарное излучение. Вскоре Свешников совместно с Дикуним и Петровым ^{18, 39} наблюдали сокращение τ фосфоресценции бензола, толуола и других производных бензола при переходе от разбавленных спиртовых растворов к концентрированным растворам и чистому веществу при 90° К. Концентрационное тушение и сокращение τ фосфоресценции наблюдалось также Като ¹⁰² для адсорбата триафлавина на фильтровальной бумаге при 290° К и Тепляковым ⁶⁴ для растворов салициловой, коричной и антраниловой кислот при 90° К. В этих работах, как и в более ранних, не было, однако, проверено, не вызывается ли изменение τ фосфоресценции образованием при высоких концентрациях ассоциаций триафлавина или ароматических кислот или влиянием на люминесценцию изменения pH раствора, весьма возможным в исследованной области концентраций. С этой точки зрения более надежными представляются данные Дикуня, Петрова и Свешникова ^{18, 39}, работавших с бензолом и толуолом, которые менее склонны к ассоциациям, хотя и для соединений такого типа известны ассоциаты, образующиеся из возбужденной и нормальной молекул (так называемые «эксимеры») ^{87, 95}.

Наиболее тщательные количественные исследования концентрационного тушения фосфоресценции были проведены в работе Мокеевой и Свешникова ⁵⁶. В ней измерялись времена затухания, а также выходы замедленной флуоресценции и фосфоресценции борноглицериновых фосфоров, активированных флуоресцеином. Ряд активаторов (триафлавин, акридиновый оранжевый и др.) был отвергнут, так как спектрофотометрические измерения показали образование при высоких концентрациях активатора ассоциатов молекул красителя. В случае флуоресцеина изменения спектров с концентрацией не наблюдалось. Как и в работе Свешникова 1947 г. ⁵⁹, было обнаружено сокращение τ фосфоресценции при 90° К с ростом концентрации активатора от $1,9 \cdot 10^{-3}$ до $3,9 \cdot 10^{-2}$ М. Однако указанное уменьшение τ не сопровождается падением выхода фосфоресценции, а даже, наоборот, его увеличением. Это заставило авторов ⁵⁶ сделать вывод, что при высоких концентрациях активатора образуются группы молекул с различными люминесцентными свойствами. При этом не наблюдается

*) Относительный выход фосфоресценции при разных концентрациях проще всего можно оценить, измеряя либо начальную интенсивность послесвечения при длительном возбуждении $t \gg \tau_{\text{фосф}}$, либо по светосумме послесвечения, получаемой интегрированием интенсивности послесвечения по времени, при кратковременном однократном возбуждении $t \ll \tau_{\text{фосф}}$. Подробное изложение методики определения относительного выхода фосфоресценции можно найти в статье Свешникова ⁶¹.

**) Все концентрации в данном параграфе приводятся для комнатной температуры. Поправка на увеличение концентрации из-за сжатия образца при охлаждении не введена.

сколько-нибудь существенных изменений спектров поглощения, как в случае «классических» ассоциатов молекул красителей (см. Левшин ⁵), но образование групп молекул проявляется в повышении начальной интенсивности фосфоресценции и уменьшении ее длительности. В этой связи следует указать на работу Мак-Рае и Каша ¹⁰⁹, в которой теоретически показана возможность увеличения относительного выхода фосфоресценции при димеризации красителей.

б) Концентрационная деполяризация фосфоресценции. Кроме исследования концентрационного тушения и сокращения τ фосфоресценции, был предпринят также ряд попыток обнаружения безызлучательного переноса энергии от метастабильного состояния с помощью исследования зависимости от концентрации степени поляризации послесвечения красителей *). Однако применение этого метода, очень плодотворного при исследовании переноса энергии с флуоресцентного уровня молекул, встретилось со значительными трудностями в случае фосфоресценции. Как уже указывалось выше, молекула попадает в метастабильное состояние через флуоресцентное состояние. В течение времени пребывания молекулы в флуоресцентном состоянии происходит развертывание переноса энергии, приводящий к концентрационной деполяризации флуоресценции (Галанин ¹³). При исследовании возможности переноса энергии от метастабильного состояния с помощью измерения степени поляризации фосфоресценции (процесс k_4 на рис. 1) необходимо учитывать концентрационную деполяризацию флуоресценции. Если же рассматривать замедленную флуоресценцию, то в этом случае молекула два раза побывает в флуоресцентном состоянии и должна дважды подвергнуться в нем деполяризации. Свешников ^{59, 60}, первый обративший внимание на это обстоятельство, показал, что замедленная флуоресценция должна деполяризоваться быстрее, чем фосфоресценция или суммарное излучение. Необходимо также учитывать возможность многократного пребывания молекулы на метастабильном уровне. С этой точки зрения, наиболее прямым доказательством безызлучательного переноса энергии от метастабильного состояния было бы обнаружение деполяризации по мере затухания фосфоресценции при низкой температуре.

Опыты с концентрационной деполяризацией замедленной флуоресценции в процессе затухания были выполнены Феофиловым ⁷² и дали отрицательный результат, т. е. степень поляризации фосфоресценции была одинакова на всех стадиях затухания. Позднее Свешников и Ермолаев ^{18, 62} не обнаружили уменьшения в процессе затухания также степени поляризации фосфоресценции триптафлавина в спирте при 90° К (табл. I). Измерения в последней работе проводились при концентрациях триптафлавина от $2,0 \cdot 10^{-4}$ до $3,5 \cdot 10^{-3}$ М, которые лежат ниже и выше начала концентрационной деполяризации флуоресценции данного красителя ($\sim 8,0 \cdot 10^{-4}$ М) ⁷³. Наконец, последние измерения Кудряшова и Свешникова ⁵⁴ поляризации фосфоресценции борноглицериновых фосфоров, активированных флуоресцеином, также показали отсутствие падения степени поляризации свечения в процессе затухания.

Следует сказать, что согласно современным данным (см. следующий параграф) развертывание процессов переноса энергии между метастабильной и нормальной молекулами с возбуждением триплетного уровня следует ожидать при значительно больших концентрациях, чем перенос энергии с возбуждением флуоресцентного уровня. Таким образом, приведенные выше данные нельзя рассматривать как доказательство отсутствия

*) При поляризационных измерениях фосфоресценции следует избегать насыщения светом, так как последнее приводит к сильному падению степени поляризации свечения фосфора (см. Свешников ¹⁸, Феофилов ⁹).

Таблица I

Степень поляризации фосфоресценции триафлавина в спирте при 90° К в зависимости от времени, прошедшего после прекращения возбуждения (t). Возбуждение 4358 Å*). (По данным работ ^{18,62}.)

t , сек	0	1	2	3	4	6
$C_T = 1,9 \cdot 10^{-4} M$	-12,8	-11,9	-12,2	-12,6	-12,7	-11,2
$C_T = 3,5 \cdot 10^{-3} M$	-7,7	-7,6	-7,3	-7,4	-7,8	-7,5

*) Поляризация фосфоресценции триафлавина при возбуждении 4358 Å отрицательна.

безызлучательного переноса энергии между триплетной и нормальной молекулами. С другой стороны, постановка опытов, в которых можно было бы надеяться получить концентрационную деполяризацию фосфоресценции в процессе затухания, чрезвычайно сложна. Заметные эффекты следует ожидать (см. опыты по сенсibilизованной фосфоресценции в § 2 обзора) при концентрациях красителя $5 \cdot 10^{-2} - 10^{-1} M$ и более, а при таких концентрациях будет иметь место многократный перенос энергии между флуоресцентными уровнями до перехода молекулы в триплетное состояние. Это приведет к тому, что начальная степень поляризации фосфоресценции упадет до весьма малой величины, при которой надежные измерения ее невозможны, тем более, что одновременно должно выступать сильное концентрационное тушение. Можно ожидать также осложнений, вызываемых ассоциацией красителей.

Исследование концентрационной деполяризации фосфоресценции, однако, представляет интерес для теории переноса энергии между флуоресцентными уровнями, а также как один из методов исследования процессов заселения метастабильного состояния. На некоторых результатах исследования в этом направлении мы и остановимся ниже.

Феофилов ^{9, 72} измерял степень поляризации суммарного свечения и степень поляризации коротковолновой полосы фосфоресценции при различных концентрациях эозина в сахарном леденце и обнаружил совпадение их степени поляризации при всех концентрациях, несмотря на наличие заметной концентрационной деполяризации. Этот факт, вместе с отсутствием деполяризации замедленной флуоресценции в процессе затухания, послужил Феофилу основанием для заключения о невозможности переноса энергии между метастабильной и нормальной молекулами, причем Феофилов предполагал, что заселение метастабильного состояния молекулы происходит прямо с высоких колебательных уровней возбуждаемой молекулы красителя. Позднее Свешников ^{18, 59, 60} показал, что заселение метастабильного состояния происходит через флуоресцентное. Он же обратил внимание на противоречие между указанными результатами Феофилова и представлениями о том, что вероятность переноса энергии зависит от длительности пребывания молекулы в флуоресцентном состоянии (Галанин ¹³). Молекулы, участвующие в излучении замедленной флуоресценции, дважды (или больше раз) находятся в флуоресцентном состоянии: один раз до попадания в метастабильное состояние и второй раз после пребывания в нем. Это должно приводить к большей деполяризации замедленной флуоресценции по сравнению с суммарным излучением. Опыты Свешникова ¹⁸ подтвердили этот вывод на примере борных фосфоров, активированных флуоресцеином, и сахарных леденцов,

активированных родулином оранжевым. Концентрационная деполяризация замедленной флуоресценции развивалась значительно быстрее, чем падение степени поляризации суммарного излучения. Аналогичную разницу в ходе деполяризации замедленной флуоресценции и суммарного излучения наблюдали Лаффит ¹⁰³, а также Бауэр, Бачинский и Чайковский ⁷⁸ на борных фосфорах, активированных акридиновым желтым фосфором. Наблюдавшееся последними авторами одновременное заметное изменение отношения квантовых выходов фосфоресценции и флуоресценции сильно осложняет интерпретацию их результатов *).

Наиболее точные измерения концентрационной деполяризации замедленной флуоресценции были проведены недавно в работе Кудряшова и Свешникова ⁵⁴. В их работе для измерения степени поляризации в определенных участках спектра (разделение замедленной флуоресценции и фосфоресценции) применялся монохроматор. Они показали, что при низких концентрациях активатора степень поляризации замедленной флуоресценции борноглицериновых фосфоров совпадает со степенью поляризации суммарного излучения, а с ростом концентрации активатора первая деполяризуется заметно быстрее, чем суммарное излучение (табл. II).

Таблица II

Степень поляризации суммарного излучения *) ($P_{\text{сумм}}$) и замедленной флуоресценции ($P_{\text{з.фл.}}$) борноглицериновых люминофоров, активированных флуоресцеином, в зависимости от концентрации активатора (C) при 290° K (По данным работы ⁵⁴.)

		$3,9 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$
4800 Å	$P_{\text{сумм}}, \%$	38,9	37,3	38,9	26,3	23,0	15,8	6,6
	$P_{\text{з.фл.}}, \%$	38,9	34,7	35,3	20,8	16,7	8,7	2,7

*) В суммарном излучении основную часть составляет флуоресценция. Измерения поляризации проводились для $\lambda_{\text{люмин}} = 4800 \text{ Å}$ при возбуждении светом 4350 Å.

Приведенные в табл. II данные свидетельствуют о том, что экспериментальные факты здесь находятся в хорошем согласии с современными представлениями о переносе энергии между флуоресцентными уровнями и о процессах заселения триплетного состояния органических молекул.

Сложнее обстоит дело с концентрационной деполяризацией фосфоресценции. Степень поляризации фосфоресценции при возбуждении в первой полосе поглощения молекулы значительно меньше, чем поляризация флуоресценции или замедленной флуоресценции (см. монографии Феофилова⁹ и Левшина⁵). Опыты Свешникова и Ермолаева⁶², сравнивших знак и степень поляризации фосфоресценции с поляризацией флуоресценции при возбуждении в различных полосах поглощения молекул красителя, показали, что это вызвано резко отличной ориентацией в молекулах красителя моментов переходов из флуоресцентного и фосфоресцент-

*) Предполагая, что переход в фосфоресцентное состояние происходит с высоких колебательных уровней флуоресцентного состояния, указанные авторы из факта существования концентрационной деполяризации фосфоресценции приходят к выводу о наличии в условиях их опытов переноса энергии от метастабильных молекул красителя. Однако, как мы указывали выше, большинство экспериментальных фактов свидетельствует о том, что молекула попадает в триплетное состояние через флуоресцентное, поэтому вывод о наличии в данном случае переноса энергии между метастабильными уровнями нельзя признать обоснованным.

ного состояний в основное. Согласно расчетам, приведенным в начале параграфа, и выводу об отсутствии в условиях опыта заметного переноса энергии между метастабильной и нормальной молекулами, вытекающему из опытов по концентрационной деполяризации фосфоресценции в процессе затухания (см. выше), ход концентрационной деполяризации фосфоресценции должен быть тождествен ходу концентрационной деполяризации флуоресценции. Экспериментально факт наличия концентрационной деполяризации фосфоресценции и ее качественный параллелизм ходу концентрационной деполяризации флуоресценции был установлен в работе ⁶². В уже цитированной выше работе Кудряшов и Свешников ⁵⁴ вновь вернулись к исследованию этого вопроса и показали, что концентрационная деполяризация фосфоресценции имеет место, но происходит заметно медленнее, чем концентрационная деполяризация флуоресценции. Последний результат не вполне согласуется с представлениями, изложенными в начале параграфа, и требует дополнительных исследований.

Подводя итог изложенному в данном параграфе, следует отметить, что, в противоположность случаю флуоресценции, исследование концентрационной деполяризации, концентрационного тушения и сокращения τ фосфоресценции не привело к решению вопроса о возможности или невозможности безызлучательного переноса энергии от метастабильной молекулы к нормальной с переводом ее непосредственно в метастабильное состояние. Гораздо более плодотворным здесь оказалось исследование явления сенсibilизованной фосфоресценции органических соединений в твердых растворах. К изложению результатов, полученных с помощью этого метода, мы и перейдем в следующем параграфе.

§ 2. СЕНСИБИЛИЗОВАННАЯ ФОСФОРЕСЦЕНЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В 1952 г. Теренин и Ермолаев ^{40, 67} обнаружили новое явление, заключающееся в том, что видимый структурный спектр фосфоресценции твердого раствора нафталина при температуре жидкого воздуха можно возбудить светом ртутных линий у 3650 \AA в области спектра, где сам нафталин не поглощает, если добавить в раствор бензальдегид или бензофенон, поглощающие возбуждающий свет (рис. 2). Явление было названо сенсibilизованной фосфоресценцией. Теренин и Ермолаев ^{40, 67} интерпретировали указанное явление как безызлучательный перенос энергии электронного

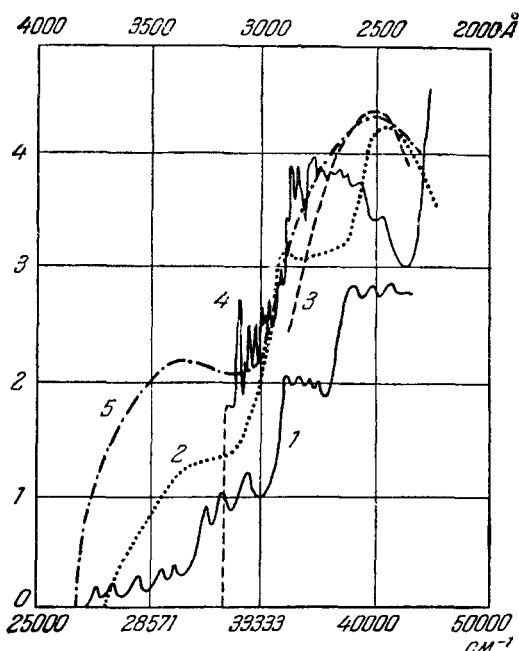


Рис. 2. Спектры поглощения (по оси ординат $\lg \epsilon$).

1 — Бензальдегид в смеси пентана и пропана при 90° K ⁷⁷ (высота полос дана произвольно за отсутствием данных и явно преуменьшена); 2 — бензальдегид в этаноле при 293° K ¹²; 3 — дифенил в этаноле + метанол при 77° K ⁸⁴; 4 — нафталин в этаноле + метанол при 77° K ⁸⁴; 5 — бензофенон в этаноле при 293° K ¹¹. Спектр бензофенона в см. + эф. при 77° K см. в ⁴³.

возбуждающий свет (рис. 2). Явление было названо сенсibilизованной фосфоресценцией. Теренин и Ермолаев ^{40, 67} интерпретировали указанное явление как безызлучательный перенос энергии электронного

возбуждения от триплетных молекул бензальдегида или бензофенона (доноры энергии) к невозбужденным молекулам нафталина (акцепторы энергии) с переводом последних прямо в триплетное состояние, т. е. процесс протекает по схеме: ${}^3\Gamma_D + {}^1\Gamma_A \rightarrow {}^1\Gamma_D + {}^3\Gamma_A$.

В случае исследования явления сенсibilизованной флуоресценции из энергетических соображений необходимо так выбирать молекулы донора и акцептора энергии, чтобы нижний синглетный возбужденный (флуоресцентный ${}^1\Gamma^*$) уровень донора был выше флуоресцентного уровня акцептора. Вследствие размытости спектров поглощения органических соединений в растворах это приводит к тому, что невозможно избирательно возбуждать молекулы донора энергии, не затрагивая акцептор. Кроме того, вероятность безызлучательного переноса энергии между возбужденной флуоресцентной и нормальной молекулами тем больше, чем сильнее перекрываются спектры излучения донора энергии со спектром поглощения акцептора, что одновременно приводит к сильной реабсорбции и вторичной флуоресценции, которые весьма трудно учесть в конкретных условиях опыта. В случае сенсibilизованной фосфоресценции обстоятельства значительно более благоприятны, так как можно возбуждать донор энергии, не затрагивая акцептор, и, кроме того, в области излучения донора энергии отсутствует сколько-нибудь заметное поглощение акцептора *). Такая возможность появляется благодаря тому, что разность энергий между флуоресцентным и триплетным уровнем у различных классов ароматических молекул изменяется в широком интервале значений от 1000 до 10 000 см^{-1} . Этим обстоятельством и воспользовались Теренин и Ермолаев. В качестве доноров энергии они использовали ароматические альдегиды и кетоны (бензальдегид, бензофенон и др.), у которых расстояние между триплетным и синглетным уровнями составляет 1700—2000 см^{-1} . Простые карбонилпроизводные бензола в жидких растворах не люминесцируют, а в твердых растворах при низкой температуре обнаруживают только интенсивную фосфоресценцию в области 26 000—18 000 см^{-1} с временем затухания порядка 10^{-3} сек, обусловленную прямым переходом из триплетного состояния в основное. Длинноволновая граница поглощения этих соединений расположена у 26 000—27 000 см^{-1} **).

Нафталин и его алкил- и галогенпроизводные обладают в растворах ультрафиолетовой флуоресценцией (32 000—28 000 см^{-1}), а при низких температурах также фосфоресценцией, расположенной в видимой области спектра (21 000—16 000 см^{-1}) с $\tau \sim 2,0 \cdot 10^{-3}$ сек⁴⁶. У перечисленных производных нафталина расстояние между флуоресцентным и фосфоресцентным уровнем гораздо больше, чем у карбонилпроизводных бензола, и равно приблизительно 10 000 см^{-1} . Таким образом, при облучении светом ртутных линий у 3650 Å смешанного раствора бензальдегида и нафталина будут поглощать свет и возбуждаться только молекулы бензальдегида. Появление в спектре свечения полос фосфоресценции нафталина можно объяснить лишь с помощью безызлучательного переноса энергии от бензальдегида в триплетном состоянии к нафталину с переводом последнего также в триплетное состояние. Спектр флуоресценции нафталина в этих условиях не появляется. Как показали контрольные опыты, твердые рас-

*) Расположенный в этой области спектр ${}^3\Gamma \leftarrow {}^1\Gamma$ поглощения акцептора настолько слаб ($\epsilon_{\text{мол}} \leq 10^{-4}$), что не может вызвать практически никакой реабсорбции.

**) Длинноволновая полоса поглощения и люминесценция карбонилпроизводных бензола приписывается электронному переходу типа $n \rightarrow \pi^*$, т. е. переходу несвязанного 2р-электрона атома кислорода на возбужденную отталкивающую π^* -орбиту молекулы 108, 101, 43, 29.

творы нафталина и других использованных акцепторов энергии в концентрации до 0,1—0,5 М не излучают собственных им спектров флуоресценции и фосфоресценции при интенсивном возбуждении светом ртутных линий у 3650 Å.

Схема нижних возбужденных электронных уровней молекул донора и акцептора энергии в явлении сенсibilизированной фосфоресценции приведена на рис. 3. Слева изображены основной, флуоресцентный и фосфоресцентный уровни донора энергии, справа — то же для акцептора энергии. Сплошными линиями изображены электронные переходы, связанные с поглощением или излучением света, волнистыми — переходы, при которых электронная энергия растрчивается в тепловое движение, и, наконец, пунктирными — переходы, сопровождающие безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения от донора к акцептору. На рис. 4 приведены примеры спектров сенсibilизированной фосфоресценции, заимствованные из работы ¹⁵. Как видно из рис. 4, спектры сенсibilизованного свечения можно отчетливо выделить на фоне спектра люминесценции донора. Кроме спектрального метода, в некоторых случаях фосфоресценцию акцептора (нафталин, дифенил и др.) можно отделить от фосфоресценции донора (бензальдегид, бензофенон и др.) с помощью медленного фосфороскопа, используя разницу в τ фосфоресценции акцептора (τ фосфоресценции нафталина и дифенила равно нескольким секундам) и донора (τ бензальдегида и бензофенона равно нескольким тысячным секунды).

В последующих работах ^{41, 42, 44, 45, 47, 49, 51} было значительно расширено число комбинаций веществ, с которыми наблюдалось явление сенсibilизированной фосфоресценции в твердых растворах при низких температурах *). Эти данные сведены в табл. III, в верхней части которой приведены вещества, использованные в качестве доноров энергии; в нижней части приведены акцепторы энергии. В табл. III имеется также ряд спектроскопических характеристик доноров и акцепторов энергии: высота флуоресцентного уровня ($^1G^*$), определенная по положению длинноволновой полосы поглощения или коротковолновой полосы флуоресценции, высота нижнего триплетного уровня (3G), определенная по положению коротковолновой полосы фосфоресценции, и, наконец, время затухания фосфоресценции ($\tau_{\text{фосф}}$) и отношение квантовых выходов фосфоресценции и флуоресценции ($q_{\text{фосф}}/q_{\text{фл}}$). Все эти величины в большинстве случаев определены для растворов в спиртово-эфирной смеси (сп. + эф.) при 77° К.

На выбор веществ, используемых в качестве доноров и акцепторов энергии в явлении сенсibilизированной фосфоресценции, накладываются следующие ограничения:

1. Триплетный уровень донора энергии должен быть расположен выше триплетного уровня акцептора энергии (закон сохранения энергии); выполнение этого условия для сложных органических соединений автоматически ведет за собой наличие перекрытия спектров $^3G_{\text{Д}} \rightarrow ^1G_{\text{Д}}$ излучения донора с $^3G_{\text{А}} \leftarrow ^1G_{\text{А}}$ -спектром поглощения акцептора.

2. Для возможности избирательного возбуждения только донора энергии его флуоресцентный уровень должен быть ниже флуоресцентного уровня акцептора.

3. И, наконец, акцептор должен достаточно хорошо растворяться в выбранном твердом растворителе для создания достаточно высоких

*) В качестве растворителя, застывающего при температуре жидкого воздуха в виде стекла, обычно использовалась смесь двух объемов 96%-ного этилового спирта и одного объема 98%-ного диэтилового эфира (в дальнейшем сп.+эф.). Оба растворителя предварительно многократно перегонялись на колонке. Явление сенсibilизированной фосфоресценции наблюдалось также и в других растворителях ⁴⁰.

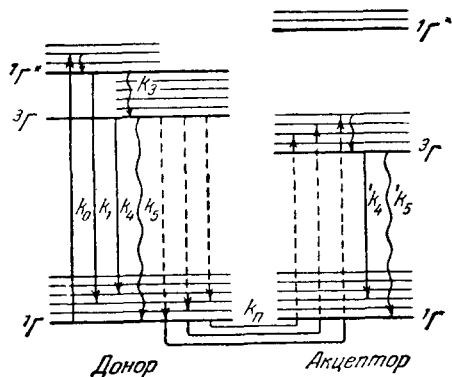


Рис 3 Схема электронно-колебательных уровней молекул донора и акцептора в явлении безызлучательного переноса энергии по триплетным уровням

Прямые стрелками обозначены излучательные переходы волнистыми — внутренние процессы безызлучательной деградации и пунктирными — переходы сопровождающие безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения от донора к акцептору. Обозначения уровней и констант аналогичны рис 1

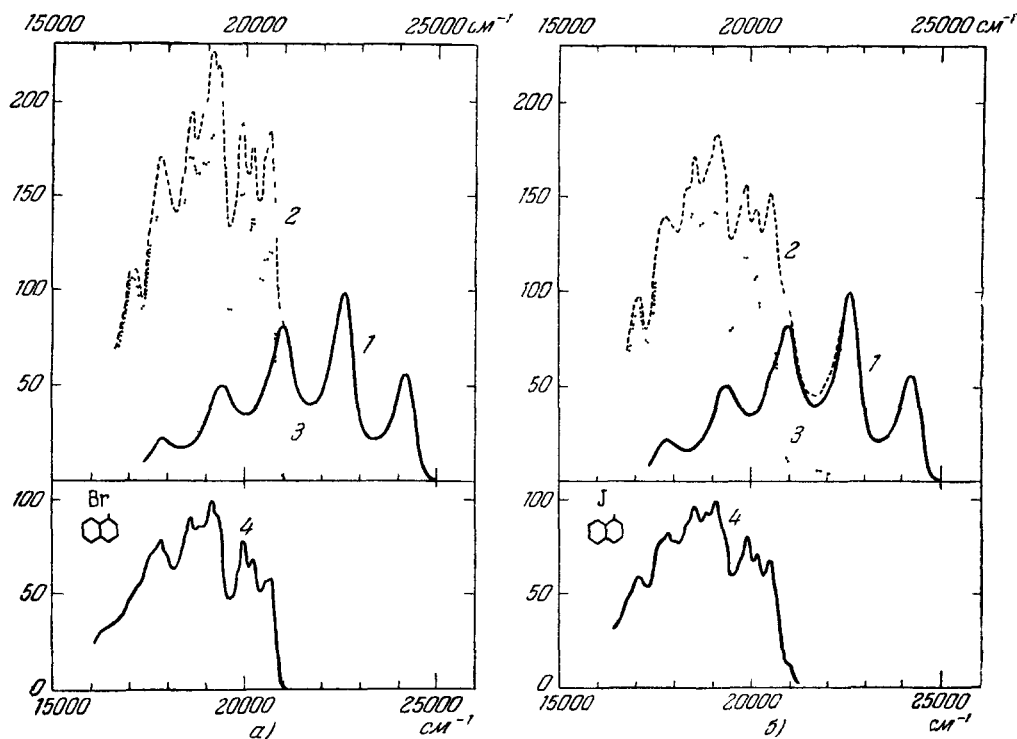


Рис 4 Сравнение спектров фосфоресценции 1-бромнафталина (а) и 1-йоднафталина (б), полученных их непосредственным возбуждением ($\lambda_{\text{возб}} \approx 3130 \text{ \AA}$) — кривые 4, со спектрами их сенсibilизированной фосфоресценции в присутствии бензофенона ($\lambda_{\text{возб}} = 3650 \text{ \AA}$) — кривые 3, вычисляемыми как разность интенсивности суммарного спектра бензофенона + 1-галогеннафталина (кривая 2) и спектра бензофенона (кривая 1). Спектр 2 уравнивался по интенсивности в двух коротковолновых максимумах бензофенона со спектром 1. Спектры записаны фотоэлектрически и пересчитаны на квантовую интенсивность в шкале частот. Растворитель — сн + эф при 77° K , концентрация бензофенона — $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, 1-бромнафталин — $4,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, 1-йоднафталин — $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (из работы ¹⁶).

Таблица III

Ароматические соединения, с которыми наблюдалось явление сенсibilизированной фосфоресценции *). (По данным работ 70,47,51,49.)

Соединения	$\lambda_{\text{Г}}, \text{см}^{-1}$	$\lambda_{\text{Г}}^*, \text{см}^{-1}$	$\tau_{\text{фосф}}, \text{сек}$	$\frac{q_{\text{фосф}}}{q_{\text{фл}}}$
Доноры энергии				
Бензальдегид	24950	26750	$1,5 \cdot 10^{-3}$	>1000
Бензофенон	24250	26000	$1,7 \cdot 10^{-3}$	>1000
Ацетофенон	25750	27500	$2,3 \cdot 10^{-3}$	>1000
Этилфенилкетон	26150	28000	$3,8 \cdot 10^{-3}$	>1000
<i>n</i> -Хлорбензальдегид	24750	—	—	>1000
<i>o</i> -Хлорбензальдегид	24350	—	—	>1000
<i>m</i> -Иодбензальдегид	24750	26250	$6,5 \cdot 10^{-4}$	>1000
Антрагон	25150	27000	$1,5 \cdot 10^{-3}$	>1000
Ксантон	24800	27000	$2 \cdot 10^{-2}$	>1000
Антрахинон	21950	—	—	>1000
Трифениламин	24500	29000	$7 \cdot 10^{-1}$	15
Карбазол	24600	29500	7,6	0,55
Фенантрен	21700	28900	3,3	1,1
Акцепторы энергии				
Нафталин	21250	31750	2,3	0,09
Октодейтеронафталин	21400	31850	9,5	0,21
1-Метилнафталин	21000	31450	2,1	0,05
1-Хлорнафталин	20700	31360	$2,9 \cdot 10^{-1}$	5,2
1-Бромнафталин	20650	31280	$1,8 \cdot 10^{-2}$	164
1-Иоднафталин	20500	31000	$2,0 \cdot 10^{-3}$	>1000
Хинолин	21700	31900	1,4	1,9
Дифенил	23000	33500	3,1	0,8
Декадейтеродифенил	23100	33650	11,3	1,9
*) Данные относятся к сп. + эф. при 77° К.				

концентраций, при которых становится заметен безызлучательный перенос энергии между триплетными уровнями ($C_A \sim 10^{-2} \div 5 \cdot 10^{-1} M$).

Из перечисленных трех ограничений только первое сохраняет свое значение для огромного большинства случаев переноса энергии между триплетными уровнями органических молекул. При других методах наблюдения такого переноса (сокращение $\tau_{\text{фосф}}$ донора в твердых или жидких растворах см. ниже) выполнение второго и третьего условий не всегда необходимо. При высоких температурах можно ожидать также нарушения первого ограничения. Для веществ, приведенных в табл. III, все три ограничения выполняются для комбинации любого соединения из верхней части табл. III с любым соединением из нижней части за исключением пар: фенантрен — дифенил, фенантрен — хинолин и антрахинон — дифенил, так как триплетный уровень донора в этих случаях расположен ниже, чем у акцептора.

Рассматривая табл. III, мы видим, что среди доноров энергии имеются ароматические соединения различных типов. Наиболее многочисленны среди них представители карбонилпроизводных бензола. Эти вещества очень удобны для работы, так как поглощают свет ртутных линий у 3650 Å и обладают интенсивной фосфоресценцией с 0—0-полосой в области 22 000—26 000 см^{-1} ⁴³. Вторую группу составляют карбазол и трифениламин. Эти соединения обладают довольно большим относительным выходом фосфоресценции ⁴⁸. Они хорошо возбуждаются светом ртутной линии у 3340 Å, не поглощаемой или очень слабо поглощаемой перечисленными

в табл. III акцепторами. И, наконец, сенсibilизованную фосфоресценцию нафталина и его производных можно наблюдать в присутствии фенантрена, также возбуждающегося светом ртутной линии 3340 Å. Более ограничен в табл. III выбор акцепторов, так как трудно найти доступные соединения с большим интервалом между флуоресцентным и фосфоресцентным уровнями при достаточно низком расположении последнего уровня.

Для проверки правильности объяснения явления сенсibilизованной фосфоресценции безызлучательным переносом энергии электронного возбуждения были исследованы спектры поглощения бензофенона в петролейном эфире при 293° K ($C_6 = 2 \cdot 10^{-2}$ M) в присутствии высоких концентраций нафталина ($2-5 \cdot 10^{-1}$ M). В области спектра 3800—3300 Å, где нет собственного поглощения молекул нафталина, не было обнаружено никакого заметного изменения спектра поглощения смеси по сравнению с раствором бензофенона той же концентрации¹⁵. Отсутствие сильных взаимных возмущений молекул донора и акцептора энергии в явлении сенсibilизованной фосфоресценции было продемонстрировано также тождественностью спектров фосфоресценции нафталина и его производных при прямом и сенсibilизованном возбуждении (см. рис. 4). Измерения^{15, 68} показали также, что коротковолновые полосы спектра фосфоресценции бензофенона (и других доноров энергии), не перекрываемые налагающимся спектром сенсibilизованного сечения, не изменяются по форме в присутствии 1-бромнафталина в концентрации $3,2 \cdot 10^{-1}$ M и выше. Однако в случае комбинации бензофенона с нафталином в спектре люминесценции бензофенона у 24 000 см^{-1} появляется глубокий провал. Как было выяснено^{15, 68}, причиной его является триплет-триплетное поглощение метастабильных молекул нафталина (см. работы Мак-Клюра¹⁰⁷, Крейга и Росса⁸⁵), концентрация которых в условиях опыта достигает значительной величины. Достаточно уменьшить интенсивность возбуждающего света, чтобы эти искажения в спектре исчезли.

Были проведены⁴¹ также измерения τ фосфоресценции акцепторов энергии при возбуждении в собственной полосе поглощения и τ их фосфоресценции, сенсibilизованной бензальдегидом и бензофеноном. Данные этих измерений приведены в табл. IV. Проведение таких измерений

Таблица IV
Сравнение времен затухания сенсibilизованной и обычной
фосфоресценции нафталина и дифенила в этаноле при 90° K.
(По данным работы⁴¹.)

Акцепторы	τ обычной фосфоресценции (сек), $\lambda_{\text{возб.}} = 3130 \text{ Å}$	τ сенсibilизованной фосфоресценции (сек), $\lambda_{\text{возб.}} = 3650 \text{ Å}$	
		доноры	
		бензальдегид	бензофенон
Нафталин	2,3	2,3	2,3
Дифенил	4,4	4,1	4,6

оказалось возможным благодаря тому, что время затухания фосфоресценции ряда доноров энергии (бензальдегид, бензофенон и др.) приблизительно в 1000 раз меньше, чем время затухания фосфоресценции акцепторов (см. табл. III). Спустя 0,1—0,2 сек после обрыва возбуждения кривая затухания уже полностью определяется фосфоресценцией акцептора энергии. Как видно из табл. IV, время жизни нафталина и дифенила в триплетном состоянии одно и то же в пределах погрешности опыта независимо от того, попадают ли молекулы акцептора в метастабильное состояние

путем внутренней интеркомбинационной конверсии из флуоресцентного состояния (процесс k_3 на рис. 1) или путем безызлучательного переноса энергии от триплетной молекулы донора энергии (процесс k_{II} на рис. 3).

Совокупность изложенных выше фактов заставляет отвергнуть возможность объяснения явления сенсibilизированной фосфоресценции образованием ассоциатов донора с акцептором, приводящим к снятию запрета с перехода между основным и фосфоресцентным уровнем в молекуле акцептора или другими сильными возмущениями молекулы акцептора.

Наличие эффекта переноса энергии по триплетным уровням было подтверждено Фармером, Гарднером и Мак-Дуэллом с помощью спектров электронного парамагнитного резонанса ⁹⁰ (ЭПР). В смеси бензофенон + нафталин ($C_H = 5 \cdot 10^{-2} M$), растворенных в ЭПА при 77° K и возбужденных ртутной линией 3650 Å, наблюдается ЭПР-спектр нафталина в триплетном состоянии. В отсутствие бензофенона указанный спектр

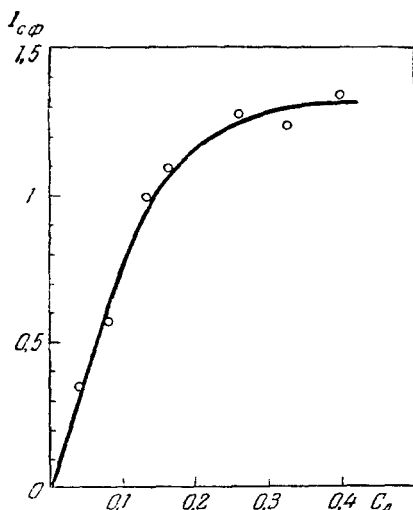


Рис. 5. Интенсивность сенсibilизированной фосфоресценции как функция концентрации акцептора (нафталина, $\tau_{\text{фосф}} = 2,3 \text{ сек}$).

Измерения производились фотоэлектрически с помощью медленного фосфороскопа (1 об/сек), отсекающего быстрозатухающую фосфоресценцию донора (бензофенона, $C_B = 2 \cdot 10^{-2} M$, $\tau_{\text{фосф}} = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ сек}$), в растворе сн + эф при 90° K, $\lambda_{\text{возб}} = 3650 \text{ Å}$ (из работы 68)

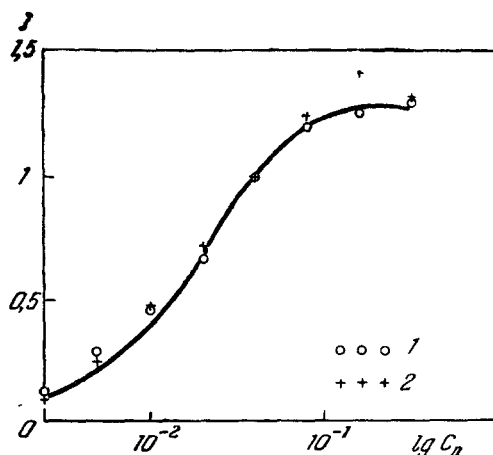


Рис. 6. Интенсивности сенсibilизированной фосфоресценции акцептора нафталина (1), фосфоресценции донора — бензальдегида (2) и количество света, поглощенного донором (сплошная кривая) в зависимости от логарифма концентрации донора.

Раствор в этаноле, 90° K, $C_A = \text{const} = 10^{-2} M$ (из работы 67)

исчезает. Один бензофенон при освещении дает спектр радикала кетила, исчезающий в присутствии нафталина.

Уже в первых работах Теренина и Ермолаева ⁶⁷ были измерены некоторые количественные характеристики явления сенсibilизированной фосфоресценции. На рис. 5 приведена зависимость интенсивности сенсibilизированной фосфоресценции нафталина в присутствии бензофенона от концентрации первого*). Отделение фосфоресценции нафталина от люминесценции бензофенона производилось с помощью медленного фосфороскопа. Как видно из рис. 5, интенсивность сенсibilизированной фосфоресценции сначала линейно растет с концентрацией акцептора, а потом стремится к насыщению. На рис. 6 приведена кривая зависимости интенсивности

*) На рис. 5 и в дальнейшем приведены концентрации в твердом растворе с учетом сжатия образца при охлаждении.

фосфоресценции акцептора — нафталина и фосфоресценции донора бензальдегида от концентрации последнего. Концентрация акцептора энергии оставалась постоянной. Возбуждение в обоих случаях осуществлялось в полосе поглощения доноров энергии ($\lambda \approx 3650 \text{ \AA}$). Ход зависимости фосфоресценции бензальдегида и сенсibilизованной фосфоресценции нафталина одинаков и описывается формулой

$$I = I_{\text{max}} (1 - e^{-ac}), \quad (1)$$

где C — концентрация бензальдегида, a — постоянная. Интенсивность сенсibilизованной фосфоресценции, таким образом, пропорциональна

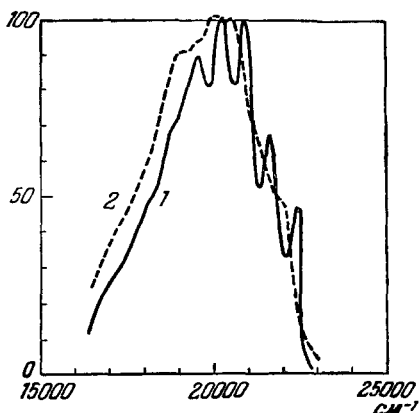
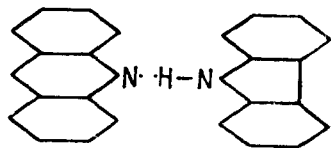


Рис. 7. Спектр фосфоресценции при 77°K кристаллов бензофенона (1) и концентрированного раствора бензофенона в петролейном эфире (2), $C_6 = 10^{-2} \text{ M}$ (из работы ¹⁵).

количеству квантов, поглощаемых донором энергии. Все эти данные не противоречат интерпретации явления сенсibilизованной фосфоресценции как «физического» процесса безызлучательного переноса энергии с возбуждением триплетного уровня.

В 1952 г. появилась работа Фергюсона и Тинсона ⁹¹, которые пытались объяснить переносом энергии между триплетными уровнями изменения в спектре люминесценции замороженного раствора бензофенона в петролейном эфире при 90°K при увеличении концентрации вещества от 10^{-4} до 10^{-2} M . Они нашли, что спектр фосфоресценции бензофенона с ростом его концентрации заметно сдвигается в длинноволновую сторону и одновременно меняет свою форму. Этот факт авторы объясняют переносом энергии на триплетный уро-

вень бензофенона. Однако измерения, проведенные нами ¹⁵, показали, что спектр концентрированного раствора бензофенона в петролейном эфире весьма близок к спектру кристаллического бензофенона при 90°K (рис. 7). Таким образом, явление сводится к выделению при замораживании из раствора в петролейном эфире бензофенона в виде мелкокристаллической взвеси при концентрации 10^{-3} — 10^{-2} M , а не объясняется переносом энергии с возбуждением триплетного уровня, как предполагали Фергюсон и Тинсон ⁹¹. Выделение кристаллов заметно и по помутнению раствора соответствующей концентрации при замораживании. В спиртово-эфирной смеси, в которой растворимость бензофенона значительно выше, подобных эффектов не наблюдается, и спектр люминесценции бензофенона остается неизменным вплоть до $C \cdot 2 \cdot 10^{-1} \text{ M}$.



Попытка обнаружить перенос энергии между молекулами карбазола и акридина, связанными водородной связью, была предпринята Эль Байоми и Каша ⁸⁸. Они показали, что флуоресценция и фосфоресценция карбазола в стеклообразном углеводородном растворителе при 77°K ($C_K = 10^{-4} \text{ M}$) обнаруживает сильное тушение в присутствии эквимольного количества акридина. Эффект тушения приписывается образованию комплекса карбазола и акридина. Влияние акридина на этилкарбазол в углеводородном растворителе или влияние акридина на карбазол в спиртовых растворах при концентрации 10^{-4} M пренебрежимо

мало, что подтверждает необходимость образования комплекса с водородной связью. Следует заметить, что тушение флуоресценции в системах с водородной связью было ранее подробно исследовано в работах Матага и Цуно¹⁰⁶.

а) Тушение и сокращение времени затухания фосфоресценции донора в присутствии акцептора. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения при сенсibilизированной фосфоресценции, естественно, сопровождается тушением люминесценции донора энергии в присутствии акцептора. Одновременно, по аналогии с резонансным тушением посторонними поглощающими веществами (см. Галанин¹³), можно ожидать сокращения времени затухания фосфоресценции (τ) донора в присутствии акцептора. На заметное уменьшение интенсивности фосфоресценции бензальдегида в присутствии нафталина указывалось уже в первых работах Теренина и Ермолаева^{40, 67}. Позднее в ряде работ указанных авторов^{15, 41, 42, 44, 45, 47} были осуществлены количественные измерения хода тушения в зависимости от концентрации акцептора. Для возбуждения использовался монохроматический свет, поглощаемый только донором энергии. Для выделения нужных участков спектра в возбуждающем и излучаемом свете применялись монохроматоры с дифракционными решетками¹⁵. Измерения тушения проводились с помощью светосильной спектрометрической установки с фотоэлектрической регистрацией¹⁵. Времена затухания определялись на осциллографическом фосфороскопе Толстого и Феофилова⁷¹ ($\tau \sim 10^{-2} - 10^{-4}$ сек) и на установке с электромагнитным осциллографом ($\tau \sim 10 - 10^{-2}$ сек)⁵⁷.

Было показано^{15, 44, 45, 47}, что ход кривой тушения фосфоресценции донора энергии как функции концентрации акцептора хорошо описывается формулой

$$\frac{q_0}{q} = e^{\alpha C}, \quad (2)$$

где q_0 — квантовый выход фосфоресценции донора в отсутствие акцептора, q — то же в присутствии акцептора в концентрации C [M] и α — постоянная размерностью M^{-1} . На рис. 8 приведены зависимости тушения фосфоресценции карбазола и фенантрена от концентрации акцептора — нафталина, а также тушение фосфоресценции бензофенона от концентрации акцептора — 1-бромнафталина, нанесенные в полулогарифмическом масштабе. Как видно из рис. 8, экспериментальные точки очень хорошо укладываются на прямую линию вплоть до самой высокой исследованной концентрации акцептора. Фосфоресценция карбазола при этом тушится в 40 раз, бензофенона в 10 раз. К сожалению, ограниченная растворимость нафталина и его производных в сп. + эф. смеси при низкой

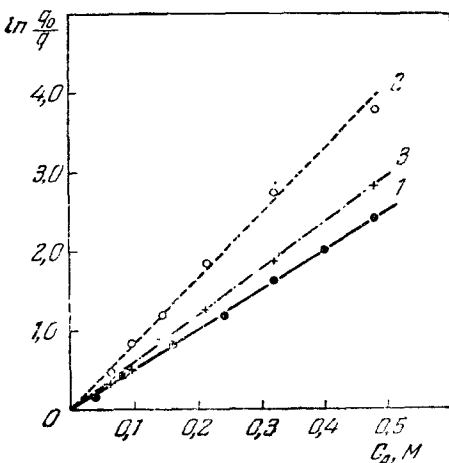


Рис. 8 Зависимость натурального логарифма величины тушения фосфоресценции донора энергии ($\ln q_0/q$) от концентрации акцептора C_A для различных комбинаций донора и акцептора. 1 — Бензофенон + 1-бромнафталин; 2 — карбазол + нафталин; 3 — фенантрен + нафталин в растворе сп. + эф. при 90° К. Возбуждение в области спектра, где поглощают только молекулы донора энергии, $\lambda \approx 3650$ Å для бензофенона (1) и $\lambda \approx 3340$ Å для карбазола и фенантрена (2 и 3) (из работы 47).

температуре не позволила проверить выполнимость формулы (2) в еще более широком интервале концентраций.

Экспоненциальная зависимость величины тушения q_0/q от концентрации была впервые теоретически выведена Ф. Перреном¹¹² для концентрационного тушения флуоресценции красителей (см. также Фёрстер¹⁰). Перрен предположил, что если около возбужденной молекулы в «сфере действия тушения» v находится другая тушащая молекула, возбужденная молекула «мгновенно» дезактивируется без излучения. С другой стороны, молекула тушителя, находящаяся вне указанного объема v вокруг возбужденной молекулы, не оказывает никакого действия на возбужденную молекулу. Кроме того, предполагается, что за время жизни возбужденного состояния не происходит заметного изменения положения молекул, т. е. рассматриваются только очень вязкие или твердые растворы. В таком случае излучают лишь те возбужденные молекулы, около которых в «сфере действия» v отсутствуют молекулы тушителя. Если концентрация тушителя $C[M]$, то это соответствует $N'C = 6,02 \cdot 10^{20}$ С молекул в $см^3$. Согласно статистическим законам вероятность отсутствия в объеме v около возбужденной частицы молекулы тушителя равна

$$p = \lim_{N'C \rightarrow \infty} (1 - v)^{N'C} = e^{-vN'C};$$

так как p пропорционально выходу флуоресценции (q), получаем формулу Перрена

$$\frac{q_0}{q} = \frac{I_0}{I} = e^{vN'C}. \quad (3)$$

Таблица V

Сферы действия тушения и кваптовые выходы в явлении сенсibilизованной фосфоресценции *). (По данным работы 47.)

№	Донор	Акцептор	$v \cdot 10^{21},$ см ³	R, Å	$\gamma = \frac{q_A}{q_{0Д} - q_{Д}}$
1	Бензальдегид	Нафталин	6,8**)	12	0,13**)
2	»	1-Хлорнафталин	7,0	12	0,22
3	»	1-Бромнафталин	7,2	12	0,27
4	Бензофенон	Нафталин	8,6	13	0,07
5	»	1-Метилнафталин	9,5	13	0,07
6	»	1-Хлорнафталин	9,5	13	0,12
7	»	1-Бромнафталин	8,6	13	0,20
8	»	1-Иоднафталин	8,6	13	0,35
9	»	Хинолин	7,2	12	0,14
10	Ацетофенон	Нафталин	6,0	11	0,10
11	n-Хлорбензальдегид	»	6,7	12	0,14
12	»	1-Бромнафталин	6,2	11	0,49
13	o-Хлорбензальдегид	Нафталин	5,4	11	0,11
14	m-Иодбензальдегид	»	5,8	11	0,11
15	»	1-Бромнафталин	5,7	11	0,30
16	Ксантон	Нафталин	9,2	13	0,11
17	Антрахинон	»	5,9	11	0,10
18	»	1-Бромнафталин	7,6	12	0,27
19	Трифениламин	Нафталин	9,3	13	0,07
20	Карбазол	»	14	15	0,08
21	Фенаптрин	»	10	13	0,30
22	»	1-Хлорнафталин	11	14	0,73
23	»	1-Бромнафталин	11	14	0,99

*) Все измерения проводились в спиртово-эфирной смеси при 90 или 77° К. Для № 1—16 возбуждение осуществлялось ртутной линией у 3650 Å, для № 17—23 — у 3340 Å.

**) Точность определения величин v и $q_A/(q_{0Д} - q_{Д})$ составляет 10—15%.

Формула Перрена (3), естественно, справедлива лишь в том случае, если молекулы донора и акцептора энергии не образуют ассоциаций (например, через водородную связь) или молекулярных комплексов другого типа. Для доноров и акцепторов, приведенных в табл. III, образование таких ассоциаций в применявшемся растворителе (сп. + эф.) весьма маловероятно.

То, что падение выхода флюоресценции донора с ростом концентрации акцептора описывается формулой Перрена, свидетельствует о довольно хорошо ограниченной «сфере действия» тушения в явлении сенсibilизированной флюоресценции. Эта формула позволяет также из наклона прямой $\ln(q_0/q)$ определить «сферу действия» тушения для различных комбинаций донора и акцептора энергии:

$$v = \frac{\ln(q_0/q)}{CN'} \quad (4)$$

В табл. V приведены определенные по этой формуле в работе ⁴⁷ «сферы действия тушения» для различных комбинаций донора и акцептора энергии в твердых растворах при низкой температуре.

Как видно из табл. V, размеры сфер действия тушения для переноса по триплетным уровням несколько превышают объемы молекул, оцениваемые из размеров взаимодействующих молекул. В табл. V приведены также величины расстояний (R) между центрами взаимодействующих молекул, на которых происходит безызлучательный перенос энергии. R вычислялось в предположении, что обе молекулы имеют сферическую форму.

Следует заметить, что хотя присутствие акцептора в высокой концентрации сильно тушит флюоресценцию донора, оно не влияет на интенсивность его флюоресценции (рис. 9) в том случае, когда последняя наблюдается (№ 19—23 в табл. V).

Как было показано в работах Вавилова ^{1, 32}, зависимости величин концентрационного тушения и тушения посторонними поглощающими веществами флюоресценции от концентрации тушителей в растворах не могут быть описаны формулой Перрена (3). В этом случае сила взаимодействия между возбужденной и невозбужденной молекулами, приводящая к переносу энергии по диполь-дипольному индуктивно-резонансному механизму, убывает пропорционально обратной величине шестой степени расстояния между ними. Экспоненциальная зависимость q_0/q от концентрации акцептора при сенсibilизированной флюоресценции свидетельствует о том, что зависимость взаимодействия между триплетной молекулой донора и невозбужденной акцептора от расстояния между ними лучше согласуется с предположением, положенным в основу вывода формулы Перрена (3), чем в случае индуктивно-резонансных взаимодействий. Очевидно, что зависимость q_0/q от концентрации тушителя в вязких средах будет тем лучше описываться формулой (3), чем круче падает с расстоянием сила взаимодействия между молекулами донора и акцептора энергии. Отсюда можно заключить, что сила взаимодействия, приводящего к безызлучательному

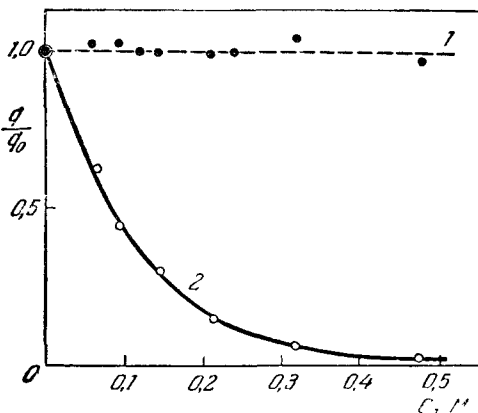


Рис. 9. Зависимость относительных выходов q/q_0 флюоресценции (1) и фосфоресценции (2) карбазола от концентрации нафталина (C_A) в растворе сп. + эф. 90° K, $\lambda_{\text{возб}} \approx 3340 \text{ \AA}$, $C_K = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

переносу энергии при сенсibilизованной флюоресценции, падает с увеличением расстояния между молекулами быстрее, чем R^{-6} .

В работе ⁴¹ было обнаружено сокращение времени затухания флюоресценции донора в присутствии высоких концентраций акцептора (рис. 10). Следует сразу оговориться, что наличие сокращения τ не согласуется строго с предположением о хорошо ограниченной «сфере действия» тушителя. С другой стороны, величина, количественно характеризующая сокращение времени затухания донора τ_0/τ , увеличивается с ростом концентрации акцептора гораздо медленнее, чем тушение q_0/q . Уменьшение времени затухания донора (τ_0/τ) происходит ¹⁵ приблизительно в десять раз медленнее по сравнению с тушением его же флюоресценции (q_0/q). Было замечено ¹⁵ также, что закон затухания флюоресценции донора в присутствии акцептора становится сильно неэкспоненциальным. Неэкспоненциальность проявляется в данном случае в невозможности

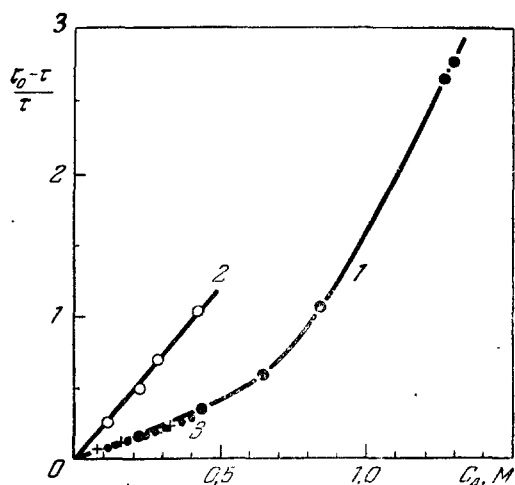


Рис. 10. Сокращение времени затухания флюоресценции донора энергии $(\tau_0 - \tau)/\tau$ в присутствии акцептора в зависимости от концентрации последнего, в растворе сп.+эф. 90° К.

1 — Бензофенон ($C_6 = 2 \cdot 10^{-2}$ М) + 1-метилнафталин;
2 — карбазол ($C_K = 10^{-2}$ М) + нафталин; 3 — бензальдегид ($C_6 = 2 \cdot 10^{-2}$ М) + нафталин (из работы ⁴¹).

энергии в вязких растворах со временем после начала затухания флюоресценции, т. е. так называемым эффектом «обеднения» раствора по мере затухания возбужденными молекулами, имеющими в близком соседстве невозбужденную тушащую молекулу. Последнее обусловлено быстрым спаданием вероятности переноса энергии с расстоянием между взаимодействующими молекулами. Этот эффект должен приводить к отступлению от экспоненциального характера затухания люминесценции, наибольшим при «мгновенном», т. е. кратковременным по сравнению с τ , возбуждении и к наблюдаемому приблизительно в два раза более быстрому падению выхода флюоресценции q_0/q по сравнению с уменьшением флуориметрического времени затухания флюоресценции донора τ_0/τ .

Как уже отмечалось, в случае сенсibilизованной флюоресценции наблюдается приблизительно в десять раз более медленное относительное уменьшение τ послесвечения донора по сравнению с тушением в присутствии той же концентрации акцептора. Последнее, так же как

спрямления кривой затухания флюоресценции донора энергии на экране трубки осциллографического флюороскопа Толстого и Феофилова ⁷¹.

Причины расхождения между величиной тушения (q_0/q) и величиной сокращения времени затухания (τ_0/τ) донора энергии в случае переноса энергии в вязких или твердых растворах рассмотрены (Галанин ³⁷, Фёрстер ^{93, 94}, Свешников, Широков ⁶³) в применении к концентрационному тушению и тушению посторонними поглощающими веществами флюоресценции красителей. В этих работах было показано, что меньшее влияние увеличения концентрации тушителя на τ по сравнению с интенсивностью вызвано уменьшением вероятности переноса

и экспоненциальная зависимость тушения от концентрации акцептора, свидетельствует о весьма быстром спадаении силы взаимодействия между триплетной и невозбужденной ароматическими молекулами, приводящего к безызлучательному переносу энергии между ними. Крутое падение сил взаимодействия проявляется в неэкспоненциальности затухания фосфоресценции донора в присутствии акцептора энергии, несмотря на неблагоприятные условия его наблюдения в случае осциллографического фосфороскопа *).

б) К в а н т о в ы е в ы х о д ы с е н с и б и л и з о в а н н о й ф о с ф о р е с ц е н ц и и. Большой интерес представляет также измерение коэффициента использования энергии электронного возбуждения, безызлучательно передающейся в явлении сенсibilизированной фосфоресценции. Указанный коэффициент использования можно характеризовать отношением числа квантов, излученных в виде сенсibilизированной фосфоресценции акцептора, к числу потухнувших квантов фосфоресценции донора.

В работах ^{13, 42, 44, 45} было измерено отношение квантовой интенсивности сенсibilизированной фосфоресценции акцептора ($q_{с.ф.А}$ **) к квантовой интенсивности фосфоресценции донора ($q_{Д}$ **) в зависимости от концентрации донора и акцептора при возбуждении в длинноволновой полосе поглощения донора (акцептор возбуждающего света не поглощает).

Величина $q_{с.ф.А}/q_{Д}$ определялась в этих условиях из отношения площадей спектров фосфоресценции обоих веществ, пересчитанных на квантовую интенсивность. Как видно из рис. 4, благодаря достаточной характеристичности спектров свечение акцептора (на рис. 4—1-бромнафталин) можно надежно отделить от люминесценции донора (на рис. 4—бензофенон). Было показано ¹⁵, что увеличение концентрации донора (бензофенона) на два порядка от $2 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-1}$ М при постоянной концентрации акцептора в пределах погрешности опытов не влияет на отношение выходов $q_{с.ф.А}/q_{Д}$. С другой стороны, увеличение концентрации акцептора энергии сопровождается быстрым ростом указанного отношения $q_{с.ф.А}/q_{Д}$ (рис. 11).

Зная при данной концентрации акцептора величины $q_{с.ф.А}/q_{Д}$ и $q_{0Д}/q_{Д}$, можно определить отношение квантовой интенсивности сенсibil-

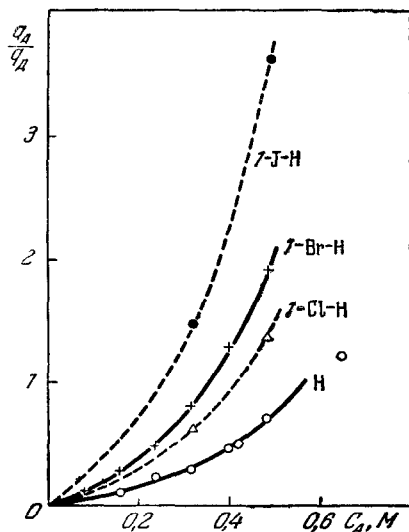


Рис.11. Зависимость величины отношения выходов сенсibilизированной фосфоресценции и фосфоресценции донора (бензофенона $C_Б = 2 \cdot 10^{-2}$ М) от концентрации акцепторов ($C_А$).
H—нафталин, 1-Cl-N—1-хлорнафталин, 1-Br-N—1-бромнафталин, 1-J-N—1-йоднафталин (из работы ⁴⁵).

*) Наиболее благоприятным для наблюдения отступлений от экспоненциальности затухания свечения при наличии переноса энергии является случай «мгновенного», т. е. короткого по сравнению с исследуемым временем, затухания однократного возбуждения. В осциллографическом же фосфороскопе происходит периодическое возбуждение образца довольно длительными прямоугольными импульсами возбуждающего света (см. описание осциллографического фосфороскопа в работе ⁷¹).

**) Величины $q_{с.ф.А}$ и $q_{Д}$ пропорциональны абсолютным квантовым выходам соответствующих процессов излучения, хотя в данном случае нас интересуют лишь их отношения.

лизированной фосфоресценции к потушенной части свечения донора энергии $q_{с.ф.А}/(q_{0Д}-q_{Д})$, где $q_{0Д}$ и $q_{Д}$ — квантовые интенсивности фосфоресценции донора соответственно в отсутствие и в присутствии акцептора энергии. Отношение $\gamma = q_{с.ф.А}/(q_{0Д}-q_{Д})$ было названо нами квантовым выходом сенсibilизированной фосфоресценции. Его можно вычислить из непосредственно определяемых экспериментальных данных о $q_{с.ф.А}/q_{Д}$ и $q_{0Д}/q_{Д}$ по формуле

$$\gamma = \frac{q_{с.ф.А}}{q_{0Д}-q_{Д}} = \frac{q_{с.ф.А}}{q_{Д}} \cdot \left(\frac{q_{0Д}}{q_{Д}} - 1 \right)^{-1} \quad (5)$$

или определить графически. Пример приведен на рис. 12, где γ равно отношению площадей под спектрами сенсibilизированного свечения (вертикальная штриховка) и разницы площадей непотушенного и потушенного спектров донора (горизонтальная штриховка).

На независимость величины тушения ($q_{0Д}/q_{Д}$) и $q_{с.ф.А}/q_{Д}$ от концентрации в растворе молекул донора энергии уже указывалось выше. Естественно, что и квантовый выход сенсibilизированной фосфоресценции не зависит от концентрации донора энергии. Сложнее обстоит дело с зависимостью

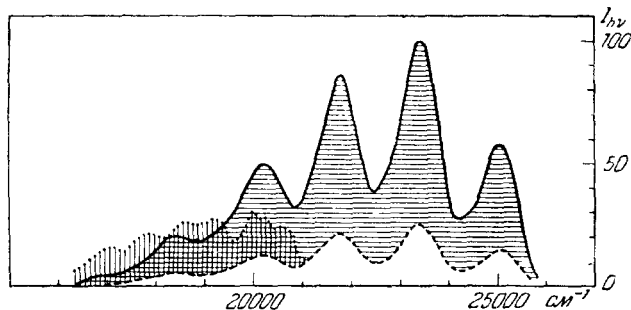


Рис. 12. Графическое определение квантового выхода сенсibilизированной фосфоресценции (γ).

1 — Спектр фосфоресценции бензофенона, $C_6 = 2 \cdot 10^{-2} M$ (сплошная линия); 2 — спектр бензофенона ($C_6 = 2 \cdot 10^{-2} M$) в присутствии 1-бромнафталина в концентрации $3,2 \cdot 10^{-1} M$ (пунктир); 3 — спектр сенсibilизированной фосфоресценции 1-бромнафталина (точки). Все спектры пересчитаны на квантовую интенсивность в шкале $\gamma = \frac{q_{с.ф.А}}{q_{0Д}-q_{Д}}$ равно отношению площадей, вертикально и горизонтально заштрихованных на рисунке.

γ от концентрации в растворе акцептора энергии (C_A), так как входящие в формулу (5) величины $q_{с.ф.А}/q_{Д}$ и $q_{0Д}/q_{Д}$ по отдельности сильно зависят от C_A .

В табл. VI приведены значения квантового выхода сенсibilизированной фосфоресценции при различных концентрациях акцептора в пределах от $6 \cdot 10^{-2}$ до $4,8 \cdot 10^{-1} M$ для четырех комбинаций донора и акцептора энергии.

Как видно из приведенных в табл. VI данных, величина γ для всех исследованных комбинаций в пределах погрешности опыта не зависит от концентрации акцептора энергии *). Таким образом, величина квантового выхода сенсibilизированной фосфоресценции является константой, опре-

*) В то же время величина абсолютного квантового выхода сенсibilизированной фосфоресценции $q_{с.ф.А}$ будет зависеть как от используемого донора, так и от концентрации акцептора.

деляемой выбранной комбинацией донора и акцептора энергии *). Средние значения величины γ для большого набора различных комбинаций молекул донора и акцептора энергии ⁴⁷ приведены в последнем столбце

Таблица VI

Квантовые выходы сенсibilизированной фосфоресценции $\gamma = q_{\text{с.ф.}} A / (q_{0\text{Д}} - q_{\text{Д}})$ при различных концентрациях акцептора в сп. + эф. при 77° К. (Заимствована из работы ⁴⁹.)

Донор+акцептор Концентрация акцептора (M) при 77° К	$\gamma = q_{\text{с.ф.}} A / (q_{0\text{Д}} - q_{\text{Д}})$			
	Бензофенон *) + 1-бромнафталин	Фенантрен *) + нафталин	Фенантрен **) + 1-хлорнафталин	Карбазол **) + нафталин
$6,3 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	0,085***)
$9,5 \cdot 10^{-2}$	0,21	0,32	—	0,083
$1,42 \cdot 10^{-1}$	0,16	0,31	—	0,080
$2,13 \cdot 10^{-1}$	0,21	0,32	0,73	0,070
$3,2 \cdot 10^{-1}$	0,20	0,30	0,67	0,074
$4,8 \cdot 10^{-1}$	0,19	0,26	0,67	0,075

*) $\lambda_{\text{возб}} = 3650 \text{ \AA}$.
 **) $\lambda_{\text{возб}} = 3340 \text{ \AA}$.
 ***) Погрешность измерений квантового выхода сенсibilизированной фосфоресценции составляет 15—20%.

табл. V. Как следует из нее, численные значения квантовых выходов сенсibilизированной фосфоресценции для исследованных случаев колеблются от 0,07 до 1,0 и зависят как от молекулы донора, так и от молекулы акцептора. Интересно отметить, что для комбинации одного какого-либо донора с различными акцепторами величина γ всегда растет в ряду акцепторов: нафталин, 1-хлорнафталин, 1-бромнафталин и 1-йоднафталин (табл. VII).

Таблица VII

Изменение квантового выхода сенсibilизированной фосфоресценции ($\gamma = q_{\text{с.ф.}} A / (q_{0\text{Д}} - q_{\text{Д}})$) в ряду 1-галогеннафталинов в качестве акцептора энергии. Всё в смеси сп. + эф. при 77° К. (По данным работы ⁴⁷.)

Донор \ Акцептор	Бензофенон	Бензальдегид	m-Подбензальдегид	Фенантрен
Нафталин	0,07	0,13	0,11	0,30
1-Хлорнафталин	0,12	0,22	—	0,73
1-Бромнафталин	0,20	0,27	0,30	1,00
1-Йоднафталин . .	0,35	—	—	—

Для выяснения причин, определяющих величину квантового выхода сенсibilизированной фосфоресценции (γ), в работах Ермолаева и

*) Возможно, что на величину квантового выхода сенсibilизированной фосфоресценции может влиять выбор растворителя, однако этот вопрос не исследовался. Все количественные измерения в работах ⁴⁷, ⁴⁹, ⁷⁰ проводились в смеси сп. + эф. при 77 или 90° К.

Теренина^{49, 51, 70} проведено сопоставление квантовых выходов сенсibilизированной флуоресценции с абсолютными квантовыми выходами обычной флуоресценции и фосфоресценции молекул донора и акцептора энергии, измеренными в тех же условиях. Численные значения выходов удовлетворительно согласуются между собой, если считать, что процесс безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между триплетными уровнями не сопровождается тушением и что все тушение в молекулах, использованных в качестве доноров и акцепторов энергии, сосредоточено в триплетном состоянии. При таких предположениях квантовый выход сенсibilизированной фосфоресценции ($\gamma_{с.ф.}$) связан с абсолютными квантовыми выходами флуоресценции ($q_{фл.}$) и фосфоресценции ($q_{фосф.}$) донора (Д) и акцептора (А) энергии следующим соотношением:

$$\gamma_{с.ф. А} = \frac{q_{с.ф. А}}{q_{0Д} - q_{Д}} = \frac{q_{фосф. А}}{1 - q_{фл. А}} \frac{1 - q_{фл. Д}}{q_{фосф. Д}} \quad (6)$$

Формула (6) выведена в предположении, что процесс безызлучательной дезактивации молекулы из триплетного состояния в основное (процесс k_5 на рис. 1) является временным и конкурирует с излучением фосфоресценции (k_4).

Одновременно в твердом растворе в присутствии молекул акцептора имеется статистическая вероятность нахождения в «сфере действия» около триплетной молекулы донора молекулы акцептора, определяемая по формуле Перрена (3). В этом случае вместо процесса k_4 или k_5 молекула донора, дезактивируясь, отдает свою энергию акцептору.

В табл. VIII приведены данные Ермолаева⁴⁹ об абсолютных квантовых выходах флуоресценции и фосфоресценции ряда ароматических веществ в сп. + эф. при 77° К. Выходы были определены путем сравнения с квантовым выходом флуоресценции 9,10-ди-*n*-пропилантрацена, принятым за 1,00 *).

Т а б л и ц а VIII

Абсолютные квантовые выходы флуоресценции и фосфоресценции
ряда ароматических соединений в сп. + эф. при 77° К;
 $\lambda_{возб} = 3050 \text{ \AA}, 3340 \text{ \AA}$ или 3650 \AA . (Займствовано из работы⁴⁹.)

Соединение	$q_{фосф.}^*)$	$q_{фл.}^*)$
9,10-ди- <i>n</i> -пропилантрацен	0,00	1,00
Бензофенон	0,74	0,00
Бензальдегид	0,49	0,00
Ацетофенон	0,62	0,00
<i>m</i> -Йодбензальдегид	0,64	0,00
Фенантрен	0,135	0,12
Нафталин	0,03	0,29 **)
1-Хлорнафталин	0,16	0,03
1-Бромнафталин	0,14	0,60
1-Йоднафталин	0,20	0,00
1-Метилнафталин	0,023	0,43
Хинолин	0,10	0,053

*) Погрешность измерений выходов равна $\pm 20\%$.
**) Величина выхода заметно ниже, чем приведенная в статье⁹⁷.

*) По данным Вембер³⁴ квантовый выход флуоресценции 9,10-дипропилантрацена в обескислороженном спирте при 293° К равен 0,96.

В табл. IX проведено сравнение квантовых выходов сенсibilизированной фосфоресценции, определенных непосредственно из опыта (последний столбец табл. IX), с величинами, подсчитанными по формуле (6) из данных об абсолютных квантовых выходах (предпоследний столбец).

Таблица IX

Сравнение непосредственно измеренных квантовых выходов сенсibilизированной фосфоресценции с вычисленными из абсолютных квантовых выходов обычной флуоресценции и фосфоресценции молекул донора и акцептора энергии (все в сп. + эф. при 77° K). (По данным работы ⁴⁹.)

Донор	$\frac{q_{\text{фосф. Д}}}{1 - q_{\text{фл. Д}}}$	Акцептор	$\frac{q_{\text{фосф. А}}}{1 - q_{\text{фл. А}}}$	$\frac{q_{\text{фосф. А}}(1 - q_{\text{фл. Д}})}{1 - q_{\text{фл. А}} \cdot q_{\text{фосф. Д}}}$	$\gamma = \frac{q_{\text{с ф. А}}}{q_{0\text{Д}} - q_{\text{Д}}}$
Бензофенон	0,74	Нафталин	0,042	0,057	0,07
»	0,74	1-Метилнафталин	0,04	0,054	0,07
»	0,74	1-Хлорнафталин	0,165	0,22	0,12
»	0,74	1-Бромнафталин	0,14	0,19	0,20
»	0,74	1-Йоднафталин	0,20	0,27	0,35
»	0,74	Хинолин	0,105	0,14	0,14
Бензальдегид	0,49	Нафталин	0,042	0,036	0,13
»	0,49	1-Хлорнафталин	0,165	0,34	0,22
»	0,49	1-Бромнафталин	0,14	0,29	0,27
Ацетофенон	0,62	Нафталин	0,042	0,068	0,10
m-Иодбензальдегид	0,64	»	0,042	0,065	0,11
»	0,64	1-Бромнафталин	0,14	0,22	0,30
Фенантрен	0,15	Нафталин	0,042	0,28	0,30
»	0,15	1-Хлорнафталин	0,165	1,1	0,73
»	0,15	1-Бромнафталин	0,14	0,94	0,99

Сравнение двух последних столбцов таблицы показывает вполне удовлетворительное согласие. Имеющиеся в большинстве случаев расхождения в 20—30% можно отнести за счет погрешности опытов, особенно при измерениях абсолютных квантовых выходов флуоресценции и фосфоресценции при низкой температуре. Наибольшие расхождения (до 80%) наблюдаются при использовании в качестве акцептора 1-хлорнафталина. Для остальных акцепторов расхождения невелики. Эти факты позволяют считать оправданными сделанные выше предположения, а именно, 1) что акт безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения не сопровождается тушением и 2) что процессы безызлучательной конверсии электронно-возбужденной молекулы в основное состояние исследованных в работе ⁴⁹ простых ароматических соединений разыгрываются в триплетном состоянии и не зависят от способа попадания молекулы в триплетное состояние.

Таким образом, исследование квантовых выходов сенсibilизированной фосфоресценции ⁴⁹ указывает на то, что дезактивация энергии электронного возбуждения в простых ароматических молекулах протекает через триплетное состояние *).

Этот вывод весьма существен, так как в литературе по вопросу о путях дезактивации возбужденных ароматических молекул до последнего времени высказываются самые противоречивые мнения. Свешников ^{18, 60}

*) К аналогичному выводу о том, что безызлучательная дезактивация электронно-возбужденных молекул нафталина осуществляется через триплетное состояние, пришел также Робинсон ¹¹⁶ на основании сравнения времен затухания фосфоресценции обычного и полностью дейтерированного нафталина.

предполагает, что прямая безызлучательная дезактивация в основное состояние осуществляется как из флуоресцентного ($1\Gamma^*$), так и фосфоресцентного (3Γ) состояний. Каша ²⁸ считает, что безызлучательные переходы в ароматических соединениях в твердых растворах вообще отсутствуют. Жильморе, Гибс и Мак-Клюр ⁹⁷ полагают, что тушение в основном имеет место в триплетном состоянии. Зелинский, Колобков и др. ⁵³, исходя из результатов измерений выходов люминесценции и τ фосфоресценции, проведенных в основном на производных фталимида, пришли к выводу, что тушение на метастабильном триплетном уровне ароматических соединений отсутствует. Указанные авторы предполагают, что тушение осуществляется в гипотетическом промежуточном состоянии, в которое, по их мнению, молекула попадает перед переходом в триплетное состояние.

В дальнейшем ⁵¹ вывод о том, что все тушение осуществляется через триплетное состояние, был проверен с помощью сравнения квантовых выходов обычной и сенсibilизированной фосфоресценции нафталина и дифенила с выходами их дейтероаналогов. Как было показано в работах ^{98, 116}, дейтерирование нафталина приводит к увеличению τ его фосфоресценции в несколько раз (с 2,3 до 18 сек в ЭПА при 77° K). Предполагалось ¹¹⁶, что рост τ обусловлен уменьшением в дейтерированных соединениях константы скорости деградации энергии возбуждения триплетного состояния в тепло. Если это справедливо, то одновременно с ростом $\tau_{\text{фосф}}$, у дейтерированных соединений должно увеличиваться отношение $q_{\text{фосф}}/q_{\text{фл}}$ и квантовый выход сенсibilизированной фосфоресценции (γ). Проверочные опыты, проведенные в работе ⁵¹, показали приблизительно параллельное увеличение $q_{\text{фосф}}/q_{\text{фл}}$ и γ при переходе от нафталина и дифенила к октадейтеро-нафталину и декадейтеродифенилу (табл. X), что подтверждает данное

Т а б л и ц а X

Сравнение люминесцентных свойств обычных и дейтерированных углеводородов в эт. + эф. при 77° K. (По данным ⁵¹.)

	Нафталины		Дифенилы	
	C ₁₀ H ₈	C ₁₀ D ₈	C ₁₂ H ₁₀	C ₁₂ D ₁₀
$\tau_{\text{фосф}}$, сек	2,15 (2,1)	9,5 (17) *	3,4 \pm 0,1	11,3 \pm 0,4
$q_{\text{фл}}$ (отн.)	1,00	0,97 \pm 0,07	1,00	0,84 \pm 0,18
$q_{\text{фл}}$ (абс.)	0,29	0,28 \pm 0,02	0,21	0,18 \pm 0,04
$q_{\text{фосф}}/q_{\text{фл}}$	0,083 \pm 0,005	0,21 \pm 0,03	0,79 \pm 0,06	1,9 \pm 0,2
$\gamma_{\text{сенс. фосф}}^{**}$	0,07	0,21 \pm 0,05	0,16 \pm 0,05	0,34 \pm 0,08

*) В скобках по данным работ ^{98, 116}
 **) Донор энергии бензофенон.

выше объяснение величинам квантовых выходов сенсibilизированной фосфоресценции, а также является еще одним доказательством в пользу предположения о наличии временного процесса безызлучательной деградации энергии триплетного состояния в тепло. Отсутствие строгого количественного соответствия между всеми приведенными в табл. X величинами, по-видимому, обусловлено недостаточно высоким процентом дейтерирования веществ (нафталин 80% по D и дифенил 85% по D), а также низкой точностью измерения выходов, особенно для дифенилов.

На основании вывода о том, что безызлучательная деградация энергии электронного возбуждения в ароматических молекулах в твердых растворах при низкой температуре осуществляется только через триплет-

ное состояние, в работе ⁵¹ были подсчитаны константы излучательного и безызлучательного переходов из триплетного состояния в основное для 25 ароматических молекул. Эти данные приведены в табл. XI. В последнем столбце приведены данные о естественном времени жизни триплетного состояния исследованных молекул. Мы не будем обсуждать данные таблицы, так как это выходит за рамки данного обзора. Отметим только, что в противоположность мнению, высказанному в работе ¹¹⁶, об отсутствии в дейтерированном нафталине безызлучательной деградации из

Таблица XI

Константы скоростей излучательных и безызлучательных интеркомбинационных переходов в ароматических молекулах эт.-эф. 77° К *)

Соединение	k_4 (сек ⁻¹), $^3\Gamma \rightarrow ^1\Gamma$	k_5 (сек ⁻¹), $^3\Gamma \rightarrow ^1\Gamma$	$\tau_{изл} = 1/k_4$ (сек.)
<i>m</i> -Иодбензальдегид	$1,0 \cdot 10^3$	$5,5 \cdot 10^2$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Бензальдегид	$3,4 \cdot 10^2$	$3,5 \cdot 10^2$	$2,9 \cdot 10^{-3}$
Ацетофенон	$2,8 \cdot 10^2$	$1,7 \cdot 10^2$	$3,6 \cdot 10^{-3}$
Бензофенон	$1,6 \cdot 10^2$	$5,0 \cdot 10$	$6,2 \cdot 10^{-3}$
Этилфенилкетон	$\sim 1,5 \cdot 10^2$	$\sim 1,2 \cdot 10^2$	$\sim 6,7 \cdot 10^{-3}$
1-Иоднафталин	$1,0 \cdot 10^2$	$4,0 \cdot 10^2$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
1-Бромнафталин	7,0	$4,3 \cdot 10$	$1,4 \cdot 10^{-1}$
4-Фенил-4'-метоксибензофенон	2,3	1,3	$4,3 \cdot 10^{-1}$
4-Фенилбензофенон	1,6	1,7	$6,2 \cdot 10^{-1}$
4-(<i>p</i> -метоксифенил)-бензофенон	1,0	1,0	1,0
Трифениламин	$8,6 \cdot 10^{-1}$	$5,7 \cdot 10^{-1}$	1,2
1-Нитронафталин	$8,6 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10$	1,2
1-Хлорнафталин	$5,7 \cdot 10^{-1}$	1,7	1,7
1-Нафталъдегид	$3,8 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10$	2,6
Хинолин	$7,7 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10$
Карбазол	$6,9 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10$
2-Нафтилметилкетон	$5,1 \cdot 10^{-2}$	$9,8 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10$
Фенаптрин	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10$
Дифенил	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-1}$	$2,7 \cdot 10$
Декадейтеродифенил	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$5,1 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10$
1-Фторнафталин	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-1}$	$2,8 \cdot 10$
1-Метилнафталин	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-1}$	$5,0 \cdot 10$
1-Нафтол	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$5,1 \cdot 10^{-1}$	$6,3 \cdot 10$
Нафталин	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-1}$	$6,3 \cdot 10$
Октадейтеронафталин	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10$

*) Экспериментальные данные о $\tau_{фсф}$, $q_{фл}$, $q_{фсф}$ и $\gamma_{сфл}$ заимствованы из работ 13, 43, 45, 49, 51.

триплетного состояния, по нашим данным (см. табл. XI) в $C_{10}D_8$ константа скорости безызлучательного перехода $^3\Gamma \rightarrow ^1\Gamma$ в шесть раз превышает константу скорости соответствующего излучательного перехода.

Описанные факты указывают на возможность использования измерений квантовых выходов сенсibilизованной фосфоресценции для оценки величины тушения в триплетном состоянии одного из участников переноса энергии донора или акцептора энергии, если для второго компонента эта величина известна.

в) О механизме взаимодействия между молекулами, приводящего к безызлучательному переносу энергии с возбуждением триплетного уровня. Изложенный в предыдущих параграфах материал

свидетельствует о том, что сенсibilизованная фосфоресценция ароматических соединений вызвана безызлучательным переносом энергии электронного возбуждения от триплетной молекулы донора к невозбужденной молекуле акцептора с возбуждением ее непосредственно на триплетный уровень. Возникает вопрос о природе взаимодействия, приводящего к переносу энергии в этом случае.

Ранее в большом числе работ Вавилова^{1, 32}, Галанина³⁶, Фёрстера^{10, 92-94} и др.^{19, 20, 23} было показано, что за безызлучательный перенос энергии, проявляющийся в концентрационной деполяризации, концентрационном тушении флуоресценции, тушении флуоресценции посторонними поглощающими веществами и сенсibilизованной флуоресценции, ответственны индуктивно-резонансные взаимодействия возбужденной и невозбужденной молекул.

Теоретически взаимодействия такого типа были рассмотрены Ф. Перреном¹¹³, Фёрстером^{10, 92}, Галаниным и Франком³⁶, Галаниным¹³ и Декстером⁸⁶. Ниже приведена формула по Декстеру⁸⁶, определяющая константу скорости (вероятность) безызлучательного переноса энергии при индуктивно-резонансном взаимодействии диполь-дипольного типа для возбужденной донорной и невозбужденной акцепторной молекул, находящихся на расстоянии

$$k_{D^* \rightarrow A^*} = \frac{B k_{D^* \rightarrow D} k_{A^* \leftarrow A}}{n^2 R_{DA}^6 \nu_{cp}^2} \int_0^\infty F_D(\nu) \epsilon_A(\nu) d\nu, \quad (7)$$

где B — постоянная, $F_D(\nu)$ и $\epsilon_A(\nu)$ — спектры излучения донора и поглощения акцептора, нормированные на единичную площадь. Как видно из формулы (7), частота переноса прямо пропорциональна силам осцилляторов донора и акцептора энергии, относительному перекрытию спектров излучения донора и поглощения акцептора, нормированных на единичную площадь, а также R_{DA}^6 .

Если теперь взять отношение частоты переноса к частоте излучательного перехода в молекуле донора энергии $\frac{k_{D^* \rightarrow A^*}}{k_{D^* \rightarrow D}}$, то получим формулу, определяющую тушение люминесценции донора в присутствии акцептора $\frac{q_{0D} - q_D}{q_D}$. При одинаковом расстоянии между возбужденной донорной молекулой и невозбужденной акцепторной (или переходя к средним величинам, при одинаковой концентрации акцептора в растворе *) величина тушения $\frac{q_{0D} - q_D}{q_D}$ люминесценции донора будет прямо пропорциональна перекрытию нормированных спектров и силе осциллятора электронного перехода в акцепторе энергии, возбуждаемого при переносе энергии. Аналогичная зависимость от силы осциллятора перехода в акцепторе и доноре энергии имеет место и для случая взаимодействия электрического квадруполь с диполем, магнитного диполь с диполем и других случаев электромагнитного взаимодействия. Отличие заключается в зависимости силы взаимодействия от разных степеней расстояния между донором и акцептором энергии.

Экспериментально эти выводы были проверены в работе Галанина и Л. В. Левшина³⁵, которые показали, что величина сокращения $\frac{\tau_{0D} - \tau_D}{\tau_D}$

*) При этом предполагается, что перенос между возбужденной и невозбужденной молекулами донора отсутствует.

при тушении флуоресценции посторонними поглощающими веществами приблизительно пропорциональна среднему коэффициенту поглощения тушителя, усредненному по спектру флуоресценции, и почти не зависит от τ флуоресценции донора, несмотря на изменение τ на несколько порядков.

Кроме индуктивно-резонансного типа взаимодействия, к безызлучательному переносу приводят также обменно-резонансные взаимодействия. Такого типа взаимодействия были рассмотрены в работе Декстера⁸⁶. В случае обменно-резонансных взаимодействий между триплетной и невозбужденной молекулами вероятность безызлучательного переноса энергии уже не будет прямо пропорциональна силе осциллятора триплет-синглетного перехода в молекуле донора.

Для выяснения механизма взаимодействия, приводящего к переносу энергии между триплетной и невозбужденной молекулами, Ермолаев и Теренин^{15, 44, 45} исследовали зависимость величины тушения люминесценции донора энергии от силы осциллятора триплет-синглетного перехода в акцепторе. Кроме силы осциллятора возбуждаемого электронного перехода в акцепторе энергии, величина тушения, определяемая по формуле $(q_{0д} - q_{д})/q_{д}$, зависит также от перекрытия спектров излучения донора со спектром поглощения акцептора, соответствующим в нашем случае прямому переходу из основного состояния молекулы в триплетное. Спектр поглощения, соответствующий переходу $^3G_A \leftarrow ^1G_A$, непосредственно измерить весьма трудно из-за его очень малой интенсивности. Можно считать, однако, что он приблизительно зеркально симметричен спектру излучения фосфоресценции.

Таким образом, для выяснения влияния силы осциллятора триплет-синглетного перехода в акцепторе энергии на величину тушения нужно в качестве акцепторов использовать вещества, имеющие сильно различающиеся константы излучательного перехода из триплетного состояния в основное k_4 и одинаковые по положению и структуре спектры фосфоресценции. Указанным условиям хорошо удовлетворяют нафталин и его галогенпроизводные: 1-хлорнафталин, 1-бромнафталин и 1-йоднафталин. Как видно из рис. 13, спектры фосфоресценции этих акцепторов по положению

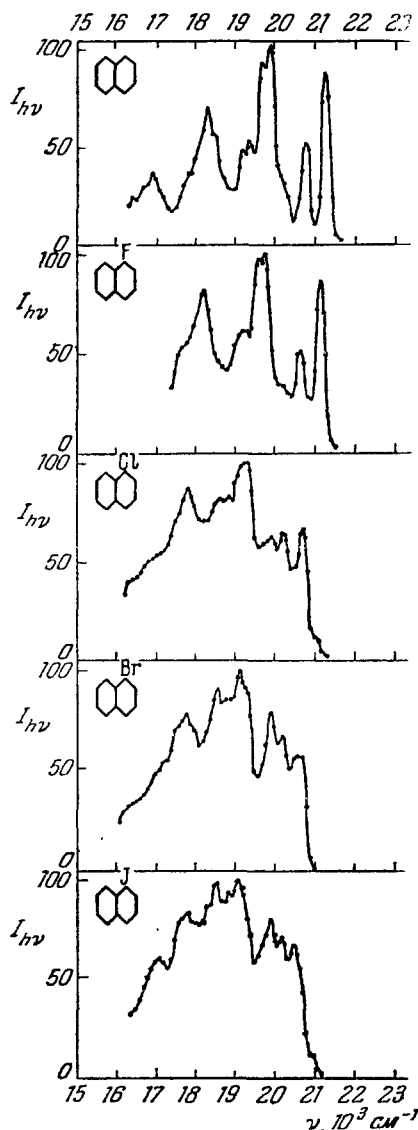


Рис. 13. Спектры фосфоресценции нафталина, 1-фтор-, 1-хлор-, 1-бром- и 1-йоднафталинов, сп.+эф при 77°K; $\lambda_{возб} \approx 3030-3130 \text{ \AA}$, $C = 10^{-2}-10^{-1} \text{ M}$.

По оси ординат отложено квантовое распределение интенсивности. По оси абсцисс ν в 1000 см^{-1} (из работы¹⁵).

и структуре весьма близки друг к другу, но сильно отличаются по константам скорости k_{4A} (табл. XII). Следовательно, если взять донор энергии, у которого триплетный уровень расположен на 3000—4000 см^{-1} выше, чем у указанных производных нафталина, например, бензальдегид

Таблица XII

Тушение фосфоресценции доноров ($C_D = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $\lambda_{\text{возб}} = 3650 \text{ \AA}$) в присутствии различных акцепторов энергии в концентрации $3,2 \cdot 10^{-1} \text{ M}$. Растворитель: сн. + эф при 77° К. (Заимствована из работы ⁴⁵.)

Акцептор	Донор k_{4A} (сек ⁻¹). $^3\Gamma_A \rightarrow ^1\Gamma_A$	$\frac{I_{0D} - I_D}{I_D}$	
		Бензофенон	Бензальдегид
Нафталин	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \pm 0,9^*)$	$2,7 \pm 0,6$
1-Метилнафталин	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \pm 1,2$	—
1-Хлорнафталин	$5,7 \cdot 10^{-1}$	$5,2 \pm 1,2$	$2,8 \pm 0,7$
1-Бромнафталин	7,0	$4,3 \pm 0,9$	$3,0 \pm 0,8$
1-Йоднафталин	$1,0 \cdot 10^2$	$4,3 \pm 0,9$	—

*) Значительная погрешность определялась трудностями количественных измерений интенсивности люминесценции при температуре жидкого азота.

или бензофенон *), то можно считать перекрытие спектров излучения молекулы донора со всеми указанными производными нафталина приблизительно постоянным, что позволяет выделить влияние на перенос энергии при сенсibilизированной фосфоресценции изменения вероятности излучательного $^3\Gamma_A \longleftrightarrow ^1\Gamma_A$ перехода в акцепторе.

Результаты ^{15, 44, 45} измерения тушения фосфоресценции бензофенона и бензальдегида нафталином и его 1-галогенпроизводными показали, что величина тушения свечения донора в присутствии различных акцепторов в одинаковой молярной концентрации одна и та же в пределах погрешности опыта для нафталина, 1-хлорнафталина, 1-бромнафталина и 1-йоднафталина, несмотря на увеличение в несколько тысяч раз силы осциллятора перехода $^3\Gamma \rightarrow ^1\Gamma$ в 1-йоднафталине по сравнению с нафталином. Данные о тушении приведены в табл. XII.

Тождественность величины тушения люминесценции донора двумя акцепторами (1-хлорнафталин и 1-бромнафталин), силы осцилляторов $^3\Gamma \longleftrightarrow ^1\Gamma$ -переходов в которых отличаются в двенадцать раз, при всех исследованных концентрациях акцепторов показана на рис. 14.

Все это свидетельствует о независимости вероятности безызлучательного переноса энергии в случае сенсibilизированной фосфоресценции от силы осциллятора $^3\Gamma \longleftrightarrow ^1\Gamma$ -электронного перехода в акцепторе. Таким образом, сенсibilизированная фосфоресценция не может быть объяснена индуктивно-резонансным взаимодействием любого типа (электрическое диполь-дипольное, электрическое квадруполь-дипольное, магнитное диполь-дипольное взаимодействие и т. д.).

Оценка «критического расстояния» переноса, произведенная Ермолаевым ^{15, 45} по формуле Фёрстера для взаимодействия двух электриче-

*) В случае использования донора энергии, высота триплетного уровня которого будет лишь немного выше высоты триплетного уровня нафталина (например, фенантрен или антрахинон), небольшие изменения высоты триплетного уровня 1-галогенпроизводных бензола будут заметно влиять на величину интеграла перекрытия, которую уже нельзя будет принять постоянной даже приблизительно.

ских диполей, также дала для пары бензофенон + нафталин величину $R = 1,1 \text{ \AA}^*$), что более чем на порядок меньше экспериментального значения для этой же пары $R = 13 \text{ \AA}$.

Основываясь на этих фактах, Ермолаев и Теренин^{15, 44, 45} интерпретировали явление переноса энергии при сенсibilизированной флуоресценции с помощью обменно-резонансных взаимодействий между триплетной молекулой донора энергии и невозбужденной молекулой акцептора. Межмолекулярные взаимодействия обменно-резонансного типа, приводящие к безызлучательному переносу энергии электронного возбуждения в конденсированных системах, были теоретически рассмотрены в работе Декстера⁸⁶. Обменно-резонансные эффекты имеют квантовую природу и не могут быть поняты с позиции классической физики, в противоположность индуктивно-резонансным взаимодействиям³⁶. Обменно-резонансные взаимодействия проявляются при перекрытии периферийных частей электронных оболочек молекул донора и акцептора энергии. Матричный элемент обменного взаимодействия возбужденной молекулы донора (D^*) и невозбужденной акцептора (A) имеет вид⁸⁶

$$\langle H \rangle = \int \psi_D^*(\mathbf{r}_1) \psi_A^*(\mathbf{r}_2) H \psi_A(\mathbf{r}_1) \times \\ \times \psi_D(\mathbf{r}_2) \chi_D^*(\sigma_1) \chi_A^*(\sigma_2) \chi_A(\sigma_1) \times \\ \times \chi_D(\sigma_2) d\tau, \quad (8)$$

где штрих означает возбужденное состояние, а звездочка — комплексно-сопряженную величину. Из волновых функций состояний молекул $\psi(\mathbf{r}, \sigma) = \varphi(\mathbf{r}) \chi(\sigma)$ выделяются спинные части $\chi(\sigma)$. Поскольку H не является оператором над $\chi(\sigma)$, то указанный интеграл не равен нулю лишь в том случае, если спиновая его часть не равна нулю. Отсюда получается правило отбора: обменный интеграл не равен нулю только тогда, когда $\chi_D' = \chi_A$ и $\chi_A = \chi_D$, в то же время χ' не обязательно равен χ , т. е. спинные функции обеих молекул могут изменяться подобным образом. Последнее правило аналогично правилу Вигнера¹²⁰, на выполнимость которого в случае сенсibilизированной флуоресценции Теренин и Ермолаев^{40, 67} указывали уже в первых работах, посвященных этому явлению.

Вероятность переноса энергии по обменно-резонансному механизму может быть написана согласно Декстеру⁸⁶ в форме

$$k_{D^* \rightarrow A^*}(\text{обм.}) = \frac{2\pi}{\hbar} Z^2 \int_0^\infty F_D(\nu) \varepsilon_A(\nu) d\nu, \quad (9)$$

где $F_D(\nu)$ — квантовый спектр излучения донора, а $\varepsilon_A(\nu)$ — спектр поглощения акцептора, причем оба спектра нормированы на единичную площадь. Указанный интеграл аналогичен интегралу перекрытия в формуле для вероятности переноса энергии по индуктивно-резонансному механизму (см. формулу (7)).

*) Следует заметить, что формула Фёрстера на таких расстояниях уже неприменима.

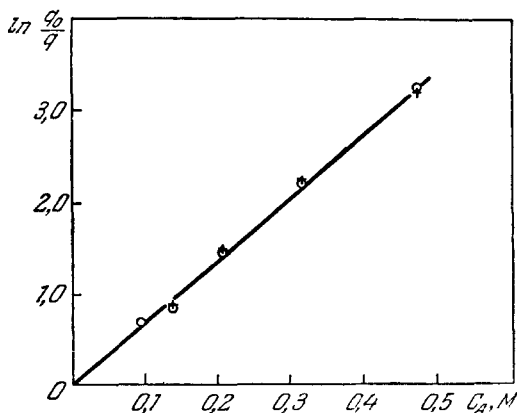


Рис. 14. Сравнение тушения флуоресценции фенантрена 1-хлорнафталином (+) и 1-бромнафталином (о), сп.+эф. при 90° K, $\lambda_{\text{возб}} = 3340 \text{ \AA}$, $C_\Phi = 4 \cdot 10^{-3} M$.

Смысл интеграла перекрытия можно трактовать согласно Галанину¹³ как проявление принципа Франка—Кондона для безызлучательного переноса энергии между молекулами *). В отличие от случая индуктивно-резонансного взаимодействия, где все члены, входящие в выражение для вероятности безызлучательного переноса, можно определить из оптических экспериментов, Z^2 в выражении (9) не может быть определен непосредственно из оптических данных. По оценке Декстера⁸⁶ Z^2 изменяется приблизительно как $Ye^{-2R/L}$, где Y — безразмерная величина много меньше 1, R — расстояние между молекулами донора и акцептора энергии, а L — средний эффективный борковский радиус возбужденной молекулы донора и невозбужденной акцептора. Экспоненциальный множитель появляется вследствие того, что электронная плотность в молекуле, начиная с некоторой точки, спадает с расстоянием по экспоненте. Таким образом, при обменно-резонансных взаимодействиях вероятность переноса энергии экспоненциально уменьшается с увеличением расстояния между молекулами, т. е. гораздо быстрее, чем в случае взаимодействия двух электрических диполей (7). Это можно трактовать так, что при обменно-резонансных взаимодействиях триплетная молекула донора имеет довольно хорошо ограниченную сферу действия, при попадании в которую молекулы акцептора происходит «мгновенный» перенос энергии от первой молекулы ко второй. С этими представлениями хорошо согласуется наблюдаемый в случае сенсibilизированной фосфоресценции экспоненциальный характер роста величины тушения свечения донора с увеличением концентрации акцептора, а также большое расхождение в величине тушения и сокращения времени затухания донора в присутствии одинаковой концентрации акцептора (см. выше § 2, а).

Следует сразу оговориться, что наложение электронных оболочек молекул донора и акцептора энергии, достаточное для наличия процесса переноса энергии по обменно-резонансному механизму, не сказывается сколько-нибудь заметно на положении электронных уровней молекул акцептора и на вероятности переходов между ними **). Как было показано в начале данного параграфа (см. рис. 4), спектр фосфоресценции акцептора энергии остается неизменным независимо от того, возбуждается ли он в собственной полосе поглощения или путем безызлучательного переноса энергии от донора, поглощающего возбуждающую радиацию **). Время затухания послесвечения акцептора также сохраняется постоянным в обоих рассмотренных случаях (см. табл. IV).

Обменно-резонансные взаимодействия должны иметь место не только в случае переноса энергии от триплетной молекулы к невозбужденной, но и для синглетной возбужденной молекулы, окруженной невозбужденными синглетными молекулами акцептора, имеющими более низкий флуоресцентный уровень. Безызлучательный перенос энергии по обменно-резонансному механизму в этом случае также разрешен спиновыми правилами отбора. Однако в случае разрешенных переходов еще до сближения возбужденной молекулы донора с молекулой акцептора, необходи-

) Необходимость перекрытия спектров $^3\Gamma \leftarrow ^1\Gamma$ поглощения акцептора со спектром $^3\Gamma \rightarrow ^1\Gamma$ излучения донора является дополнительным ограничением, выполнение которого необходимо для осуществления триплет-триплетного переноса между молекулами (кроме ограничений, приведенных на стр. 15). Однако оно практически, по-видимому, всегда выполняется, если выполнено условие (1), т. е. триплетный уровень донора выше триплетного уровня акцептора, так как спектры переходов $^3\Gamma_A \leftarrow ^1\Gamma_A$, $^3\Gamma_A^ \leftarrow ^1\Gamma_A$, $^3\Gamma_A^* \leftarrow ^1\Gamma_A$ и т. д. в ароматических молекулах имеют размытую структуру и налагаются друг на друга.

**) Мы не принимаем во внимание очень незначительные сдвиги спектров, которые вызываются изменением показателя преломления и диэлектрической постоянной среды при добавлении в растворитель молекул акцептора энергии.

мого для наложения их электронных оболочек, появляются силы индуктивно-резонансного взаимодействия электромагнитных полей, которые приводят к безызлучательному переносу энергии электронного возбуждения. Силы индуктивно-резонансного взаимодействия спадают с увеличением расстояния между молекулами гораздо медленнее, чем обменно-резонансные силы, и поэтому перенос энергии осуществляется на расстояниях порядка 40—60 Å, что заметно превышает расстояния, необходимые для переноса по обменно-резонансному механизму ($R \sim 10\text{--}15\text{Å}$). Обменно-резонансные взаимодействия выступают на первый план тогда, когда соответствующий электронный переход в акцепторе запрещен (запретом интеркомбинаций или другими запретами). Обменно-резонансные взаимодействия могут проявляться также при близком взаимодействии молекул при высоких концентрациях акцептора, которые имеют место, например, в жидкостных сцинтилляторах при ассоциациях молекул или в кристаллах.

В то же время, как это впервые было отмечено Фёрстером²⁴, запрет излучательного перехода в молекуле донора энергии не должен мешать осуществлению безызлучательного переноса энергии по индуктивно-резонансному механизму, если достаточно близко от метастабильной молекулы донора энергии будет находиться молекула акцептора, обладающая

спектром поглощения, перекрывающимся со спектром фосфоресценции донора, и переход, ответственный за этот спектр, разрешен. Этот вывод уже содержится в формуле (7), из которой видно, что отношение вероятности безызлучательного переноса энергии по индуктивно-резонансному механизму к вероятности излучения люминесценции донором энергии не зависит от силы осциллятора перехода в доноре. Таким образом, если добавить в раствор фосфоресцирующего вещества краситель, поглощающий в области излучения фосфоресценции, то при достаточной концентрации красителя (приблизительно такой же, как в тушении флуоресценции посторонними поглощающими веществами) следует ожидать появления тушения и сокращения τ фосфоресценции, вызванного переносом энергии от триплетной молекулы донора энергии к тушителю с возбуждением его на флуоресцентный уровень. Явление будет сопровождаться тривиальной реабсорбцией света фосфоресценции донора акцептором. Экспериментальная проверка указанных следствий была осуществлена Ермолаевым и Свешниковой^{50, 52}.

Безызлучательный перенос с триплетного на синглетный уровень в твердых растворах при 90° К наблюдался по сокращению времени затухания фосфоресценции донора (трифениламина) в присутствии молекул акцептора (хризоидин и др.), поглощающих свет фосфоресценции донора, что свидетельствует о появлении в присутствии акцептора дополнительной вероятности дезактивации триплетной молекулы донора. Схема переноса энергии в этом случае приведена на рис. 15. В работе, доложенной

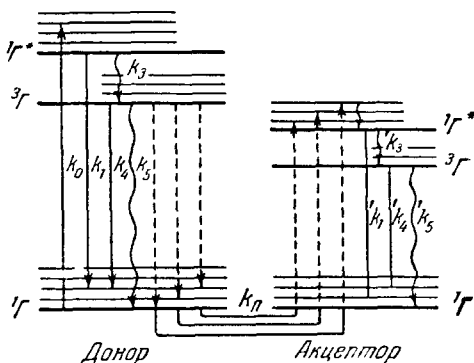


Рис. 15. Схема уровней молекул для безызлучательного переноса энергии с триплетного на синглетный уровень.

Прямые стрелки — излучательные переходы, волнистые — внутримолекулярная безызлучательная деградация и пунктирные — переходы, проводящие безызлучательный перенос энергии от молекулы донора к акцептору. Обозначения уровней и констант аналогичны обозначениям рис. 1

на XI Совещании по люминесценции, Ермолаев и Свешникова⁵² исследовали трипле-синглетный перенос на большом числе различных комбинаций веществ. Было описано также появление сенсibilизованного послесвечения дианиона флуоресцеина, совпадающего по спектру с его флуоресценцией, в присутствии 2-нафтилметилкетона. Квантовый выход сенсibilизованного послесвечения $q_{с.п.}/(q_{0Д}-q_{Д})$ (т. е. отношения числа квантов, излученных акцептором, к числу потушенных квантов фосфоресценции донора) в этом случае равен 20; таким образом, эффект не может быть объяснен реабсорбцией и вторичной флуоресценцией. Зависимость тушения и сокращения $\tau_{фосф}$ от концентрации акцептора, а также расстояния переноса однозначно указывают на индуктивно-резонансный характер взаимодействий, вызывающих этот тип переноса. Было показано также, что этот тип переноса эффективно осуществляется между биологически важными соединениями (триптофан, хлорофилл, феофитин).

В ряде работ^{58, 82} предполагалось использовать энергию, накопленную в органических молекулах, находящихся в триплетном состоянии, для получения эффекта стимулированного излучения. И наконец совсем недавно появились две краткие заметки¹¹⁰, в которых описано экспериментальное наблюдение этого эффекта. Поскольку вопросу использования органических соединений для получения лазерного эффекта уже был посвящен обзор Шпольского²², я в данной статье коснусь этого вопроса очень кратко. Эффект стимулированного излучения был получен авторами¹¹⁰ на стеклообразных растворах ароматических альдегидов и кетонов при 77° К (бензальдегид, ацетофенон, бензофенон), а также на нафталине, заполнение триплетного состояния которого осуществлялось с помощью безызлучательного переноса энергии по триплетным уровням от бензофенона. Однако в этих сообщениях¹¹⁰ вызывает недоумение то, что удалось получить эффект стимулированного излучения на нафталине — молекуле с очень низкой вероятностью излучательного перехода из триплетного состояния в основное ($\tau_{изл. фосф} = 63 \text{ сек}$; см. табл. XI).

§ 3. ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ПО ТРИПЛЕТНЫМ УРОВНЯМ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Впервые на возможность существования «триплетного экситона» в органических кристаллах указал Теренин⁶⁹ в прениях на дискуссии Фарадеевского общества в 1958 г. С помощью этих представлений можно интерпретировать ряд качественных наблюдений, описанных в литературе^{118, 121}. Сидман в 1956 г.¹¹⁸ обнаружил, что в спектре фосфоресценции кристаллов нафталина при 20° К с большой интенсивностью проявляется спектр неизвестной примеси ($\nu_{0,0} = 18000 \text{ см}^{-1}$) и очень слабо спектр фосфоресценции самого нафталина ($\nu_{0,0} = 21000 \text{ см}^{-1}$). Если в нафталин добавить немного 2-хлор- или 2-бромнафталина, то в спектре кристалла появляются их спектры фосфоресценции. Явление можно интерпретировать как перенос энергии с возбуждением триплетного уровня. Канда, Шлонер и Блэкуэлл^{79, 100} нашли резкие различия в спектрах фосфоресценции твердых толуола и ксилола при 4 и 77° К, что, вероятно, обусловлено переносом энергии при 77° К на следы бензальдегида. Следует заметить, однако, что безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения в этих случаях возможен также и по синглетным возбужденным уровням. Жмерли¹²¹ для получения спектра фосфоресценции при переходе с нижнего триплетного уровня в кристаллах нафталина при 20° К использовал явление сенсibilизованной фосфоресценции, добавляя в кристалл небольшие количества бензофенона. Появление в кристалле нафталина с добавками бензофенона при 20° К обычного спектра фосфоресцен-

ции нафталина свидетельствует в пользу того, что перенос энергии в кристаллах нафталина при 20° К происходит по синглетным уровням, так как иначе энергия триплетных молекул нафталина, мигрируя, потушилась бы на примесях. Возможно, однако, что спектр фосфоресценции излучается молекулами нафталина, находящимися в нарушениях кристаллической решетки вблизи внедренной в кристалл молекулы бензофенона. В этом случае появление спектра сенсibilизованной фосфоресценции нафталина не свидетельствует об отсутствии переноса энергии по триплетным уровням между невозмущенными молекулами нафталина.

Экспериментальные факты, полученные в последних работах, принесли новые доказательства существования миграции энергии по триплетным уровням в кристаллах. Недавно в работе⁸³ изучался перенос энергии от кристалла бензофенона с включенными в него молекулами нафталина. Эффективность этого переноса растет при изменении молярной доли нафталина от 10^{-5} до 10^{-3} . Подсчет сферы действия переноса приводит к выводу, что одна молекула нафталина может быть возбуждена 10^3 молекулами донора. Интересно отметить, что спектр сенсibilизованной фосфоресценции нафталина в этих условиях обладает квазилинейчатой структурой по Шпольскому²¹.

Довольно убедительные доказательства в пользу эффективной миграции энергии по триплетным уровням молекул в кристаллах были представлены в работе⁸⁹: исследовались кристаллы октадекагидронафталина чистые и с добавкой 0,5% нафталина. $^1\Gamma^*$ - и $^3\Gamma$ -уровни $C_{10}H_8$ лежат приблизительно на 100 см^{-1} ниже соответствующих уровней $C_{10}D_8$. Кроме того, исследовались аналогичные кристаллы ($C_{10}D_8$ — 0,5% $C_{10}H_8$) с добавками неидентифицированных химических примесей.

Было обнаружено следующее: 1) при 4,2° К осуществляется линейчатая фосфоресценция от $C_{10}H_8$, но не от $C_{10}D_8$, $\nu_{0,0} = 21208,7\text{ см}^{-1}$. 2) Фосфоресценция исчезает, когда температура растет к 77° К. 3) Когда концентрация $C_{10}H_8$ уменьшается или температура увеличивается, появляются точки, где одновременно наблюдается флуоресценция $C_{10}H_8$ и $C_{10}D_8$, но фосфоресценция излучается только от $C_{10}H_8$. В случае кристалла, загрязненного химической примесью, фосфоресценция осуществляется только от примеси как при 4,2° К, так и при 77° К.

Наблюдаемые факты привели авторов⁸⁹ к следующим заключениям:

1. Если в кристалле $C_{10}D_8$ — 0,5% $C_{10}H_8$ (химическая примесь) имеется флуоресценция $C_{10}H_8$, но отсутствует флуоресценция примеси, то концентрация примеси не так высока, чтобы перенос на нее конкурировал с интеркомбинационной конверсией в триплетное состояние в $C_{10}H_8$.

2. Наиболее разумным механизмом для заполнения синглетных и триплетных состояний химической примеси является перенос энергии между молекулами $C_{10}H_8$ при «далеком туннелировании». Перенос энергии резко ускоряется, когда kT приближается к глубине изотопной ловушки ($\sim 100\text{ см}^{-1}$).

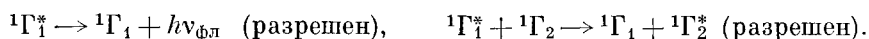
3. Туннелирование при 4,2° К триплетного возбуждения между центрами $C_{10}H_8$ к центрам химической примеси осуществляется в течение времени, короткого по сравнению с $\tau_{\text{фосф}} = 2,6\text{ сек}$, что и приводит к исчезновению в «грязном» кристалле фосфоресценции $C_{10}H_8$ даже при 4,2° К и появлению фосфоресценции примеси. Сохранение в этих условиях флуоресценции $C_{10}H_8$ свидетельствует о том, что этот факт нельзя объяснить миграцией по синглетным уровням. Теоретически вопрос о миграции энергии между молекулами примеси в рамках представлений о виртуальных экситонах был рассмотрен Аграновичем³¹.

Миграция по триплетным уровням может объяснить отсутствие фосфоресценции у многих «чистых» органических кристаллов.

Как нам кажется, большая эффективность безызлучательного переноса энергии по триплетным уровням может быть понята, если учесть тот факт, что в триплет-триплетной миграции идет конкуренция между мультиплетно-запрещенным излучательным переходом в молекуле донора и разрешенным процессом переноса энергии:



а в переносе энергии по синглетным уровням оба процесса (излучения и переноса) разрешены:



Правда, взаимодействие при первом типе переноса круче спадает с расстоянием, чем при втором (см. выше), однако в кристалле это может быть несущественно.

Подтверждением указанной точки зрения служат опыты Гохштрассера²⁵, показавшего, что $\tau_{\text{фосф}}$ трифенилена при 77° К в кристалле неэкспоненциально и приблизительно в 15 раз меньше, чем $\tau_{\text{фосф}}$ в твердых растворах (15 сек). Одновременно отношение выходов фосфоресценции к флуоресценции $q_{\text{фосф}}/q_{\text{фл}}$ кристалла сильно зависит от очистки кристалла и, возможно, от наличия дефектов ($0,05 \leq q_{\text{фосф}}/q_{\text{фл}} \leq 0,8$). Автор показал также, что перенос энергии от интенсивно фосфоресцирующих кристаллов бензофенона к нафталину, трифенилену, хризену, фенантрину, антрацену и пирену происходит одинаково по триплетным уровням. Для последних двух молекул передача энергии может осуществляться по синглетным уровням, так как их флуоресцентные уровни ${}^1\Gamma^*$ расположены ниже ${}^1\Gamma^*$ уровня бензофенона (см. табл. III). Однако и в этом случае не наблюдается флуоресценции примеси, что свидетельствует в пользу наличия переноса энергии только по триплетным уровням. Следует отметить, что с синглет-синглетным переносом энергии от бензофенона конкурирует интеркомбинационная конверсия, вероятность которой в бензофеноне приблизительно в тысячу раз больше вероятности излучения в молекуле бензофенона флуоресценции⁴³.

Теоретически вопрос о триплетном экситоне в применении к спектрам электронного парамагнитного резонанса был недавно рассмотрен в работе Штернлихта и Мак-Коннела¹¹⁹.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Монографии и справочники* 1. С. И. Вавилов, Микроструктура света. Собр. соч., т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1952, стр. 383; статьи там же.
- Сб. «Применение спектроскопии в химии», под ред. В. Веста, гл. VI. Флуоресценция и фосфоресценция. М., ИЛ, 1959, стр. 590.
 - Г. Герцберг, Атомные спектры и строение атомов. М., ИЛ, 1948.
 - М. А. Ельяшев и ч., Атомная и молекулярная спектроскопия. М., Физматгиз, 1962.
 - В. Л. Левшин, Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. М., Гостехиздат, 1951.
 - П. Прингсгейм, Флуоресценция и фосфоресценция. М., ИЛ, 1951.
 - С. Рид, Возбужденные электронные состояния в химии и биологии. М., ИЛ, 1960.
 - А. Н. Теренин, Фотохимия красителей и родственных органических соединений. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947.
 - П. П. Феофилов, Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. М., Физматгиз, 1959.
 - Th. Förster, Fluorescenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen, 1951.
 - R. A. Fridel, M. Orchin, Ultra-Violet Spectra of Aromatic Compounds, N. Y., 1951, фиг. 140.
 - L andolt-B ö r n s t e i n, Tabelle, 1951, Bd. 1, Teil 3, 1951, Abb. 131, стр. 270.

- Обзоры и диссертации* 13. М. Д. Галанин, Резонансный перенос энергии возбуждения в люминесцирующих растворах, Диссертация (ФИАН, 1955); Тр. Физ. ин-та АН СССР **12**, 3 (1960).
14. П. П. Дикун, Фосфоресценция паров органических соединений, Диссертация (ГОИ, 1952).
 15. В. Л. Ермолаев, Сенситивизированная фосфоресценция органических соединений при низких температурах, Диссертация (ГОИ, 1958).
 16. А. В. Карякин, Спектральное изучение реакции фотоокисления органических соединений и роль метастабильных состояний, Диссертация (МГУ, 1958).
 17. А. В. Карякин, Успехи химии **30**, 1050 (1961).
 18. Б. Я. Свешников, Фосфоресценция органических соединений, Диссертация (ФИАН, 1951).
 19. А. Н. Теренин, УФН **44**, 347 (1951).
 20. А. Н. Теренин, В. Л. Ермолаев, УФН **58**, 37 (1956).
 21. Э. В. Шпольский, УФН **77**, 321 (1962).
 22. Э. В. Шпольский, УФН **77**, 553 (1962).
 23. Ed. L. G. Augenstein, Bioenergetics, Rad. Res., Suppl. **2** (1960).
 24. Th. Förster, Disc. Farad. Soc., No. 27, 7 (1959); Zs. Elektrochem. **64**, 157 (1960).
 25. R. M. Hochstrasser, Rev. Mod. Phys. **34**, 531 (1962).
 26. M. Kasha, Chem. Rev. **41**, 401 (1947).
 27. M. Kasha, S. P. McGlynn, Ann. Rev. Phys. Chem. **7**, 403 (1956).
 28. M. Kasha, Rad. Res., Suppl. **2**, 243 (1960).
 29. J. W. Sidman, Chem. Rev. **58**, 689 (1958).
 30. H. Sponer, E. Teller, Rev. Mod. Phys. **13**, 75 (1941).
- Оригинальные работы.* 31. В. М. Агранович, Опт. и спектр. **9**, 113, 798 (1960).
32. С. И. Вавилов, ЖЭТФ **13**, 13 (1943); см. также и др. статьи в соб. соч., т. 2, М., Изд-во АН СССР, 1952.
 33. Т. М. Вембер, А. С. Черкасов, Изв. АН СССР, сер. физ. **24**, 577 (1960).
 34. Т. М. Вембер, ДАН СССР, **147**, 123 (1962).
 35. М. Д. Галанин, Л. В. Левшин, ЖЭТФ **21**, 121 (1951).
 36. М. Д. Галанин, И. М. Франк, ЖЭТФ **21**, 114 (1951).
 37. М. Д. Галанин, ЖЭТФ **28**, 485 (1955).
 38. П. П. Дикун, ЖЭТФ **20**, 193 (1950).
 39. П. П. Дикун, А. А. Петров, Б. Я. Свешников, ЖЭТФ **21**, 150 (1951).
 40. В. Л. Ермолаев, А. Н. Теренин, в сб. «Памяти С. И. Вавилова». М., Изд-во АН СССР, 1952, стр. 137.
 41. В. Л. Ермолаев, ДАН СССР, **102**, 925 (1955).
 42. В. Л. Ермолаев, Изв. АН СССР, **20**, 514 (1956).
 43. В. Л. Ермолаев, Опт. и спектр. **1**, 523 (1956).
 44. В. Л. Ермолаев, А. Н. Теренин, J. chim. phys. et phys.-chim. biol. **55**, 698 (1958).
 45. В. Л. Ермолаев, Опт. и спектр. **6**, 642 (1959).
 46. В. Л. Ермолаев, К. К. Свитащев, Опт. и спектр. **7**, 664 (1959).
 47. В. Л. Ермолаев, ДАН СССР, **139**, 348 (1961).
 48. В. Л. Ермолаев, Опт. и спектр. **11**, 52 (1961).
 49. В. Л. Ермолаев, Опт. и спектр. **13**, 90 (1962).
 50. В. Л. Ермолаев, Е. Б. Свешникова, Изв. АН СССР, сер. физ. **26**, 29 (1962).
 51. В. Л. Ермолаев, Доклад на XI Совещании по люминесценции, (Минск, сентябрь 1962). Тезисы докладов, М., Изд-во АН СССР, стр. 25.
 52. В. Л. Ермолаев, Е. Б. Свешникова, Доклад на XI Совещании по люминесценции (Минск, сентябрь 1962). Тезисы докладов, М., Изд-во АН СССР, стр. 26.
 53. В. В. Зелинский, В. П. Колобков, В. А. Боргман, И. А. Жмырева, Изв. АН СССР, сер. физ. **24**, 601 (1960); Е. Н. Викторова, И. А. Жмырева, В. П. Колобков, А. А. Саганенко, Опт. и спектр. **9**, 349 (1960).
 54. П. П. Кудряшов, Б. Я. Свешников, Опт. и спектр. **8**, 651 (1960).
 55. В. Л. Левшин, Л. А. Винокуров, Phys. Zs. Sowjetunion **10**, 10 (1936).
 56. Г. А. Мокеева, Б. Я. Свешников, Опт. и спектр. **9**, 601 (1960).
 57. В. А. Пилипович, Б. Я. Свешников, Опт. и спектр. **4**, 116 (1958).
 58. С. Г. Раутман, И. И. Собельман, Опт. и спектр. **10**, 134 (1961).
 59. Б. Я. Свешников, ДАН СССР **58**, 49 (1947).
 60. Б. Я. Свешников, ЖЭТФ **18**, 878 (1948).
 61. Б. Я. Свешников, ДАН СССР **105**, 1208 (1955).
 62. Б. Я. Свешников, В. Л. Ермолаев, ДАН СССР **71**, 647 (1950).
 63. Б. Я. Свешников, В. И. Широков, Опт. и спектр. **12**, 576 (1962).
 64. П. А. Тепляков, Опт. и спектр. **2**, 269 (1957).
 65. А. Н. Теренин, Acta phys. chim. URSS **18**, 240 (1943); ЖФХ **18**, 1 (1944).
 66. А. Н. Теренин, Фотохимия хлорофилла и фотосинтез. VI Баховские чтения. М., Изд-во АН СССР, 1951.

67. А. Н. Теренин, В. Л. Ермолаев, ДАН СССР, **85**, 547 (1952).
68. А. Н. Теренин, В. Л. Ермолаев, Trans. Farad. Soc. **52**, 1042 (1956).
69. А. Н. Теренин, Disc. Farad. Soc., No. 27, 97 (1959).
70. А. Н. Теренин, В. Л. Ермолаев, Изв. АН СССР, сер. физ. **26**, 21 (1962).
71. Н. А. Толстой, П. П. Феофилов, УФН **41**, 44 (1950).
72. П. П. Феофилов, ДАН СССР **44**, 159 (1944).
73. П. П. Феофилов, Б. Я. Свешников, ЖЭТФ **10**, 1372 (1940).
74. А. С. Черкасов, Т. М. Вембер, Опт. и спектр. **6**, 503 (1959).
75. А. А. Шишловский, С. И. Вавилов, Phys. Zs. Sowjetunion, **5**, 379 (1934).
76. А. Н. Adelman, G. Oster, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 3977 (1956).
77. L. Arnold, G. Kistiakowsky, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 1713 (1932).
78. R. Bauer, A. Baczynski, M. Czajkowski, Bull. Acad. Polon. sci., Ser. sci. math. astr. et phys. **6**, 653 (1958).
79. L. A. Blackwell, Y. Kanda, H. Sponer, J. Chem. Phys. **32**, 1465 (1960).
80. E. J. Bowen, Disc. Farad. Soc., No. 14, 143 (1953).
81. E. J. Bowen, D. W. Tanner, Trans. Farad. Soc. **51**, 475 (1955).
82. E. G. Brock, P. Czavinszky, E. Hormats, H. C. Nedderman, D. Stirpe, F. Unterleitner, J. Chem. Phys. **35**, 759 (1961).
83. J.-P. Cadas, C. Courpron, R. Lochet, A. Rousset, Compt. rend. **254**, 2490 (1962).
84. E. C. lar, Spectrochim. Acta **4**, 116 (1950).
85. D. P. Craig, I. G. Ross, J. Chem. Soc. (L.), 1589 (1954).
86. D. L. Dexter, J. Chem. Phys. **21**, 836 (1953).
87. E. Döller, Th. Förster, Zs. Phys. Chem. (N. F.) **31**, 274 (1962).
88. M. A. El-Bayoumi, M. Kasha, J. Chem. Phys. **34**, 2181 (1961).
89. M. A. El-Sayed, M. T. Wauk, G. W. Robinson, Molec. Phys. **5**, 205 (1962).
90. J. B. Farmer, C. L. Gardner, C. A. McDowell, J. Chem. Phys. **34**, 1058 (1961).
91. J. Ferguson, H. Tinson, J. Chem. Soc. (L.), 3083 (1952).
92. Th. Förster, Ann. d. Phys. **2**, 55 (1948).
93. Th. Förster, Zs. Elektrochem. **53**, 93 (1949).
94. Th. Förster, Zs. Naturforsch. **4a**, 321 (1949).
95. Th. Förster, K. Kasper, Zs. Elektrochem. **59**, 976 (1955).
96. J. Frank, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **44**, 941 (1958).
97. E. H. Gilmore, G. E. Gibson, D. S. McClure, J. Chem. Phys. **20**, 829 (1952); **23**, 399 (1955).
98. C. A. Hutchison, B. W. Mangum, J. Chem. Phys. **32**, 1261 (1960); M. S. DeGroot, J. H. Van der Waals, Molec. Phys. **4**, 189 (1961).
99. A. Jablonski, Zs. Phys. **94**, 38 (1935).
100. Y. Kanda, H. Sponer, J. Chem. Phys. **28**, 798 (1958).
101. M. Kasha, Disc. Farad. Soc., No. 9, 14 (1950).
102. S. Kato, J. Inst. Politech. Osaka City Univ. **4c**, 155 (1953).
103. E. Laffite, Ann. de phys. **10**, 71 (1955).
104. G. N. Lewis, D. Lipkin, T. T. Magel, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 3005 (1941).
105. G. N. Lewis, M. Kasha, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 2100 (1944).
106. N. Mataga, Sh. Tsuno, Bull. Chem. Soc. Japan **30**, 368 (1957); N. Mataga, там же **31**, 459, 487 (1958).
107. D. S. McClure, J. Chem. Phys. **19**, 670 (1951).
108. H. L. McMurphy, J. Chem. Phys. **9**, 241 (1941).
109. E. G. McRae, M. Kasha, J. Chem. Phys. **28**, 721 (1958).
110. D. J. Morantz, B. G. White, A. J. C. Wright, Phys. Rev. Letts. **8**, 23 (1962); Proc. Chem. Soc. (L.), 26 (1962); J. Chem. Phys. **37**, 2041 (1962).
111. G. Oster, A. H. Adelman, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 913 (1956).
112. F. Perrin, Compt. rend. **178**, 4978 (1924).
113. F. Perrin, Ann. de phys. **17**, 283 (1932).
114. G. Porter, M. W. Windsor, J. Chem. Phys. **21**, 2088 (1953); Disc. Farad. Soc., No. 17, 178 (1954).
115. G. Porter, F. J. Wright, Trans. Farad. Soc. **51**, 1205 (1955).
116. G. W. Robinson, J. Mol. Spectr. **6**, 58 (1961).
117. G. O. Schenck, E. Koch, Zs. Elektrochem. **64**, 170 (1960).
118. J. W. Sidman, J. Chem. Phys. **25**, 229 (1956).
119. H. Sternlicht, H. McConnell, J. Chem. Phys. **35**, 1793 (1961).
120. E. Wigner, Nachrichten von Gesellschaft der Wissenschaft zu Göttingen, Jahre 1927, Math.-Phys. Klasse, 1928, Heft 4, crp. 375.
121. A. Zmerli, J. chim. phys. et phys.-chim. biol. **56**, 405 (1959).